

# La Chimie Générale pour les Gee-Gees



# LA CHIMIE GÉNÉRALE POUR LES GEE-GEES

KEVIN ROY, MAHDI ZEGHAL, JESSICA THOMAS, AND KATHY-SARAH  
FOCSANEANU

GENEVIÈVE O'KEEFE, BRANDI WEST, NATHAN BINIAM, DEREK  
FRASER-HALBERG, LEANNE TREPANIER, AND DEBBIE PINOS



*La Chimie Générale pour les Gee-Gees by Kevin Roy, Mahdi Zeghal, Jessica Thomas, and Kathy-Sarah Focsaneanu is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International License, except where otherwise noted.*

# CONTENTS

Rencontrer les Auteurs	ix
Remerciements	xiv

## Chapitre 1

1.1 – La mole	3
1.2 – Détermination des formules chimiques	16
1.3 – Stœchiométrie des réactions	41
1.4 – Stœchiométrie des solutions	52
1.5 – Réactions redox	75

## Chapitre 2

2.1 – Forces intermoléculaires	93
2.2 – Les gaz et le tableau périodique	111
2.3 – La mesure des variables des gaz	113
2.4 – Lois des gaz	129
2.5 – Mélanges gazeux et pressions partielles	150
2.6 – Théorie cinétique moléculaire (comportements des gaz idéaux)	160
2.7 – Diffusion et effusion	168
2.8 – Comportements des gaz réels/non-idéaux	177

## Chapitre 3

3.1 – Introduction à la thermochimie	189
3.2 – Types d'énergie	196
3.4 – Enthalpie	204
3.5 – Calorimétrie	211
3.3 – Première loi de la thermodynamique	236
3.6 – Loi de Hess	242

## Chapitre 4

4.1 – Introduction à l'équilibre chimique	263
4.2 – La constante d'équilibre et le quotient de réaction	274
4.3 – Résolution des problèmes d'équilibre	294
4.4 – Le principe de Le Châtelier	323

## Chapitre 5

5.1 – Définitions acide-base et paires acide-base conjuguées	343
5.2 – Autoionisation de l'eau & pH/pOH	355
5.3 – Forces des acides/bases	370
5.5 – Hydrolyse des solutions de sel	405
5.6 – Acides et bases de Lewis	420
5.4 – Acides polyprotiques	434

## Chapitre 6

6.1 – Effet de l'ion	445
6.2 – Solutions tampons	453

6.3 – Réactions et titrages acide-base	467
6.4 – Équilibres des composés ioniques légèrement solubles	491

## Chapitre 7

7.1 - Introduction aux Taux de Réaction	523
7.2 - Mesurer & Exprimer les Taux de Réaction	530
7.3 - Lois sur les Taux	539
7.4 - Cinétique des Réactions : Résumé	575
7.5 - Théorie des Collisions	582
7.6 - Théorie de L'état de Transition	592
7.7 - Mécanismes de Réaction	595
7.8 - Catalyse	603

## Chapitre 8

8.1 - La nature de la lumière	617
8.2 - Atomic Spectra	633
8.3 - Dualité onde-particule de la matière et de l'énergie	645
8.4 - Mécanique Quantique	652
8.5 - Configuration des Électrons dans les Atomes et Caractéristiques	662
8.6 - Propriétés atomiques générales	682
8.7 - Tendances périodiques et variation des propriétés	687

## Chapitre 9

9.1 - Propriétés atomiques des liaisons chimiques	705
9.2 - Les Liaisons Ioniques	708

9.3 - Les liaisons covalentes	714
9.4 - Représenter des molécules et des ions avec des structures de Lewis	726
9.5 - VESPR	754

## Fin de Chapitre

Questions	781
Solution	791

## Annexe

Annexe A   Le tableau périodique des éléments	813
Annexe B   Propriétés des éléments	814
Annexe C   Concepts mathématiques essentiels	822
Annexe D   Unités et facteurs de conversion	830
Annexe E   Formules et constantes physiques fondamentales	837
Annexe F   Propriétés de l'eau	842
Annexe G   Enthalpies standard de formation pour certaines substances	851
Annexe H   Constantes d'ionisation des acides faibles	874
Annexe I   Constantes d'ionisation des bases faibles	884
Annexe J   Constantes de formation pour les ions complexes	890
Annexe K   Règles de solubilité pour les composés ioniques communs dans l'eau	893
Annexe L   Produits de solubilité des sels communs	894
Annexe M   Glossaire	902
Annexe N   Attribution	943
Annexe O   Modifications suggérées	1003



# RENCONTRER LES AUTEURS

---

## Kevin Roy

Kevin Roy a obtenu son baccalauréat en sciences à l'Université d'Ottawa en 2019 et termine actuellement son doctorat en médecine à l'École de médecine de l'Université d'Ottawa. En 2018, Kevin travaillait sur un projet de recherche qui évaluait les effets d'une ressource pédagogique ouverte dans une classe de chimie de premier cycle. Pendant cette période, il a été initié au mouvement des manuels scolaires ouverts. Kevin a appris comment une équipe dirigée par un professeur de l'Université de Toronto a recruté des étudiants pour adapter un manuel scolaire ouvert pour une classe de premier cycle. Après avoir assisté à cette présentation, Kevin a eu l'idée de créer une adaptation d'un manuel scolaire ouvert pour une grande classe de premier cycle de la faculté des sciences : un projet pour les étudiants, par les étudiants. Il espère que ce projet servira d'exemple pour montrer comment les étudiants de premier cycle peuvent défendre et même créer des ressources d'éducation ouverte dans leur établissement universitaire.



## Mahdi Zeghal

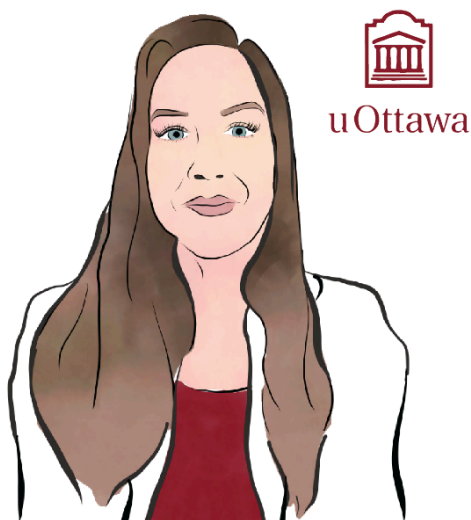
Mahdi est actuellement étudiant en médecine à l'Université d'Ottawa. Originaire d'Ottawa, il a fait ses études secondaires dans la capitale nationale et ses études post-secondaires de premier cycle en sciences biomédicales à l'Université d'Ottawa. Mahdi a participé à de nombreuses occasions d'éduquer les autres pendant de nombreuses années, et ce qui n'était autrefois qu'une partie commune de ses activités parascolaires est maintenant devenu sa passion. Il continue à rechercher activement des initiatives et des possibilités d'éducation, notamment en faisant la promotion de la médecine auprès

des étudiants intéressés, en plaidant pour une amélioration de l'enseignement médical et en enseignant aux autres comment s'engager avec des apprenants en médecine dans des contextes de grands et petits groupes. Il espère sincèrement que cette ressource ouverte, qui est un projet et une initiative incroyables couvrant de

nombreux mois de dur labeur, servira à aider les étudiants à exceller dans le CHM 1701/1711 et peut-être même à apprécier l'étude de la chimie.

### Jessica Thomas

Jessica est actuellement étudiante en génie chimique à l'Université d'Ottawa. Tout au long de sa carrière universitaire, Jessica s'est retrouvée à faire du tutorat, à enseigner à des pairs et, maintenant, à créer un contenu unique pour faire progresser l'éducation des nouveaux étudiants en chimie. Jessica espère que cette ressource ouverte permettra aux étudiants d'avoir un meilleur accès au matériel de cours au-delà des limites d'un manuel de chimie générale lourd et coûteux. Elle espère que le lecteur appréciera cet ouvrage, malgré les problèmes frustrants qu'il peut contenir !



### Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu

Kathy-Sarah Focsaneanu (connue sous le nom de “Dr. Fox” par ses étudiants) a obtenu son baccalauréat et son doctorat en chimie à l'Université d'Ottawa. Elle a travaillé dans le groupe de recherche Scaiano, spécialisé en photochimie – l'étude de l'interaction de la matière et de la lumière. Pendant son doctorat, elle a également travaillé comme assistante à l'enseignement dans plusieurs cours et est tombée amoureuse de l'enseignement. Après avoir terminé son doctorat, Dr. Fox a eu la chance de rejoindre la faculté des sciences en tant que conférencière en sciences, axée sur l'enseignement.

Aujourd'hui, elle se concentre sur l'intégration de nouvelles technologies et techniques d'enseignement dans les classes de chimie et sur la réalisation de petits projets de recherche dans le domaine de l'enseignement de la chimie.

### Geneviève O’Keefe

Geneviève O’Keefe est étudiante de premier cycle à l’Université d’Ottawa, à la Faculté des sciences, et poursuit un H.B.Sc. en sciences biopharmaceutiques avec une spécialisation en chimie médicinale. Geneviève est passionnée par la recherche et l’enseignement de la chimie au premier cycle et souhaite contribuer à élargir l’accès à cette science au sein de la population étudiante. Son implication dans ce projet a été motivée par son expérience personnelle en tant qu’étudiante en sciences de premier cycle en ce qui concerne l’achat de matériel didactique coûteux. Elle espère que cette ressource s’avérera utile et précieuse pour la population étudiante de l’Université d’Ottawa en particulier. Après avoir obtenu son diplôme en 2021, elle a l’intention de poursuivre un doctorat en chimie organique à l’Université d’Alberta.



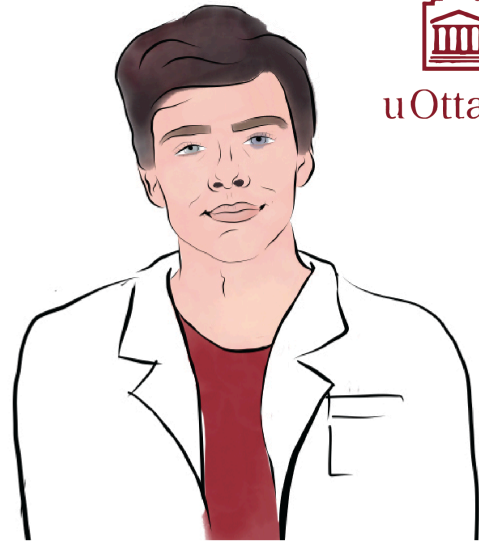
### Dr. Brandi West

Brandi West a reçu son baccalauréat (avec Honors) en chimie de l’Université de Trent en 2006. Au cours de son projet de spécialisation, elle a développé un intérêt pour la chimie physique, ce qui l’a amenée à obtenir une maîtrise en sciences de l’Université Queen’s en 2009. Elle a ensuite rejoint le service de spectrométrie de masse de l’Université d’Ottawa, où elle a obtenu son doctorat en 2014. Ses recherches ont porté sur la thermodynamique et la cinétique des réactions en phase gazeuse. Sa passion pour la physico-chimie et la spectrométrie de masse l’a amenée à occuper un poste de PDF à l’Université d’Auckland, en Nouvelle-Zélande (2015), où elle a étudié les propriétés

thermodynamiques des aérogels à l’aide de l’imagerie MALDI. À son retour au Canada, Dr. West a réintégré le centre de spectrométrie de masse avant d’accepter son poste actuel de professeur à temps partiel à l’Université d’Ottawa en 2018. Mme West a eu l’occasion d’enseigner une série de cours de chimie physique et analytique, ainsi que de chimie générale. Pendant son temps libre, Mme West s’adonne à divers passe-temps, de la couture et à l’écoute de la dernière émission de science-fiction, ainsi que par les réunions familiales et amicales pour jouer à un nouveau jeu de société.

### **Derek Fraser-Halberg**

Derek est actuellement étudiant en deuxième année de biochimie à l'Université d'Ottawa. Derek trouve que l'extension des connaissances qu'il a acquises au cours de ses années d'études en biochimie est non seulement agréable pour lui, mais aussi utile aux autres. Sa capacité unique à expliquer facilement et de manière simple des sujets difficiles à comprendre lui a donné l'occasion d'aider les étudiants de différentes manières : en aidant ses camarades de classe dans les cours qu'ils suivent, en plaidant pour de meilleures normes éducatives pour les moins fortunés et en créant des ressources pour mieux répondre aux besoins des étudiants. Ce manuel ouvert est le prolongement de la passion de Derek pour aider et créer un meilleur environnement d'apprentissage pour les étudiants et les enseignants. Derek cherche activement des moyens de s'engager et d'aider les gens grâce aux connaissances qu'il a acquises tout au long de ses années d'études. Il croit sincèrement que ses efforts pour aider les autres, que ce soit les étudiants du CHM 1301/1311 ou toute personne intéressée par l'apprentissage, serviront le bien commun et feront progresser la société dans son ensemble.



### **Nathan Biniam**

Nathan Biniam est actuellement étudiant en deuxième année à l'Université d'Ottawa, inscrit au programme de sciences biomédicales. Nathan aime aider les membres de sa communauté et s'intéresse vivement aux neurosciences et à la technologie. En tant que membre actif de sa communauté, Nathan a participé à plusieurs occasions d'aider les autres. Au cours des dernières années, il a pris part à de nombreuses initiatives et opportunités éducatives, qu'il s'agisse de diriger des clubs scolaires ou de donner des cours particuliers aux personnes qui rencontrent des difficultés dans le domaine des sciences. Parmi les nombreuses initiatives éducatives auxquelles

il participe, le manuel ouvert a été un excellent complément à sa passion pour l'éducation des autres. En tant qu'étudiant qui a terminé le cours, Nathan pense que le manuel sera une excellente ressource pour aider les étudiants à la fois à transcender le CHM 1701/1711 et à développer une appréciation générale de la chimie.

### Leanne Trepanier

Leanne est actuellement inscrite en tant qu'étudiante de premier cycle au programme en sciences infirmières à l'Université d'Ottawa. Comme elle est d'avis que la chimie peut être impliquée dans la vie de tous les jours, même en dehors d'une majeure en sciences, elle a été ravie de collaborer à ce projet. Leanne est ravie de partager cette ressource pédagogique ouverte avec ceux qui suivent des cours de chimie générale à l'Université d'Ottawa pour les aider à reconnaître les liens évidents entre la chimie et le monde qui les entoure. En tant qu'étudiante de premier cycle universitaire, elle est également consciente du coût du matériel d'apprentissage qui est normalement nécessaire pour les cours. Ayant cette ressource gratuite et accessible en ligne, elle espère qu'elle permettra à tous les étudiants d'acquérir une compréhension approfondie de la chimie générale, sans aucune discrimination économique.



uOttawa

### Debby Pinos

Debby est une étudiante de premier cycle en biochimie avec une mineure en informatique à l'Université d'Ottawa. Ayant développé une passion pour l'apprentissage et la recherche, Debby aime aider ses amis et ses pairs en organisant des groupes d'étude et des séances de tutorat. Travailler sur le manuel ouvert lui a donné l'occasion de faire partie de ce mouvement pour soutenir l'éducation d'autres étudiants. Debby pense que l'éducation n'a pas de prix, et elle se sent privilégiée de faire partie de ce projet. Elle espère que les étudiants de CHM 1701/1711 profiteront de cette ressource gratuite et progresseront dans leurs études.



uOttawa



# REMERCIEMENTS

---

Chers étudiant-e-s,

L'université coûte cher. En tant que diplômé de la Faculté des Sciences et ancien étudiant inscrit au cours Principes de Chimie Générale, je parle d'expérience quand je dis qu'avec les frais de scolarité, les manuels, les outils d'apprentissage en ligne et plus encore, le coût d'une éducation universitaire s'additionne très rapidement!

J'espère que le manuel de Chimie Générale pour les Gee-Gees pourra contribuer à réduire le stress financier auquel vous faites face en tant qu'étudiant-e postsecondaire à l'Université d'Ottawa, grâce à son utilisation gratuite en tant que ressource éducative ouverte. J'espère que ce manuel ne fera pas qu'éveiller votre intérêt pour la chimie et vous aidera à réussir le cours, mais qu'il vous montrera également l'impact positif que les ressources éducatives ouvertes peuvent avoir sur une communauté. Les ressources éducatives ouvertes ne sont pas liées par les licences de droit d'auteur traditionnelles, mais par une licence Creative Commons. La licence Creative Commons repose sur la croyance que lorsque nous partageons, tout le monde gagne. Ce manuel est destiné aux étudiant-e-s, par les étudiant-e-s, et a vu le jour parce que les étudiant-e-s se sont réunis pour se soutenir mutuellement. J'espère que ce manuel pourra vous servir d'exemple et vous montrer qu'en tant qu'étudiant-e-s, notre voix est puissante lorsque nous nous unissons pour promouvoir le changement.

Il y a beaucoup de personnes que je dois remercier pour leur rôle dans la réalisation de ce projet. Tout d'abord, merci à vous, Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, pour toutes vos contributions à ce projet. Merci d'avoir écouté les étudiant-e-s, d'avoir cru en eux-elles et d'avoir toujours cherché à vous améliorer en tant qu'éducatrice pour vos étudiant-e-s. Merci au Dr. Alison Flynn et au Dr. Mélanie Brunet pour avoir aidé à façonner la vision initiale du projet. Merci à Mahdi Zeghal et Jessica Thomas d'avoir pris cette vision et d'avoir créé le cadre pour la concrétiser. Merci au Dr Alain St-Amant d'avoir soutenu ce projet de toutes les manières possibles, même avec tous les rôles que vous jouez et qui vous tirent dans toutes les directions. Merci à Geneviève O'Keefe, Nathan Biniam, Derek Fraser-Halberg, Dr. Brandi West, Leanne Trepanier et Debbie Pinos pour toutes vos contributions exceptionnelles qui ont rendu ce projet possible. Enfin, et ce n'est certainement pas le moins important, merci au fonds Thinking Ahead Giving Back Chartwell, à l'Association des Étudiant-e-s en Sciences, à la Faculté des Sciences et au Cabinet du Vice-Recteur Associé aux Affaires Étudiantes pour avoir investi dans les étudiant-e-s et financé l'adaptation de ce manuel ouvert.

J'espère sincèrement que vous apprécierez le manuel... autant qu'un manuel puisse être apprécié!

Bon apprentissage,

Kevin Roy



uOttawa





# CHAPITRE 1



# 1.1 – LA MOLE

---

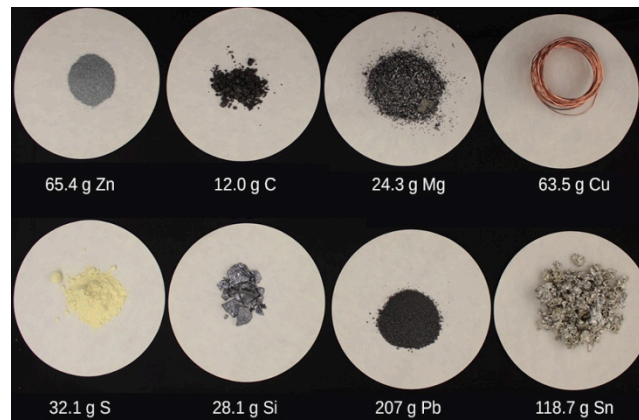
## La mole

L'identité d'une substance est définie non seulement par les types d'atomes ou d'ions qu'elle contient, mais aussi par la quantité de chaque type d'atome ou d'ion. Par exemple, l'eau,  $\text{H}_2\text{O}$ , et le peroxyde d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se ressemblent en ce sens que leurs molécules respectives sont composées d'atomes d'hydrogène et d'oxygène. Cependant, comme une molécule de peroxyde d'hydrogène contient deux atomes d'oxygène, contrairement à la molécule d'eau qui n'en a qu'un, les deux substances présentent des propriétés très différentes. Aujourd'hui, nous possédons des instruments sophistiqués qui permettent de mesurer directement ces caractéristiques microscopiques déterminantes ; cependant, les mêmes caractéristiques ont été à l'origine dérivées de la mesure de propriétés macroscopiques (les masses et les volumes des quantités de matière en vrac) à l'aide d'outils relativement simples (balances et verrerie volumétrique). Cette approche expérimentale a nécessité l'introduction d'une nouvelle unité pour la quantité de substances, la *mole*, qui reste indispensable dans la chimie moderne.

La mole est une unité de quantité similaire aux unités familières comme la paire, la douzaine, le brut, etc. Elle fournit une mesure spécifique du *nombre d'atomes* ou de molécules dans un échantillon global de matière. Une **mole** est définie comme la quantité de substance contenant le même nombre d'entités discrètes (telles que des atomes, des molécules et des ions) que le nombre d'atomes dans un échantillon de  $^{12}\text{C}$  pur pesant exactement 12 g. Pour illustrer davantage cette idée, 1 paire = 2 choses, 1 douzaine = 12 choses et 1 mole =  $6,022 \times 10^{23}$  choses. Une connotation latine du mot "mole" est "grande masse" ou "volume", ce qui est cohérent avec son utilisation comme nom pour cette unité. La mole établit un lien entre une propriété macroscopique facilement mesurable, la masse volumique, et une propriété fondamentale extrêmement importante, le nombre d'atomes, de molécules, etc.

Le nombre d'entités composant une mole a été déterminé expérimentalement comme étant  $6,02214179 \times 10^{23}$ , une constante fondamentale appelée **nombre d'Avogadro ( $N_A$ )** ou constante d'Avogadro en l'honneur du scientifique italien Amedeo Avogadro. Cette constante est correctement rapportée avec une unité explicite de "par mole," une version arrondie étant  $6,022 \times 10^{23}/\text{mol}$ .

Conformément à sa définition en tant qu'unité de quantité, une mole de tout élément contient le même nombre d'atomes qu'une mole de tout autre élément. Les masses d'une mole de différents éléments sont cependant différentes, car les masses des différents atomes sont radicalement différentes. La **masse molaire** d'un élément (ou d'un composé) est la masse en grammes d'une mole de cette substance, une propriété exprimée en unités de grammes par mole (g/mol) (voir figure 1.1.1).



**Figure 1.1.1** Chaque échantillon contient  $6,022 \times 10^{23}$  atomes – 1,00 mole d’atomes. De gauche à droite (rangée du haut) : 65,4 g de zinc, 12,0 g de carbone, 24,3 g de magnésium et 63,5 g de cuivre. De gauche à droite (rangée du bas) : 32,1 g de soufre, 28,1 g de silicium, 207 g de plomb et 118,7 g d’étain. (crédit : modification du travail de Mark Ott)

Comme les définitions de la mole et de l’unité de masse atomique sont basées sur la même substance de référence, le  $^{12}\text{C}$ , la masse molaire de toute substance est numériquement équivalente à son poids atomique ou à sa formule en unités de masse atomique, ou amu. Selon la définition de l’amu, un seul atome de  $^{12}\text{C}$  pèse 12 amu (sa masse atomique est de 12 amu). Selon la définition de la mole, 12 g de  $^{12}\text{C}$  contient 1 mole d’atomes de  $^{12}\text{C}$  (sa masse molaire est de 12 g/mol). Cette relation est valable pour tous les éléments puisque leur masse atomique est mesurée par rapport à celle de la substance de référence de l’amu, le  $^{12}\text{C}$ . Suivant ce principe, la masse molaire d’un composé en grammes est également numériquement équivalente à sa masse de formule en amu (figure 1.1.2).



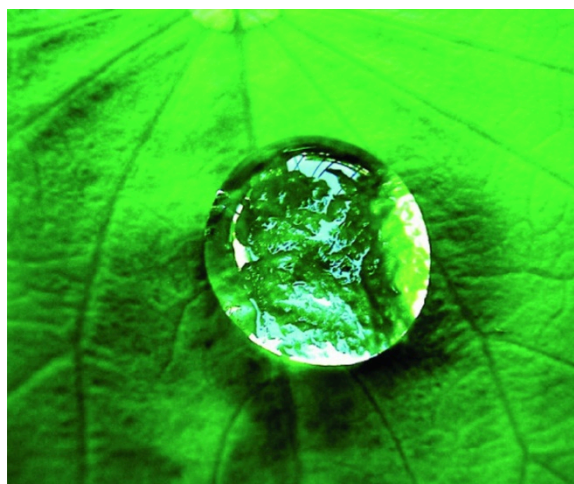
**Figure 1.1.2** Chaque échantillon contient  $6,02 \times 10^{23}$  molécules ou unités de formule – 1,00 mole du composé ou de l’élément. Dans le sens des aiguilles d’une montre, à partir du coin supérieur gauche : 130,2 g de  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$  (1-octanol, masse de formule 130,2 amu), 454,4 g de  $\text{HgI}_2$  (iodure de mercure (II), masse de

formule 454,4 amu), 32,0 g de CH<sub>3</sub>OH (méthanol, masse de formule 32,0 amu) et 256,5 g de S<sub>8</sub> (soufre, masse de formule 256,5 amu). (crédit : Sahar Atwa)

**Tableau 1.1.1** Propriétés quantitatives des éléments sélectionnés

<b>Propriétés quantitatives des éléments sélectionnés</b>				
<b>Élément</b>	<b>Masse atomique (amu)</b>	<b>atome moyenne</b>	<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>Atomes/mole</b>
C	12,01		12,01	$6,022 \times 10^{23}$
H	1,008		1,008	$6,022 \times 10^{23}$
O	16,00		16,00	$6,022 \times 10^{23}$
Na	22,99		22,99	$6,022 \times 10^{23}$
Cl	35,45		33,45	$6,022 \times 10^{23}$

Si la masse atomique et la masse molaire sont numériquement équivalentes, il faut garder à l'esprit qu'elles sont très différentes en termes d'échelle, comme le montre la grande différence de magnitude de leurs unités respectives (amu contre g). Pour apprécier l'énormité de la mole, considérez une petite goutte d'eau pesant environ 0,03 g (voir figure 1.1.3). Bien que cela ne représente qu'une infime fraction d'une mole d'eau (~18 g), elle contient plus de molécules d'eau qu'on ne peut l'imaginer. Si les molécules étaient réparties de manière égale entre les sept milliards de personnes sur Terre, chaque personne recevrait plus de 100 milliards de molécules.



**Figure 1.1.3.** Le nombre de molécules dans une seule goutte d'eau est environ 100 milliards de fois supérieur au nombre de personnes sur terre. (crédit : “tanakawho“/Wikimedia commons)

Les relations entre la masse de la formule, la mole et le nombre d'Avogadro peuvent être appliquées pour calculer diverses quantités qui décrivent la composition des substances et des composés. Par exemple, si nous connaissons la masse et la composition chimique d'une substance, nous pouvons déterminer le nombre de moles et calculer le nombre d'atomes ou de molécules dans l'échantillon. De même, si nous connaissons le nombre de moles d'une substance, nous pouvons en déduire le nombre d'atomes ou de molécules et calculer la masse de la substance.

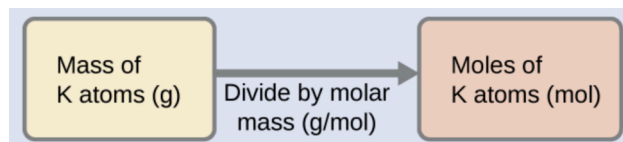
### Exemple 1.1.1 – Déterminer le nombre de moles à partir des grammes d'un élément

Selon les directives nutritionnelles du ministère américain de l'agriculture, les besoins quotidiens moyens en potassium alimentaire sont estimés à 4,7 g. Quel est le besoin moyen quotidiens estimé en potassium en moles ?

#### Solution

La masse de K est fournie, et la quantité correspondante de K en moles est demandée. En se référant au tableau périodique, la masse atomique de K est de 39,10 amu, et donc sa masse molaire est de 39,10 g/mol. La masse donnée de K (4,7 g) est un peu plus d'un dixième de la masse molaire (39,10 g), de sorte qu'une estimation “approximative” raisonnable du nombre de moles serait légèrement supérieure à 0,1 mole.

La quantité molaire d'une substance peut être calculée en divisant sa masse (g) par sa masse molaire (g/mol) :



La méthode factorielle soutient cette approche mathématique puisque l'unité (et non la dimension, car la même variable est exprimée selon une méthode différente mais exprimant essentiellement les mêmes données) “g” s'annule et la réponse comporte des unités de “mol” :

$$4,7 \text{ g K} \left( \frac{\text{mol K}}{39,10 \text{ g}} \right) = 0,12 \text{ mol K}$$

La quantité calculée (0,12 mol K) est conforme à nos attentes approximatives puisqu'elle est un peu plus grande que 0,1 mol.

### Vérifiez votre apprentissage 1.1.1 – Déterminer le nombre de moles à partir des grammes d'un élément

Le béryllium est un métal léger utilisé pour fabriquer des fenêtres transparentes pour les

rayons X des instruments d'imagerie médicale. Combien de moles de Be y a-t-il dans une fenêtre à feuille mince pesant 3,24 g ?

**Réponse**

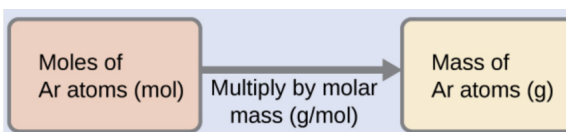
0,360 mol

**Exemple 1.1.2 – Déterminer les grammes à partir de moles pour un élément**

Un litre d'air contient  $9,2 \times 10^{-4}$  mol d'argon. Quelle est la masse de Ar dans un litre d'air ?

**Solution**

La quantité molaire de Ar est fournie et doit être utilisée pour calculer la masse correspondante en grammes. Comme la quantité de Ar est inférieure à 1 mole, la masse sera inférieure à la masse d'une mole de Ar, soit environ 40 g. La quantité molaire en question est approximativement un millièème ( $\sim 10^{-3}$ ) d'une mole, et la masse correspondante devrait donc être approximativement un millièème de la masse molaire ( $\sim 0,04$  g) :



Dans ce cas, la logique dicte (et la méthode des facteurs d'étiquetage l'appuie) de multiplier la quantité fournie (mol) par la masse molaire (g/mol) :

$$9,2 \times 10^{-4} \text{ mol Ar} \left( \frac{39,95 \text{ g}}{\text{mol Ar}} \right) = 0,037 \text{ Ar}$$

Le résultat est en accord avec nos attentes, autour de 0,04 g Ar.

**Vérifiez votre apprentissage 1.1.2 – Déterminer les grammes à partir de moles pour un élément**

Quelle est la masse de 2 561 moles d'or ?

**Réponse**

504,4 g

**Exemple 1.1.3 – Calcul du nombre d'atomes à partir de la masse pour un élément**

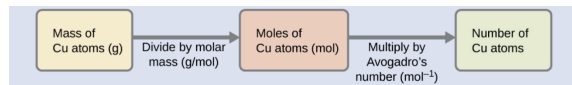
Le cuivre est couramment utilisé pour fabriquer des fils électriques (figure 1.1.4.). Combien d'atomes de cuivre y a-t-il dans 5,00 g de fil de cuivre ?



**Figure 1.1.4.** Le fil de cuivre est composé de nombreux, nombreux atomes de Cu. (crédit : Emilian Robert Vicol)

### Solution

Le nombre d'atomes de Cu dans le fil peut être dérivé de sa masse par un calcul en deux étapes : d'abord le calcul de la quantité molaire de Cu, puis l'utilisation du nombre d'Avogadro ( $N_A$ ) pour convertir cette quantité molaire en nombre d'atomes de Cu :



Étant donné que la masse de l'échantillon fourni (5,00 g) est un peu inférieure à un dixième de la masse d'une mole de Cu (~64 g), une estimation raisonnable du nombre d'atomes dans l'échantillon serait de l'ordre d'un dixième de  $N_A$ , soit environ 1022 atomes de Cu. La réalisation du calcul en deux étapes donne des résultats :

$$5,00 \text{ g Cu} \cdot \left( \frac{\text{mol Cu}}{63,55 \text{ g}} \right) \cdot \left( \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ atoms}}{\text{mol}} \right) = 4,74 \times 10^{22} \text{ atomes de cuivre}$$

La méthode factorielle d'étiquetage donne l'annulation souhaitée des unités, et le résultat calculé est de l'ordre de  $10^{22}$  comme prévu.

### Vérifiez votre apprentissage 1.1.3 – Calcul du nombre d'atomes à partir de la masse pour un élément

Un prospecteur qui cherche de l'or dans une rivière recueille 15,00 g d'or pur. Combien y a-t-il d'atomes d'Au dans cette quantité d'or ?

#### Réponse

$$4,586 \times 10^{22} \text{ atomes d'Au}$$

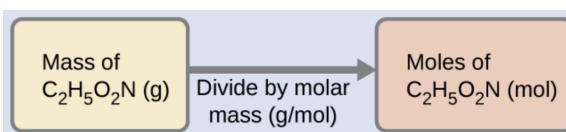


**Exemple 1.1.4 – Déterminer les moles à partir des grammes pour un composé**

Notre corps synthétise des protéines à partir d'acides aminés. L'un de ces acides aminés est la glycine, dont la formule moléculaire est  $C_2H_5O_2N$ . Combien de moles de molécules de glycine sont contenues dans 28,35 g de glycine ?

**Solution**

Nous pouvons déduire le nombre de moles d'un composé à partir de sa masse en suivant la même procédure que celle utilisée pour un élément :



La masse molaire de la glycine est nécessaire pour ce calcul, et elle est calculée de la même manière que sa masse moléculaire. Une mole de glycine,  $C_2H_5O_2N$ , contient 2 moles de carbone, 5 moles d'hydrogène, 2 moles d'oxygène et 1 mole d'azote :

Élément	Quantité (mol élément / mol composé)	Masse molaire (g / mol élément)	Sous- total (g / mol de composé)
C	2	x 12,01	= 24,02
H	5	x 1,008	= 5,040
O	2	x 16,00	= 32,00
N	1	x 14,01	= 14,01
		<b>Masse moléculaire (g / mol de composé)</b>	<b>75,07</b>

La masse de glycine fournie (~28 g) est un peu plus d'un tiers de la masse molaire (~75 g/mol),

on s'attendrait donc à ce que le résultat calculé soit un peu plus d'un tiers de mole ( $\sim 0,33$  mol). En divisant la masse du composé par sa masse molaire, on obtient le résultat :

$$28,35 \text{ g glycine} \cdot \left( \frac{\text{mol glycine}}{75,07 \text{ g}} \right) = 0,378 \text{ mol glycine}$$

Ce résultat est conforme à notre estimation approximative.

### Vérifiez votre apprentissage 1.1.4 – Déterminer les moles à partir des grammes pour un composé

Combien de moles de saccharose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , se trouvent dans un échantillon de 25 g de saccharose ?

**Réponse**

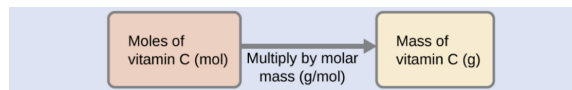
0,073 mol

### Exemple 1.1.5 – Déterminer les grammes à partir des moles pour un composé

La vitamine C est un composé covalent dont la formule moléculaire est  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . L'apport alimentaire quotidien recommandé en vitamine C pour les enfants âgés de 4 à 8 ans est de  $1,42 \times 10^{-4}$  mol. Quelle est la masse de cet apport en grammes ?

**Solution**

Comme pour les éléments, la masse d'un composé peut être dérivée de sa quantité molaire comme indiqué :



La masse molaire de ce composé est calculée à 176,124 g/mol. Le nombre de moles donné est une très petite fraction de mole ( $\sim 10^{-4}$  ou un dix millième) ; par conséquent, on s'attendrait à ce que la masse correspondante soit environ un dix millième de la masse molaire ( $\sim 0,02$  g). En effectuant le calcul, nous obtenons :

$$1,42 \times 10^{-4} \text{ mol vitamine C} \cdot \left( \frac{176,124 \text{ g}}{\text{mol vitamine C}} \right) = 0,0250 \text{ g vitamine C}$$

Cela correspond au résultat escompté.

### Vérifiez votre apprentissage 1.1.5 – Déterminer les grammes à partir des moles pour un composé

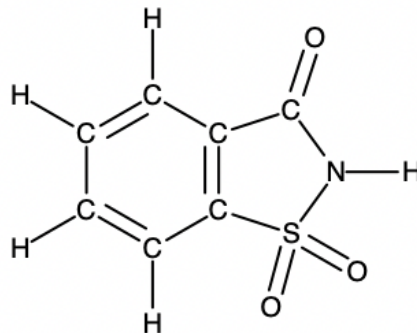
Quelle est la masse de 0,443 mole d'hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$  ?

**Réponse**

14,2 g

### Exemple 1.1.6 – Déterminer le nombre d'atomes et de molécules à partir de la masse d'un composé

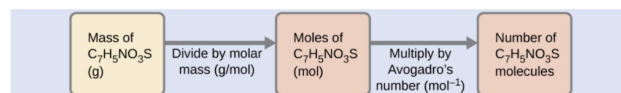
Un sachet d'édulcorant artificiel contient 40,0 mg de saccharine ( $C_7H_5NO_3S$ ), dont la structure est la suivante



Étant donné que la saccharine a une masse molaire de 183,18 g/mol, combien de molécules de saccharine y a-t-il dans un échantillon de 40,0 mg (0,0400 g) de saccharine ? Combien d'atomes de carbone se trouvent dans le même échantillon ?

### Solution

Le nombre de molécules dans une masse donnée d'un composé est calculé en dérivant d'abord le nombre de moles, puis en le multipliant par le nombre d'Avogadro :



Utilisation de la masse et de la masse molaire fournies pour les rendements en saccharine :

$$0,0400 \text{ g } C_7H_5NO_3S \cdot \left( \frac{1 \text{ mol } C_7H_5NO_3S}{183,18 \text{ g } C_7H_5NO_3S} \right) \cdot \left( \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ } C_7H_5NO_3S \text{ molécules}}{1 \text{ mol } C_7H_5NO_3S} \right) = 1,31 \times 10^{23} \text{ molécules de } C_7H_5NO_3S$$

La formule du composé montre que chaque molécule contient sept atomes de carbone, et donc le nombre d'atomes de C dans l'échantillon fourni :

$$1,31 \times 10^{23} \text{ } C_7H_5NO_3S \text{ molécules} \cdot \left( \frac{7 \text{ C atomes}}{1 \text{ } C_7H_5NO_3S \text{ molécule}} \right) = 9,20 \times 10^{21} \text{ atomes}$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.1.6 – Déterminer le nombre d'atomes et de molécules à partir de la masse d'un composé

Combien de molécules de  $C_4H_{10}$  sont contenues dans 9,213 g de ce composé ? Combien d'atomes d'hydrogène ?

### Réponse

$$9,545 \times 10^{22} \text{ molécules } C_4H_{10}; 9,545 \times 10^{23} \text{ atomes H}$$

### Composition en pourcentage

La composition élémentaire d'un composé définit son identité chimique, et les formules chimiques sont la façon la plus succincte de représenter cette composition élémentaire. Lorsque la formule d'un composé est inconnue, la mesure de la masse de chacun de ses éléments constitutifs est souvent la première étape du processus de détermination expérimentale de la formule. Les résultats de ces mesures permettent de calculer la **composition en pourcentage du composé**, définie comme le pourcentage en masse de chaque élément du composé. Prenons par exemple un composé gazeux composé uniquement de carbone et d'hydrogène. La composition en pourcentage de ce composé pourrait être représentée comme suit :

$$\% H = \frac{\text{masse } H}{\text{masse composé}} \times 100\%$$

$$\% C = \frac{\text{mass } C}{\text{masse composé}} \times 100\%$$

Si l'analyse d'un échantillon de 10,0 g de ce gaz montrait qu'il contient 2,5 g de H et 7,5 g de C, la composition en pourcentage serait calculée comme étant de 25 % de H et 75 % de C :

$$\% H = \frac{2,5 \text{ g } H}{10,0 \text{ g composé}} \times 100\% = 25\%$$

$$\% C = \frac{7,5 \text{ g } C}{10,0 \text{ g composé}} \times 100\% = 75\%$$

Un composé chimique est la combinaison de deux ou plusieurs éléments. Si vous étudiez un composé chimique, vous voudrez peut-être trouver le pourcentage de composition d'un certain élément dans ce composé chimique. L'équation pour la composition en pourcentage est la suivante :

$$\% \text{ composition} = \frac{\text{Masse de l'élément}}{\text{Masse moléculaire}} \times 100$$

Si vous voulez connaître le pourcentage de composition des éléments d'un composé, suivez ces étapes :

#### Les étapes de la résolution :

1. Trouvez la masse molaire de tous les éléments du composé en grammes par mole.
2. Trouvez la masse moléculaire de l'ensemble du composé.
3. Divisez la masse molaire du composant par la masse moléculaire totale.
4. Vous avez maintenant un nombre entre 0 et 1, multipliez-le par 100 pour obtenir le pourcentage de composition !

#### Conseils pour résoudre les problèmes :

1. Les composés s'additionneront toujours à 100%, donc dans un composé binaire, vous pouvez

trouver le pourcentage du premier élément, puis soustraire de 100% pour déterminer le pourcentage du second élément.

2. Si vous utilisez une calculatrice, vous pouvez stocker la masse molaire globale dans une variable telle que "A". Cela accélérera les calculs et réduira les erreurs typographiques.

Ces étapes sont décrites dans la figure ci-dessous.

### Étapes à suivre pour déterminer la composition en pourcentage (avec exemple)

$\text{PCl}_5$  Pentachlorure de phosphore

1. Trouver la masse molaire de tous les éléments du composé

$$P = 30,974 \text{ g}$$

$$\text{Cl} = 5 (35,453 \text{ g}) = 177,265 \text{ g}$$

2. Trouvez la masse moléculaire :

$$\text{PCl}_5 = 30,974 \text{ g} + 177,265 \text{ g} = 208,239 \text{ g}$$

3. Divisez chaque masse molaire par la masse moléculaire et multipliez par 100 :

$$P = \frac{30,974 \text{ g}}{208,239 \text{ g}} \times 100 = 14,87\%$$

$$C = \frac{177,265 \text{ g}}{208,239 \text{ g}} \times 100 = 85,13\%$$

Par conséquent, le pentachlorure de phosphore contient 14,87 % de P et 85,13 % de Cl en masse.

### Exemple 1.1.7 – Étapes à suivre pour déterminer la composition en pourcentage

Trouvez la composition en pourcentage de l'acide chlorhydrique (HCl).

#### Solution

Trouvez d'abord la masse molaire de l'hydrogène.  $H = 1,00794 \text{ g}$ . Trouvez maintenant la masse moléculaire de HCl :  $1,00794 \text{ g} + 35,4527 \text{ g} = 36,46064 \text{ g}$ . Suivez les étapes 3 et 4 :  $(1,00794 \text{ g}/36,46064 \text{ g}) \times 100 = 2,76 \%$ . Maintenant, il suffit de soustraire pour trouver le pourcentage en masse de chlore dans le composé :  $100 \% - 2,76 \% = 97,24 \%$ . Par conséquent, HCl est constitué de 2,76 % d'hydrogène et de 97,24 % de chlore en masse.

### Questions

#### ★ Questions

1. Comparez 1 mole de  $\text{H}_2$ , 1 mole de  $\text{O}_2$  et 1 mole de  $\text{F}_2$ . Quelle est la molécule qui a le plus grand nombre de molécules ? Expliquez pourquoi.
2. Lequel contient la plus grande masse d'oxygène : 0,75 mole d'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 0,60 mole d'acide formique ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) ou 1,0 mole d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ? Expliquez pourquoi.
3. En quoi la masse moléculaire et la masse molaire d'un composé sont-elles similaires et en quoi sont-elles différentes ?
4. Calculez la masse molaire (en g/mol) de chacun des éléments suivants :

- a. L'halothane anesthésique,  $C_2HBrClF_3$
- b. L'herbicide paraquat,  $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$
- c. Caféine,  $C_8H_{10}N_4O_2$
- d. Urée,  $CO(NH_2)_2$
- e. Un savon typique,  $C_{17}H_{35}CO_2Na$

5. Déterminez le nombre de moles du composé et le nombre de moles (en mol) de chaque type d'atome dans chacun des cas suivants :

- a. 25,0 g de propylène,  $C_3H_6$
- b.  $3,06 \times 10^{-3}$  g de l'acide aminé glycine,  $C_2H_5NO_2$
- c. 25 lb de l'herbicide Treflan,  $C_{13}H_{16}N_2O_4F$  (1 lb = 454 g)
- d. 0,125 kg de l'insecticide Paris Green,  $Cu_4(AsO_3)_2(CH_3CO_2)_2$
- e. 325 mg d'aspirine,  $C_6H_4(CO_2H)(CO_2CH_3)$

6. Déterminez la masse (en grammes) de chacun des éléments suivants :

- a. 0,0146 mol KOH
- b. 10,2 mol d'éthane,  $C_2H_6$
- c.  $1,6 \times 10^{-3}$  mol  $Na_2SO_4$
- d.  $6,854 \times 10^3$  mol de glucose,  $C_6H_{12}O_6$
- e. 2,86 mol  $Co(NH_3)_6Cl_3$

### ★★ Questions

7. Une portion de 55 grammes d'une céréale donnée fournit 270 mg de sodium, soit 11 % de l'apport quotidien recommandé. Combien de moles et d'atomes de sodium sont présents dans l'apport journalier recommandé ?

8. Une certaine céréale croquante aux noix contient 11,0 grammes de sucre (saccharose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) par portion de 60,0 grammes. Combien de portions de cette céréale faut-il consommer pour obtenir 0,0278 mole de sucre ?

9. Lequel des éléments suivants représente le plus petit nombre de molécules ?

- a. 20,0 g de  $H_2O$  (18,02 g/mol)
- b. 77,0 g de  $CH_4$  (16,06 g/mol)
- c. 68,0 g de  $CaH_2$  (42,09 g/mol)
- d. 100,0 g de  $N_2O$  (44,02 g/mol)
- e. 84,0 g de HF (20,01 g/mol)

### Réponses

1. Comme il y a 1 mole de chaque, ils ont tous le même nombre de molécules.
2. Acide formique. Sa formule comporte deux fois plus d'atomes d'oxygène que les deux autres composés (un chacun). Par conséquent, 0,60 mole d'acide formique équivaldrait à 1,20 mole d'un composé contenant un seul atome d'oxygène.

3. Les deux masses ont la même valeur numérique, mais les unités sont différentes : la masse moléculaire est la masse d'une molécule tandis que la masse molaire est la masse de  $6,022 \times 10^{23}$  molécules.

4. (a) 197,382 g/mole ; (b) 257,163 g/mole ; (c) 194,193 g/mole ; (d) 60,056 g/mole ; (e) 306,464 g/mole

5. (a) 0,594 mol  $C_3H_6$ , 1,78 mol C, 3,56 mol H ; (b)  $4,08 \times 10^{-5}$  mol  $C_2H_5NO_2$ ,  $8,15 \times 10^{-5}$  mol C,  $2,04 \times 10^{-4}$  mol H,  $4,08 \times 10^{-5}$  mol N,  $8,15 \times 10^{-5}$  mol O ; (c) 40,06 mol  $C_{13}H_{16}N_2O_4F$ , 520,79 mol C, 640,98 mol H, 80,12 mol N, 160,24 mol O, 40,06 mol F ; (d) 0,81 mol  $Cu_4(AsO_3)_2(CH_3CO_2)_2$ , 0,81 mol Cu, 0,40 mol As, 2,02 mol O, 0,81 mol C, 1,21 mol H ; (e)  $1,80 \times 10^{-3}$  mol  $C_6H_4(CO_2H)(CO_2CH_3)$ , 0,016 mol C, 0,014 H,  $7,22 \times 10^{-3}$  mol O

6. (a) 0,819 g ; (b) 307 g ; (c) 0,23 g ; (d)  $1,235 \times 10^6$  g (1235 kg) ; (e) 765 g

7. 0,107 mol Na,  $6,43 \times 10^{22}$  atomes Na

8. 0,865 portion, soit environ 1 portion.

9. 20,0 g  $H_2O$  représente le plus petit nombre de molécules puisqu'il a le plus petit nombre de moles.

## 1.2 – DÉTERMINATION DES FORMULES CHIMIQUES

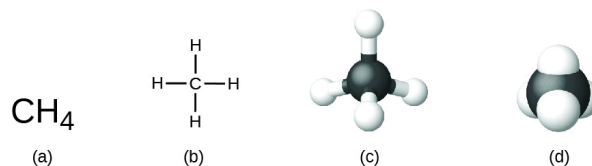
---

*Maintenant que vous avez acquis une bonne compréhension 1) des bases de la liaison chimique dans les composés ioniques et covalents et 2) du concept de la mole et de sa relation avec les masses et les masses molaires, nous pouvons maintenant intégrer ces connaissances dans cette section. Ici, nous commençons notre discussion sur l'expression et la compréhension des formules chimiques des composés et l'utilisation de ces formules pour écrire des équations chimiques équilibrées.*

### Formules chimiques

Une **formule moléculaire** est une représentation d'une molécule qui utilise des symboles chimiques pour indiquer les types d'atomes, suivis d'indices pour montrer le nombre d'atomes de chaque type dans la molécule. (Un indice n'est utilisé que lorsque plus d'un atome d'un type donné est présent). Les formules moléculaires sont également utilisées comme abréviations pour les noms des composés.

La **formule structurale** d'un composé donne les mêmes informations que sa formule moléculaire (les types et le nombre d'atomes dans la molécule) mais montre également comment les atomes sont reliés dans la molécule. La formule structurale du méthane contient les symboles d'un atome C et de quatre atomes H, indiquant le nombre d'atomes dans la molécule (figure 1.2.1). L'utilisation de lignes dans les formules structurales représente les liaisons covalentes qui maintiennent les atomes ensemble (par le partage des électrons entre les atomes). Nous discuterons des liaisons chimiques et verrons plus tard comment prédire l'arrangement des atomes dans une molécule. Pour l'instant, sachez simplement que les lignes sont une indication de la façon dont les atomes sont reliés dans une molécule. Un modèle en forme de boule et de bâton montre l'arrangement géométrique des atomes avec des tailles atomiques non à l'échelle, et un modèle de remplissage de l'espace montre les tailles relatives des atomes.

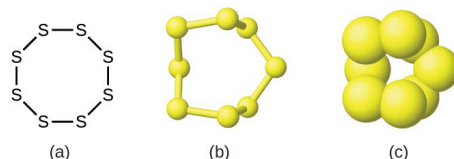


**Figure 1.2.1** Une molécule de méthane peut être représentée par (a) une formule moléculaire, (b) une formule structurale, (c) un modèle de type “balle et bâton” et (d) un modèle de remplissage de l'espace. Les atomes de carbone et d'hydrogène sont représentés par des sphères noires et blanches, respectivement.

Bien que de nombreux éléments soient constitués d'atomes individuels discrets (par exemple le carbone et les gaz nobles comme l'hélium, le néon et l'argon), certains existent à l'état naturel sous forme de molécules

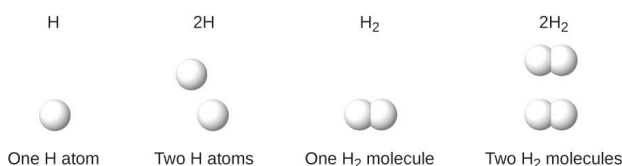


composées de deux ou plusieurs atomes de l'élément liés chimiquement entre eux. Par exemple, la plupart des échantillons des éléments hydrogène, oxygène et azote sont composés de molécules qui contiennent deux atomes chacune (appelées molécules diatomiques) et ont donc les formules moléculaires  $H_2$ ,  $O_2$  et  $N_2$ , respectivement. En d'autres termes, dans leur état standard naturel, l'oxygène et l'azote existent sous forme de molécules diatomiques et très rarement sous forme d'atomes uniques d'oxygène ou d'azote dans leur état standard naturel. Les autres éléments que l'on trouve couramment sous forme de molécules diatomiques sont le fluor ( $F_2$ ), le chlore ( $Cl_2$ ), le brome ( $Br_2$ ) et l'iode ( $I_2$ ). La forme la plus courante de l'élément soufre est composée de molécules qui comportent huit atomes de soufre ; sa formule moléculaire est  $S_8$  (figure 1.2.2).



**Figure 1.2.2** Une molécule de soufre est composée de huit atomes de soufre et s'écrit donc  $S_8$ . Elle peut être représentée par (a) une formule structurale, (b) un modèle de type "balle et bâton" et (c) un modèle de remplissage de l'espace. Les atomes de soufre sont représentés par des sphères jaunes.

Il est extrêmement important de noter, à mesure que vous progressez en chimie, qu'un indice suivant un symbole et un nombre devant un symbole ne représentent pas la même chose. Par exemple,  $H_2$  et  $2H$  représentent des espèces nettement différentes.  $H_2$  est une formule moléculaire ; il représente une molécule diatomique d'hydrogène, constituée de deux atomes de l'élément qui sont liés par covalence. L'expression  $2H$ , en revanche, indique deux atomes d'hydrogène séparés qui ne sont pas combinés en tant qu'unité. L'expression  $2H_2$  représente deux molécules d'hydrogène diatomique (figure 1.2.3).

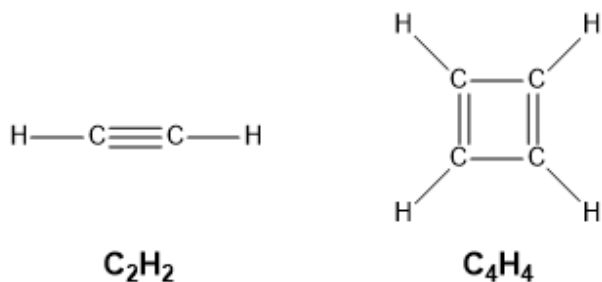


**Figure 1.2.3** Les symboles  $H$ ,  $2H$ ,  $H_2$  et  $2H_2$  représentent des entités très différentes.

Il est important de noter que la **formule empirique** n'est pas la même que la formule moléculaire (dont il a été question au début de cette section) ; dans une formule moléculaire, les indices indiquent le *nombre réel d'atomes* de chaque élément dans une molécule du composé alors que la formule empirique ne donne que le *rapport en nombre entier le plus simple des atomes/ions* dans le composé.

Les formules empiriques sont souvent une première étape dans la détermination d'une formule moléculaire. L'exemple suivant met en évidence la différence entre les formules empiriques et les formules moléculaires. Une molécule, en revanche, est constituée d'atomes liés par covalence pour former une seule unité discrète. Si nous prenons une molécule d'éthyne,  $C_2H_2$ , et multiplions sa formule par 2 pour obtenir  $C_4H_4$ ,

nous n'obtenons plus d'éthyne mais du cyclobutadiène,  $C_4H_4$ , qui a une structure différente et des propriétés différentes :



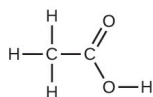
Comme nous le verrons plus en détail dans le dernier chapitre sur la liaison moléculaire, les composés ioniques forment des structures réticulaires qui ont toujours un nombre entier multiple d'unités de formule répétées. Tant que nous ajoutons des multiples en nombre entier d'unités de formule du même composé ionique, nous pourrions hypothétiquement avoir une structure de réseau infiniment grande. Par conséquent, par souci de simplicité, nous utilisons la formule empirique pour décrire le rapport d'ions le plus simple. Le sel de table est désigné sous le nom de  $NaCl$  car dans toute structure réticulaire de taille quelconque, que vous ayez  $10 Na^+$  et  $10 Cl^-$  ou  $1000 Na^+$  et  $1000 Cl^-$ , il doit toujours y avoir un cation sodium ( $Na^+$ ) pour chaque anion chlorure ( $Cl^-$ ). Même si l'on écrit  $Na_{10}Cl_{10}$ , il sera toujours simplifié en  $NaCl$ , et l'identité du composé reste la même.

En résumé, les formules empiriques vous donnent le rapport des différents éléments dans une molécule et les formules moléculaires vous donnent le nombre réel d'atomes dans la molécule.

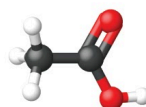
Prenons un autre exemple : la formule moléculaire de l'acide acétique, le composant qui donne au vinaigre son goût piquant, est le  $C_2H_4O_2$ . Cette formule indique qu'une molécule d'acide acétique (figure 1.2.4) contient deux atomes de carbone, quatre atomes d'hydrogène et deux atomes d'oxygène. Le rapport des atomes est de 2:4:2. La division par le plus petit dénominateur commun (2) donne le rapport d'atomes le plus simple, en nombre entier, 1:2:1. La formule empirique est donc  $CH_2O$  (mais souvenez-vous : cette formule ne désigne pas la structure réelle de la molécule –  $CH_2O$  correspond au formaldéhyde, qui est utilisé pour la conservation des spécimens biologiques et même des corps de personnes décédées !) Notez qu'une formule moléculaire est toujours un multiple entier d'une formule empirique.



(a)



(b)



(c)

**Figure 1.2.4.** (a) Le vinaigre contient de l'acide acétique,  $C_2H_4O_2$ , qui a une formule empirique de  $CH_2O$ . Il peut être représenté par (b) une formule structurale et (c) un modèle en forme de boule et de bâton.  
(crédit a : modification du travail par "HomeSpot HQ"/Flickr)

### Détermination des formules empiriques

L'approche la plus courante pour déterminer la formule chimique d'un composé consiste à mesurer d'abord les masses de ses éléments constitutifs. Cependant, nous devons garder à l'esprit que les formules chimiques représentent le *nombre* relatif, et non la masse, des atomes de la substance. Par conséquent, toute donnée expérimentale impliquant la masse doit être utilisée pour calculer le nombre correspondant d'atomes dans le composé. Pour ce faire, nous pouvons utiliser les masses molaires pour convertir la masse de chaque élément en un certain nombre de moles. Nous considérons ensuite les moles de chaque élément les unes par rapport aux autres, en convertissant ces nombres en un rapport de nombres entiers qui peut être utilisé pour dériver la formule empirique de la substance.

Prenons un échantillon d'un composé dont on a déterminé qu'il contient 1,17 g de C et 0,287 g de H. Les nombres d'atomes correspondants (en moles) sont :

$$1,17 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12,01 \text{ g C}} = 0,142 \text{ mol C}$$

$$0,287 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1,008 \text{ g H}} = 0,284 \text{ mol H}$$

Ainsi, nous pouvons représenter avec précision ce composé par la formule  $C_{0,142}H_{0,284}$ . Bien entendu, selon la convention acceptée, les formules contiennent des indices entiers, ce qui peut être obtenu en divisant chaque indice par l'indice le plus petit :

(Rappelons que les indices de "1" ne sont pas écrits mais plutôt sous-entendus si aucun autre chiffre n'est présent).

$$\frac{C_{0,142}H_{0,284}}{0,142} \text{ ou } CH_2$$

La formule empirique de ce composé est donc  $CH_2$ . Il peut s'agir ou non de la *formule moléculaire* du composé également ; cependant, nous aurions besoin d'informations supplémentaires pour faire cette détermination (comme nous le verrons plus loin dans cette section).

Prenons un autre exemple : un échantillon d'un composé contenant 5,31 g de Cl et 8,40 g de O. En suivant la même approche, on obtient une formule empirique provisoire de :

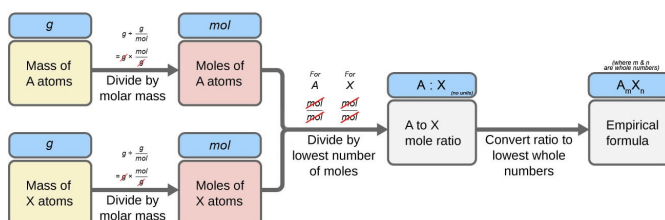
$$Cl_{0,150}O_{0,525} = \frac{Cl_{0,150}O_{0,525}}{0,150} = ClO_{3,5}$$

Dans ce cas, la division par le plus petit indice nous laisse encore un indice décimal dans la formule empirique. Pour le convertir en un nombre entier, nous devons multiplier chacun des indices par deux, en conservant le même rapport atomique et en obtenant  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  comme formule empirique finale.

En résumé, les formules empiriques sont dérivées des masses d'éléments mesurées expérimentalement par :

1. Déterminer le nombre de moles de chaque élément à partir de sa masse
2. Diviser la quantité molaire de chaque élément par la plus petite quantité molaire pour obtenir les indices d'une formule empirique provisoire
3. Multiplication de tous les coefficients par un nombre entier, si nécessaire, afin d'obtenir le plus petit rapport en nombre entier des indices

La figure 1.2.5 présente cette procédure sous forme de diagramme de flux pour une substance contenant les éléments A et X.



**Figure 1.2.5.** La formule empirique d'un composé peut être dérivée des masses de tous les éléments de l'échantillon.

### Exemple 1.2.1 – Déterminer la formule empirique d'un composé à partir de la masse de ses éléments

Un échantillon de l'hématite, un minéral noir (figure 1.2.6), un oxyde de fer présent dans de nombreux minerais de fer, contient 34,97 g de fer et 15,03 g d'oxygène. Quelle est la formule empirique de hematite ?



**Figure 1.2.6** L'hématite est un oxyde de fer qui est utilisé en bijouterie. (crédit : Mauro Cateb)

**Solution**

Pour ce problème, on nous donne la masse en grammes de chaque élément. Commencez par trouver les moles de chacun:

$$34,97 \text{ g Fe} \cdot \left( \frac{\text{mol Fe}}{55,85 \text{ g}} \right) = 0,6261 \text{ mol Fe}$$

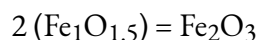
$$15,03 \text{ g O} \cdot \left( \frac{\text{mol O}}{16,00 \text{ g}} \right) = 0,9394 \text{ mol O}$$

Ensuite, on obtient le rapport molaire fer/oxygène en le divisant par le nombre de moles le moins élevé :

$$\frac{0,6261}{0,6261} = 1,000 \text{ mol Fe}$$

$$\frac{0,9394}{0,6261} = 1,500 \text{ mol O}$$

Le rapport est de 1,000 mol de fer pour 1,500 mol d'oxygène ( $\text{Fe}_1\text{O}_{1,5}$ ). Enfin, multipliez le rapport par deux pour obtenir le plus petit indice de nombre entier possible tout en conservant le rapport fer/oxygène correct :



La formule empirique est  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### Vérifiez votre apprentissage 1.2.1 – Déterminer la formule empirique d'un composé à partir de la masse de ses éléments

Quelle est la formule empirique d'un composé si un échantillon contient 0,130 g d'azote et 0,370 g d'oxygène ?

**Réponse :**



### Déterminer les formules empiriques à partir de la composition en pourcentage

Pour ce qui est de l'élaboration de formules empiriques, il faut considérer les cas où la composition en pourcentage d'un composé est disponible plutôt que les masses absolues des éléments constitutifs du composé. Dans de tels cas, le pourcentage de composition peut être utilisé pour calculer les masses des éléments présents dans n'importe quelle masse de composé; ces masses peuvent ensuite être utilisées pour dériver la formule empirique de la manière habituelle.

### Exemple 1.2.2 – Détermination d'une formule empirique à partir de la composition en pourcentage

La fermentation bactérienne du grain pour produire de l'éthanol forme un gaz dont la composition en pourcentage est de 27,29 % C et 72,71% O (figure 1.2.7). Quelle est la formule empirique de ce gaz?



**Figure 1.2.7.** Un oxyde de carbone est éliminé de ces cuves de fermentation par les gros tuyaux en cuivre situés au sommet. (crédit : “Dual Freq“/Wikimedia Commons)

### Solution

Comme l'échelle des pourcentages est de 100, il est plus pratique de calculer la masse des éléments présents dans un échantillon de 100 g. Le calcul est “plus pratique” car, selon la définition de la composition en pourcentage, la masse d'un élément donné en grammes est numériquement équivalente au pourcentage de masse de l'élément. Cette équivalence numérique résulte de la définition de l'unité “pourcentage”, dont le nom est dérivé de l'expression latine “*pour centum*” qui signifie “par cent”. Compte tenu de cette définition, les pourcentages massiques fournis peuvent être plus facilement exprimés sous forme de fractions :

$$27,29\% = \frac{27,29 \text{ g C}}{100 \text{ g composé}}$$

$$72,71\% = \frac{72,71 \text{ g O}}{100 \text{ g composé}}$$

Les quantités molaires de carbone et d'hydrogène dans un échantillon de 100 g sont calculées en divisant la masse de chaque élément par sa masse molaire :

$$27,29 \text{ g C} \cdot \left( \frac{\text{mol C}}{12,01 \text{ g}} \right) = 2,272 \text{ mol C}$$

$$72,71 \text{ g O} \cdot \left( \frac{\text{mol O}}{16,00 \text{ g}} \right) = 4,544 \text{ mol O}$$

Les coefficients de la formule empirique provisoire sont obtenus en divisant chaque quantité molaire par la plus petite des deux :

$$\frac{2,272 \text{ mol C}}{2,272} = 1$$

$$\frac{4,544 \text{ mol O}}{2,272} = 2$$

Comme le rapport résultant est d'un atome de carbone pour deux atomes d'oxygène, la formule empirique est  $\text{CO}_2$ .

### Vérifiez votre apprentissage 1.2.2 – Détermination d'une formule empirique à partir de la composition en pourcentage

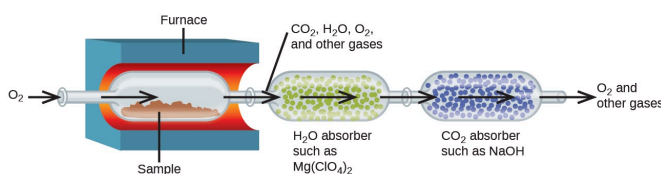
Quelle est la formule empirique d'un composé contenant 40,0 % de C, 6,71 % de H et 53,28 % de O ?

**Réponse :**



### Dérivation de formules empiriques à partir de l'analyse de la combustion

La composition élémentaire des hydrocarbures (composés organiques constitués entièrement d'atomes de carbone et d'hydrogène) et des composés apparentés contenant C, H et d'autres éléments peut être déterminée par l'**analyse de la combustion**. Dans l'analyse par combustion, un échantillon pesé du composé est chauffé à haute température sous un courant d'oxygène gazeux ( $\text{O}_2$ ), ce qui entraîne sa combustion complète pour donner des produits gazeux d'identité connue. La combustion complète des hydrocarbures, par exemple, donnera du dioxyde de carbone et de l'eau comme seuls produits. Les produits de combustion gazeux sont balayés par des dispositifs de collecte séparés et pré-pesés contenant des composés qui absorbent sélectivement chaque produit (figure 1.2.8). L'augmentation de masse de chaque dispositif correspond à la masse du produit absorbé et peut être utilisée dans un calcul stœchiométrique approprié pour dériver la masse de l'élément concerné.



**Figure 1.2.8** Ce schéma illustre les composantes de base d'un appareil d'analyse de combustion pour déterminer la teneur en carbone et en hydrogène d'un échantillon.

### Problèmes d'analyse de la combustion – Hypothèse sous-jacente

Vous rencontrerez fréquemment des problèmes d'analyse de la combustion lorsque vous vous entraînez à déterminer des formules empiriques (et plus tard moléculaires) à partir de données obtenues sur la collecte de produits de combustion. Pour tous les problèmes d'analyse de la combustion que vous rencontrerez, gardez toujours à l'esprit l'hypothèse sous-jacente suivante : *la réaction de combustion est complète*. En d'autres termes, supposez qu'il n'y a pas d'autres produits secondaires produits dans la réaction de combustion ; seuls les composés du produit mentionnés dans le problème sont formés. Par conséquent, pour les hydrocarbures et les composés contenant C, H et O, cela signifie que seuls du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau sont produits. Pour les autres composés contenant d'autres éléments tels que le S et le N, vous pouvez vous attendre à voir d'autres composés se former également, notamment le SO<sub>2</sub> et le NO<sub>2</sub> ; ceux-ci seront mentionnés dans la question pour vous aider à déterminer l'identité du composé inconnu.

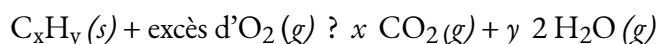
S'il s'agissait d'une combustion incomplète, des produits secondaires tels que le monoxyde de carbone, le carbone (suie) et l'oxyde nitrique (NO) se formeraient, ce qui rendrait extrêmement difficile, voire impossible, la détermination de la composition des éléments et de l'identité de votre échantillon.

#### Exemple 1.2.3 – Analyse de la combustion

Le polyéthylène est un polymère d'hydrocarbure utilisé pour produire des sacs de stockage de nourriture et de nombreux autres articles en plastique souple. L'analyse de la combustion d'un échantillon de 0,00126 g de polyéthylène donne 0,00394 g de CO<sub>2</sub> et 0,00161 g de H<sub>2</sub>O. Quelle est la formule empirique du polyéthylène ?

#### Solution

L'hypothèse principale de cet exercice est que tout le carbone de l'échantillon brûlé est converti en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), et tout l'hydrogène de l'échantillon est converti en eau, H<sub>2</sub>O (notez que l'échantillon, étant un hydrocarbure, est représenté par C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) :



Notez qu'une **équation équilibrée** n'est pas nécessaire pour la tâche à accomplir. Pour obtenir la formule empirique du composé, seuls les indices  $x$  et  $y$  sont nécessaires.

Tout d'abord, calculer les quantités molaires de carbone et d'hydrogène dans l'échantillon, en utilisant les masses fournies de dioxyde de carbone et d'eau, respectivement. Avec ces quantités molaires, la formule empirique du composé peut être écrite comme décrit dans le chapitre précédent de ce texte. Un aperçu de cette approche est donné dans l'organigramme suivant :

$$\begin{aligned} \text{mol C} &= 0,00394 \text{ g CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,01 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} = 8,95 \times 10^{-5} \text{ mol C} \\ \text{mol H} &= 0,00161 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,02 \text{ g}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 1,79 \times 10^{-4} \text{ mol H} \end{aligned}$$

La formule empirique du composé est ensuite dérivée en identifiant les plus petits multiples en nombre entier pour ces quantités molaires. Le rapport molaire H sur C est



$$\frac{\text{mol H}}{\text{mol C}} = \frac{1,79 \times 10^{-4} \text{ H}}{8,95 \times 10^{-5} \text{ C}} = \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol C}}$$

et la formule empirique pour le polyéthylène est  $\text{CH}_2$ .

### Vérifiez votre apprentissage 1.2.3 – Analyse de la combustion

Un échantillon de 0,00215 g de polystyrène, un polymère composé de carbone et d'hydrogène, a produit 0,00726 g de  $\text{CO}_2$  et 0,00148 g de  $\text{H}_2\text{O}$  par analyse de combustion. Quelle est la formule empirique du polystyrène ?

#### Réponse

CH

### Vérifiez votre apprentissage 1.2.4 – Analyse de la combustion

L'acide salicylique est utilisé pour fabriquer de l'aspirine. Elle ne contient que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. La combustion d'un échantillon de 43,5 mg de ce composé a produit 97,1 mg de  $\text{CO}_2$  et 17,0 mg de  $\text{H}_2\text{O}$ . Quelle est la formule empirique de l'acide salicylique ?

#### Solution

L'hypothèse principale de cet exercice est que tout le carbone de l'échantillon brûlé est converti en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), tout l'hydrogène de l'échantillon est converti en eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et tout l'oxygène est converti en dioxyde de carbone ou en eau.

Tout d'abord, calculer les quantités molaires de carbone et d'hydrogène dans l'échantillon, en utilisant les masses fournies de dioxyde de carbone et d'eau, respectivement :

$$\begin{aligned} \text{mol C} &= 0,0971 \text{ g CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,01 \text{ g/mol}} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} = 2,21 \times 10^{-3} \text{ mol C} \\ \text{mol H} &= 0,0170 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,02 \text{ g/mol}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 1,89 \times 10^{-3} \text{ mol H} \end{aligned}$$

En connaissant les masses molaires du carbone et de l'hydrogène, nous pouvons convertir ces valeurs molaires en masses; par conséquent, celles-ci représenteront la masse de carbone et d'hydrogène dans l'échantillon :

$$\begin{aligned} \text{mass C} &= 2,21 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{12,01 \text{ g}}{1 \text{ mol C}} = 0,0265 \text{ g} \\ \text{mass H} &= 1,89 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1,008 \text{ g}}{1 \text{ mol H}} = 0,00190 \text{ g} \end{aligned}$$

Si nous connaissons la masse de l'échantillon et la masse de carbone et d'hydrogène individuellement dans l'échantillon, la masse restante doit être de l'oxygène, dont nous trouvons la quantité molaire :

$$\text{masseO} = \text{masse}_{\text{échantillon}} - \text{masseC} - \text{masseH}$$

$$\begin{aligned} \text{mass}_O &= 0,0435 \text{ g} - 0,0265 \text{ g} - 0,00190 \text{ g} \\ \text{mass}_O &= 0,0151 \text{ g} \\ \text{mol } O &= 0,0151 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } O}{16,00 \text{ g}} = 9,44 \times 10^{-4} \text{ mol } O \end{aligned}$$

La formule empirique du composé est ensuite dérivée en identifiant les plus petits multiples en nombre entier pour ces quantités molaires. Le rapport molaire C:O et H:O est

$$\begin{aligned} \frac{\text{mol } C}{\text{mol } O} &= \frac{2,21 \times 10^{-3} \text{ mol } C}{9,44 \times 10^{-4} \text{ mol } O} \approx \frac{2,33 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } O} \rightarrow \times 3 \rightarrow \frac{7 \text{ mol } C}{3 \text{ mol } O} \\ \frac{\text{mol } H}{\text{mol } O} &= \frac{1,89 \times 10^{-3} \text{ mol } H}{9,44 \times 10^{-4} \text{ mol } O} \approx \frac{2,00 \text{ mol } H}{1 \text{ mol } O} \rightarrow \times 3 \rightarrow \frac{6 \text{ mol } H}{3 \text{ mol } O} \end{aligned}$$

Ainsi, la formule empirique de l'acide salicylique est  $C_7H_6O_3$ .

### Vérifiez votre apprentissage 1.2.5 – Analyse de la combustion

Un échantillon de 2,0714 g contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène a été brûlé dans un appareil d'analyse de la combustion ; 1,928 g de  $H_2O$  et 4,709 g de  $CO_2$  ont été produits. Séparément, la masse molaire de l'échantillon s'est avérée être de 116,16 g/mol. Déterminez la formule empirique de l'échantillon.

#### Réponse :

Formule empirique :  $C_3H_6O$

### Détermination des formules moléculaires

Rappelons que les formules empiriques sont des symboles représentant les nombres *relatifs* des éléments d'un composé. Pour déterminer le nombre *absolu* d'atomes qui composent une seule molécule d'un composé covalent, il faut connaître à la fois sa formule empirique et sa masse moléculaire ou masse molaire. Ces quantités peuvent être déterminées expérimentalement par diverses techniques de mesure. La masse moléculaire, par exemple, est souvent dérivée du spectre de masse du composé (voir la discussion de cette technique dans l'encadré ci-dessous). La masse molaire peut être mesurée par un certain nombre de méthodes expérimentales, dont beaucoup seront présentées dans les chapitres suivants de ce texte.

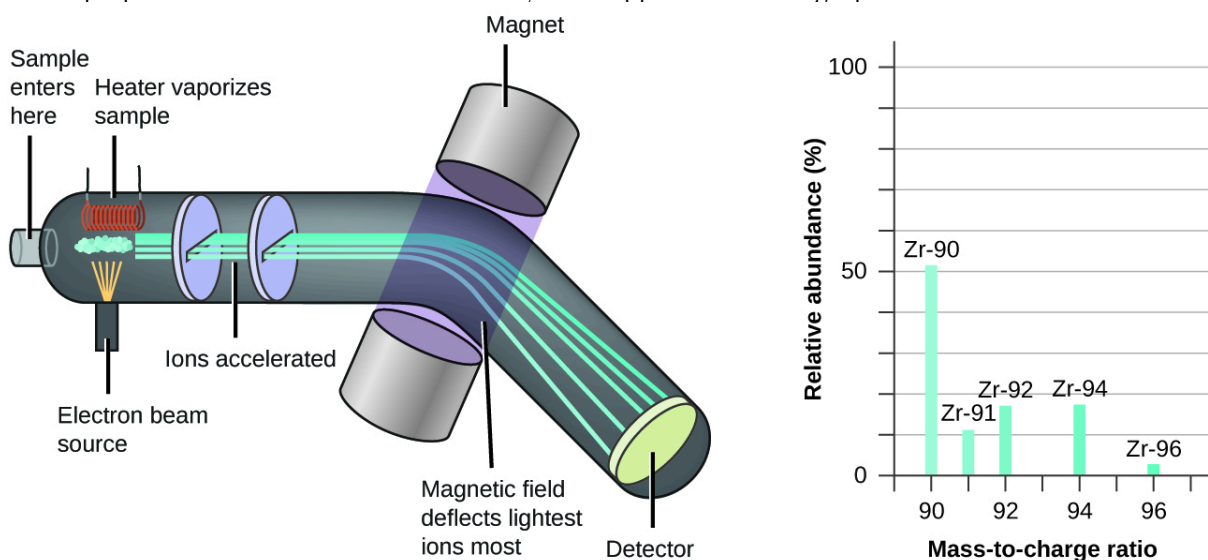
### Au cas où vous seriez intéressé...Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (MS) est largement utilisée en chimie, en médecine légale, en médecine, en sciences de l'environnement et dans de nombreux autres domaines pour analyser et aider à identifier les substances dans un échantillon de matériau. Dans un spectromètre de masse typique (figure 1.2.9) :

L'échantillon est vaporisé et exposé à un faisceau d'électrons de haute énergie qui provoque la charge électrique des atomes (ou des molécules) de l'échantillon, généralement par la perte d'un ou plusieurs électrons.

Les cations traversent un champ électrique ou magnétique (variable) qui dévie la trajectoire de chaque cation dans une mesure qui dépend à la fois de sa masse et de sa charge (de la même manière que la trajectoire d'un gros roulement à billes en acier qui passe devant un aimant est moins déviée que celle d'un petit acier BB).

Les ions sont détectés, et un graphique du nombre relatif d'ions générés en fonction de leur rapport masse/charge (un *spectre de masse*) est établi – la hauteur de chaque caractéristique verticale ou pic dans un spectre de masse est proportionnelle à la fraction de cations ayant le rapport masse/charge spécifié.



**Figure 1.2.9.** L'analyse du zirconium dans un spectromètre de masse produit un spectre de masse avec des pics montrant les différents isotopes du Zr.

Depuis son utilisation initiale lors du développement de la théorie atomique moderne, la spectroscopie de masse est devenue un outil puissant pour l'analyse chimique dans un large éventail d'applications.

Pour plus d'informations, vous pouvez consulter les vidéos suivantes (podcast vidéo n°1 ; vidéo éducative n°2 de la Société royale de chimie) qui expliquent et animent le processus de spectrométrie de masse.

Les formules moléculaires sont obtenues en comparant la masse moléculaire ou molaire du composé à la **masse de la formule empirique**. Comme son nom l'indique, la masse d'une formule empirique est la somme des masses atomiques moyennes de tous les atomes représentés dans une formule empirique. Si nous connaissons la masse moléculaire (ou molaire) de la substance, nous pouvons la diviser par la masse de la formule empirique afin d'identifier le nombre d'unités de formule empirique par molécule, que nous désignons par  $n$  :

$$\frac{\text{masse moléculaire ou molaire (amu or } \frac{\text{g}}{\text{mol}})}{\text{masse de la formule empirique (amu or } \frac{\text{g}}{\text{mol}})} = n \frac{\text{unités de formule}}{\text{molécule}}$$

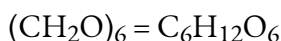
La formule moléculaire est ensuite obtenue en multipliant chaque indice de la formule empirique par  $n$ , comme le montre la formule empirique générique  $A_xB_y$  :

$$(A_xB_y)_n = A_{nx}B_{ny}$$

Prenons par exemple un composé covalent dont la formule empirique est déterminée comme étant  $CH_2O$ . La masse de la formule empirique de ce composé est d'environ 30 amu (la somme de 12 amu pour un atome de C, 2 amu pour deux atomes de H, et 16 amu pour un atome de O). Si la masse moléculaire du composé est déterminée comme étant de 180 amu, cela indique que les molécules de ce composé contiennent six fois le nombre d'atomes représentés dans la formule empirique :

$$\frac{180 \text{ amu/molecule}}{30 \frac{\text{amu}}{\text{unités de formule}}} = 6 \text{ unités de formule/molécule}$$

Les molécules de ce composé sont ensuite représentées par des formules moléculaires dont les indices sont six fois plus élevés que ceux de la formule empirique :



Notez que cette même approche peut être utilisée lorsque la masse molaire (g/mol) est utilisée au lieu de la masse moléculaire (amu). Dans ce cas, nous considérons simplement une mole d'unités de formule empirique et de molécules, par opposition à des unités et des molécules uniques.

#### Exemple 1.2.4 – Détermination des formules moléculaires

La nicotine (figure 1.2.10), qui est principalement responsable de la nature addictive des cigarettes, contient 74,02 % de C, 8,710 % de H et 17,27 % de N. Si 40,57 g de nicotine contiennent 0,2500 mol de nicotine, quelle est la formule moléculaire ?

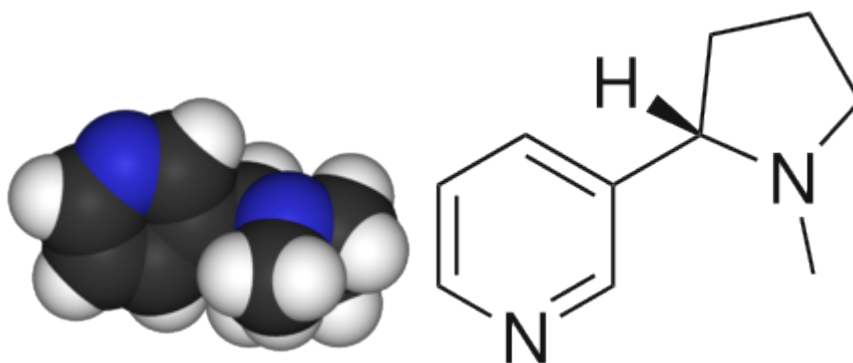


Figure 1.2.10 Structure 3D et 2D de la nicotine

#### Solution

La détermination de la formule moléculaire à partir des données fournies nécessitera une comparaison de la masse de la formule empirique du composé avec sa masse molaire. Dans un premier temps, utilisez la composition en pourcentage pour obtenir la formule empirique du composé. En supposant que cela soit pratique, un échantillon de 100 g de nicotine donne les quantités molaires suivantes de ses éléments :

$$(74,02 \text{ g C}) \left( \frac{1 \text{ mol C}}{12,01 \text{ g C}} \right) = 6,163 \text{ mol C}$$

$$(8,710 \text{ g H}) \left( \frac{1 \text{ mol H}}{1,01 \text{ g H}} \right) = 8,624 \text{ mol H}$$

$$(17,27 \text{ g N}) \left( \frac{1 \text{ mol N}}{14,01 \text{ g N}} \right) = 1,233 \text{ mol N}$$

Ensuite, nous calculons les rapports molaires de ces éléments par rapport à l'élément le moins abondant, N.

$$\frac{6,163 \text{ mol C}}{1,233 \text{ mol N}} = 5$$

$$\frac{8,624 \text{ mol H}}{1,233 \text{ mol N}} = 7$$

$$\frac{1,233 \text{ mol N}}{1,233 \text{ mol N}} = 1$$

$$\frac{1,233}{1,233} = 1,000 \text{ mol N}$$

$$\frac{6,1631}{1,233} = 4,998 \text{ mol C}$$

$$\frac{8,624}{1,233} = 6,994 \text{ mol H}$$

Les rapports molaires C-N et H-N sont suffisamment proches des nombres entiers, et la formule empirique est donc  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ . La masse de la formule empirique pour ce composé est donc de 81,13 uma/unité de formule, ou 81,13 g/unité de formule molaire.

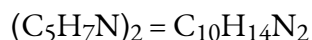
Nous calculons la masse molaire de la nicotine à partir de la masse donnée et de la quantité molaire du composé :

$$\frac{40,57 \text{ g nicotine}}{0,2500 \text{ mol nicotine}} = \frac{162,3 \text{ g}}{\text{mol}}$$

La comparaison de la masse molaire et de la masse de la formule empirique indique que chaque molécule de nicotine contient deux unités de formule :

$$\frac{162,3 \text{ g/mol}}{81,13 \frac{\text{g}}{\text{unités de formule}}} = 2 \frac{\text{unités de formule}}{\text{molécule}}$$

Ainsi, nous pouvons déduire la formule moléculaire de la nicotine de la formule empirique en multipliant chaque indice par deux :



### Vérifiez votre apprentissage 1.2.6 – Détermination des formules moléculaires

Un échantillon d'un composé de chrome a une masse molaire de 76,09 g/mol. L'analyse élémentaire du composé montre qu'il contient 47,37 % de carbone, 10,59 % d'hydrogène et 42,04 % d'oxygène. Quelle est la formule moléculaire du composé ?

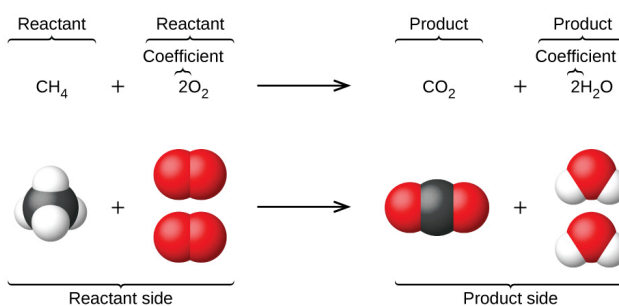
**Réponse :**



Il est important d'être conscient qu'il est possible que les mêmes atomes soient disposés de différentes manières : Les composés ayant la même formule moléculaire peuvent avoir des liaisons différentes d'un atome à l'autre et donc des structures et des propriétés différentes, ce sont les **isomères**. Vous en apprendrez beaucoup plus sur les différents types d'isomères dans le document CHM 1321 (Chimie organique I).

### Écrire et équilibrer des équations chimiques

Lorsque les atomes gagnent ou perdent des électrons pour produire des ions ou se combinent avec d'autres atomes pour former des molécules, leurs symboles sont modifiés ou combinés pour générer des formules chimiques (comme nous l'avons vu jusqu'à présent dans cette section) qui représentent correctement ces espèces. L'extension de cette symbolique pour représenter à la fois les identités et les quantités relatives des substances subissant une modification/réaction chimique (ou physique) implique l'écriture et l'équilibrage d'une **équation chimique**. Prenons comme exemple la réaction entre une molécule de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et deux molécules d'oxygène diatomique ( $\text{O}_2$ ) pour produire une molécule de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et deux molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). L'équation chimique représentant ce processus est fournie dans la moitié supérieure de la figure 1.2.11, avec des modèles moléculaires remplissant l'espace dans la moitié inférieure de la figure.



**Figure 1.2.11** La réaction entre le méthane et l'oxygène pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau (en bas) peut être représentée par une équation chimique utilisant des formules (en haut).

**Cet exemple illustre les aspects fondamentaux de toute équation chimique :**

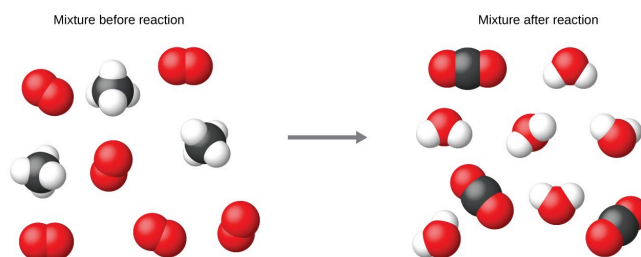
1. Les substances en réaction sont appelées **réactifs**, et leurs formules sont placées sur le côté gauche de l'équation.
2. Les substances générées par la réaction sont appelées des **produits**, et leurs formules sont placées du côté droit de l'équation.
3. Les signes plus (+) séparent les formules individuelles des réactifs et des produits, et une flèche (?) sépare les côtés réactif et produit (gauche et droite) de l'équation.
4. Les nombres relatifs d'espèces de réactifs et de produits sont représentés par des **coefficients** (nombres placés immédiatement à gauche de chaque formule). Un coefficient de 1 est généralement omis.

Il est courant d'utiliser les plus petits coefficients de nombres entiers possibles dans une équation chimique, comme c'est le cas dans cet exemple. Il faut toutefois savoir que ces coefficients représentent les nombres *relatifs de* réactifs et de produits et qu'ils peuvent donc être correctement interprétés comme des ratios. Le méthane et l'oxygène réagissent pour donner du dioxyde de carbone et de l'eau dans un rapport de 1:2:1:2. Ce rapport est respecté si les nombres de ces molécules sont, respectivement, 1-2-1-2, ou 2-4-2-4, ou 3-6-3-6, et ainsi de suite (figure 1.2.12). De même, ces coefficients peuvent être interprétés par rapport à n'importe quelle unité de quantité (nombre), et cette équation peut donc être correctement lue de plusieurs façons, notamment :

*Une* molécule de méthane et *deux* molécules d'oxygène réagissent pour donner *une* molécule de dioxyde de carbone et *deux* molécules d'eau.

*Une douzaine de* molécules de méthane et *deux douzaines de* molécules d'oxygène réagissent pour donner *une douzaine de* molécules de dioxyde de carbone et *deux douzaines de* molécules d'eau.

*Une mole de* molécules de méthane et *2 moles de* molécules d'oxygène réagissent pour donner *1 mole de* molécules de dioxyde de carbone et *2 moles de* molécules d'eau.



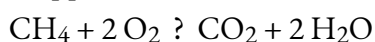
**Figure 1.2.12** Indépendamment du nombre absolu de molécules impliquées, les rapports entre le nombre de molécules de chaque espèce qui réagissent (les réactifs) et les molécules de chaque espèce qui se forment (les produits) sont les mêmes et sont donnés par l'équation de la réaction chimique.

**Équilibrer les équations**

L'équation chimique décrite au point 4.1 est **équilibrée**, ce qui signifie que des nombres égaux d'atomes pour chaque élément participant à la réaction sont représentés du côté du réactif et du produit. C'est une exigence à laquelle l'équation doit satisfaire pour être conforme à la loi de conservation de la matière. Elle peut être confirmée en additionnant simplement les nombres d'atomes de chaque côté de la flèche et en comparant ces sommes pour s'assurer qu'elles sont égales. Notez que le nombre d'atomes pour un élément donné est calculé en multipliant le coefficient de toute formule contenant cet élément par l'indice de l'élément dans la formule. Si un élément apparaît dans plus d'une formule d'un côté donné de l'équation, le nombre d'atomes représentés dans chacune doit être calculé et ensuite additionné. Par exemple, les deux espèces de produits dans l'exemple de réaction de la figure 1.2.11, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, contiennent l'élément oxygène, et donc le nombre d'atomes d'oxygène du côté produit de l'équation est

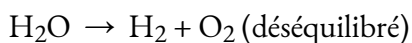
$$\left(1 \text{ CO}_2 \text{ molécule} \times \frac{2 \text{ O atomes}}{\text{CO}_2 \text{ molécule}}\right) + \left(2 \text{ H}_2\text{O} \text{ molécules} \times \frac{1 \text{ O atome}}{\text{H}_2\text{O} \text{ molécule}}\right) = 4 \text{ O atomes}$$

Il est confirmé que l'équation de la réaction entre le méthane et l'oxygène pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau est équilibrée selon cette approche, comme le montre le tableau ci-dessous :



Élément	Réactifs	Produits	Équilibré?
C	1 x 1 = 1	1 x 1 = 1	1 = 1, oui
H	4 x 1 = 4	2 x 2 = 4	4 = 4, oui
O	2 x 2 = 4	(1 x 2) + (2 x 1) = 4	4 = 4, oui

Une équation chimique équilibrée peut souvent être dérivée d'une description qualitative d'une réaction chimique par une approche assez simple appelée équilibrage par inspection. Prenons par exemple la décomposition de l'eau pour obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène moléculaires. Ce processus est représenté qualitativement par une équation chimique *déséquilibrée*:

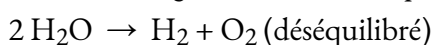


La comparaison du nombre d'atomes H et O de chaque côté de cette équation confirme son déséquilibre :



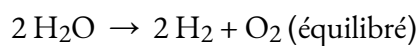
Élément	Réactifs	Produits	Équilibré?
H	1 x 2 = 2	1 x 2 = 2	2 = 2, oui
O	1 x 1 = 1	1 x 2 = 2	1 ≠ 2, non

Les nombres d'atomes H du côté réactif et du côté produit de l'équation sont égaux, mais les nombres d'atomes O ne le sont pas. Pour atteindre l'équilibre, les *coefficients* de l'équation peuvent être modifiés selon les besoins. Il faut bien sûr garder à l'esprit que les *indices de la formule* définissent, en partie, l'identité de la substance, et qu'ils ne peuvent donc pas être modifiés sans altérer la signification qualitative de l'équation. Par exemple, changer la formule du réactif de H<sub>2</sub>O à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettrait d'équilibrer le nombre d'atomes, mais cela modifierait également l'identité du réactif (il s'agit maintenant de peroxyde d'hydrogène et non d'eau). L'équilibre des atomes d'O peut être obtenu en changeant le coefficient pour H<sub>2</sub>O à 2.



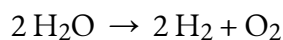
Élément	Réactifs	Produits	Équilibré ?
H	2 x 2 = 4	1 x 2 = 2	4 ≠ 2, non
O	2 x 1 = 2	1 x 2 = 2	2 = 2, oui

L'équilibre de l'atome H a été perturbé par ce changement, mais il est facilement rétabli en modifiant le coefficient du produit H<sub>2</sub> à 2.



Élément	Réactifs	Produits	Équilibré?
H	2 x 2 = 4	2 x 2 = 4	4 = 4, oui
O	2 x 1 = 2	1 x 2 = 2	2 = 2, oui

Ces coefficients donnent des nombres égaux d'atomes H et O du côté des réactifs et des produits, et l'équation équilibrée est donc :

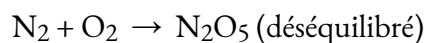


### Exemple 1.2.5 – Équilibrer les équations

Écrivez une équation équilibrée pour la réaction de l'azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ) et de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) pour former le pentoxyde de diazote.

#### Solution

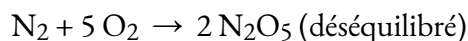
D'abord, écrivez l'équation déséquilibrée.



Ensuite, comptez le nombre de chaque type d'atome présent dans l'équation déséquilibrée.

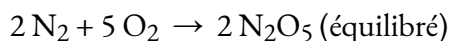
Élément	Réactifs	Produits	Équilibré?
N	$1 \times 2 = 2$	$1 \times 2 = 2$	$2 = 2$ , oui
O	$1 \times 2 = 2$	$1 \times 5 = 5$	$2 \neq 5$ , oui

Bien que l'azote soit équilibré, des changements de coefficients sont nécessaires pour équilibrer le nombre d'atomes d'oxygène. Pour équilibrer le nombre d'atomes d'oxygène, une première tentative raisonnable serait de changer les coefficients pour  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_5$  en nombres entiers qui donneront 10 atomes d'oxygène (le plus petit multiple commun pour les indices des atomes d'oxygène dans ces deux formules).



Élément	Réactifs	Produits	Équilibré?
N	$1 \times 2 = 2$	$2 \times 2 = 4$	$2 \neq 4$ , non
O	$5 \times 2 = 10$	$2 \times 5 = 10$	$10 = 10$ , oui

L'équilibre des atomes d'azote a été perturbé par ce changement ; il est rétabli en modifiant le coefficient du réactif  $\text{N}_2$  à 2.



Élément	Réactifs	Produits	Équilibré?
N	2 x 2 = 4	2 x 2 = 4	4 = 4, oui
O	5 x 2 = 10	2 x 5 = 10	10 = 10, oui

Les nombres d'atomes N et O de chaque côté de l'équation sont maintenant égaux, et l'équation est donc équilibrée.

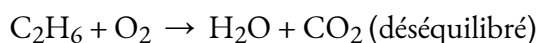
### Vérifiez votre apprentissage 1.2.7 – Équilibrer les équations

Écrivez une équation équilibrée pour la décomposition du nitrate d'ammonium en azote moléculaire, oxygène moléculaire et eau. (Conseil : équilibrer l'oxygène en dernier, puisqu'il est présent dans plus d'une molécule à droite de l'équation).

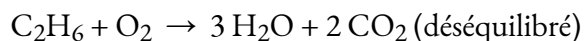
#### Réponse



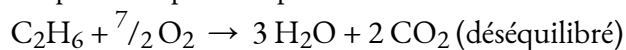
Il est parfois pratique d'utiliser des fractions au lieu d'entiers comme coefficients intermédiaires dans le processus d'équilibrage d'une équation chimique. Lorsque l'équilibre est atteint, tous les coefficients de l'équation peuvent alors être multipliés par un nombre entier pour convertir les coefficients fractionnaires en nombres entiers sans perturber l'équilibre des atomes. Par exemple, considérons la réaction de l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) avec l'oxygène pour obtenir  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ , représentés par l'équation déséquilibrée :



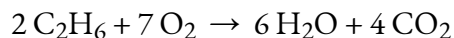
En suivant la méthode d'inspection habituelle, on peut d'abord équilibrer les atomes C et H en modifiant les coefficients pour les deux espèces de produits, comme indiqué :



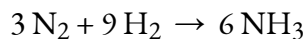
Cela donne sept atomes O du côté du produit de l'équation, un nombre impair – aucun coefficient entier ne peut être utilisé avec le réactif  $\text{O}_2$  pour donner un nombre impair, donc un coefficient fractionnaire,  $\frac{7}{2}$ , est utilisée pour obtenir une équation équilibrée provisoire :



Une équation équilibrée conventionnelle à coefficients entiers seulement est obtenue en multipliant chaque coefficient par 2 :

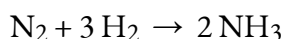


Enfin, en ce qui concerne les équations équilibrées, il faut se rappeler que la convention impose l'utilisation des *plus petits coefficients de nombres entiers*. Bien que l'équation de la réaction entre l'azote moléculaire et l'hydrogène moléculaire pour produire de l'ammoniac soit, en effet, équilibrée,



les coefficients ne sont pas les plus petits entiers possibles représentant les nombres relatifs de molécules

de réactifs et de produits. En divisant chaque coefficient par le plus grand facteur commun, 3, on obtient l'équation préférée :

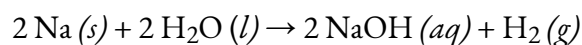


### Équilibrer les équations chimiques – Pratique complémentaire

L'équilibrage des équations chimiques est une compétence extrêmement importante et fondamentale que vous devrez maîtriser pour réussir en chimie générale et dans de nombreux autres cours de chimie. Ce tutoriel interactif vous permet de revoir et de vous entraîner à équilibrer certaines équations, ainsi que ce lien qui génère des réactions chimiques que vous devez équilibrer.

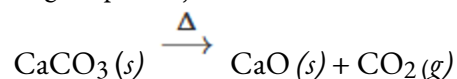
### Informations complémentaires sur les équations chimiques

Les états physiques des réactifs et des produits dans les équations chimiques sont très souvent indiqués par une abréviation parentérale suivant les formules. Les abréviations courantes sont *s* pour les solides, *l* pour les liquides, *g* pour les gaz, et *aq* pour les substances dissoutes dans l'eau (*solutions aqueuses*). Ces notations sont illustrées dans l'exemple d'équation suivant :



Cette équation représente la réaction qui a lieu lorsque le sodium métal est placé dans l'eau. Le sodium solide réagit avec l'eau liquide pour produire de l'hydrogène moléculaire gazeux et le composé ionique hydroxyde de sodium (un solide sous forme pure, mais facilement dissous dans l'eau).

Les conditions spéciales nécessaires à une réaction sont parfois désignées par l'inscription d'un mot ou d'un symbole au-dessus ou au-dessous de la flèche de l'équation. Par exemple, une réaction effectuée par chauffage peut être indiquée par la lettre grecque majuscule delta ( $\Delta$ ) au-dessus de la flèche.

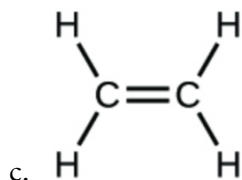


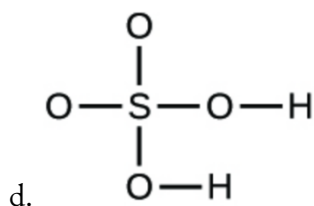
D'autres exemples de ces conditions particulières seront abordés plus en détail dans les chapitres suivants.

### Questions

#### ★ Questions

1. Écrivez les formules moléculaires et empiriques des composés suivants :





2. Ouvrez la simulation “Construire une molécule” et sélectionnez l’onglet “Grandes molécules”. Sélectionnez un “Kit” d’atomes approprié pour construire une molécule avec deux atomes de carbone et six atomes d’hydrogène. Faites glisser les atomes dans l’espace au-dessus du “Kit” pour fabriquer une molécule. Un nom apparaîtra lorsque vous aurez fabriqué une molécule réelle qui existe (même si ce n’est pas celle que vous voulez). Vous pouvez utiliser les ciseaux pour séparer les atomes si vous souhaitez modifier les connexions. Cliquez sur “3D” pour voir la molécule, et regardez les possibilités de remplissage de l’espace et de boule et bâton.

- Dessinez la formule structurale de cette molécule et indiquez son nom.
- Pouvez-vous arranger ces atomes de quelque manière que ce soit pour obtenir un composé différent ? Si oui, dessinez sa formule structurale et indiquez son nom.
- Comment les molécules (a) et (b) sont-elles dessinées de la même façon ? En quoi diffèrent-elles ? Comment s’appellent-elles (le type de relation entre ces molécules, pas leur nom).

3. Calculez les quatre chiffres significatifs suivants :

- La composition en pourcentage de l’ammoniac, du  $\text{NH}_3$
- La composition en pourcentage de l’« hypo » photographique,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- Le pourcentage d’ion calcium dans le  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

### ★★ Questions

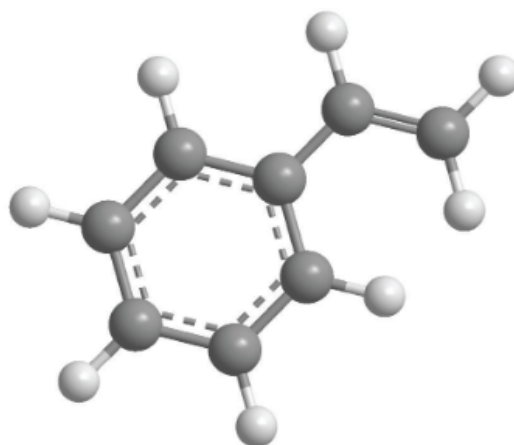
4. Déterminez les formules empiriques des composés ayant les compositions en pourcentage suivantes :

- 43,6 % de phosphore et 56,4 % d’oxygène
- 28,7 % K, 1,5 % H, 22,8 % P et 47,0 % O

5. Le dichloroéthane, un composé souvent utilisé pour le nettoyage à sec, contient du carbone, de l’hydrogène et du chlore. Il a une masse molaire de 99 g/mol. L’analyse d’un échantillon montre qu’il contient 24,3 % de carbone et 4,1 % d’hydrogène. Quelle est sa formule moléculaire ?

6. Un grand fabricant de teintures textiles a mis au point une nouvelle teinture jaune. Le colorant a une composition en pourcentage de 75,95 % C, 17,72 % N et 6,33 % H en masse avec une masse molaire d’environ 240 g/mol. Déterminez la formule moléculaire du colorant.

7. Combien de moles de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  seront produites par l’analyse de la combustion de 0,010 mole de styrène ?



Styrene

8. La combustion d'un échantillon de 34,8 mg de benzaldéhyde, qui ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, a produit 101 mg de  $\text{CO}_2$  et 17,7 mg de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Quelle était la masse de carbone et d'hydrogène dans l'échantillon ?
  - En supposant que l'échantillon original ne contenait que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, quelle était la masse de l'oxygène dans l'échantillon ?
  - Quel était le pourcentage massique d'oxygène dans l'échantillon ?
  - Quelle est la formule empirique du benzaldéhyde ?
  - La masse molaire du benzaldéhyde est de 106,12 g/mol. Quelle est sa formule moléculaire ?

### ★ Questions (partie 2)

9. Équilibrez les équations suivantes :

- $\text{PCl}_5 (s) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{POCl}_3 (l) + \text{HCl} (aq)$
- $\text{Cu} (s) + \text{HNO}_3 (aq) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (aq) + \text{H}_2\text{O} (l) + \text{NO} (g)$
- $\text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (s) \rightarrow \text{HI} (s)$
- $\text{Fe} (s) + \text{O}_2 (g) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (s)$
- $\text{Na} (s) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{NaOH} (aq) + \text{H}_2 (g)$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (s) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 (s) + \text{N}_2 (g) + \text{H}_2\text{O} (g)$
- $\text{P}_4 (s) + \text{Cl}_2 (g) \rightarrow \text{PCl}_3 (l)$
- $\text{PtCl}_4 (s) \rightarrow \text{Pt} (s) + \text{Cl}_2 (g)$

10. Rédigez une équation moléculaire équilibrée décrivant chacune des réactions chimiques suivantes.

- Le carbonate de calcium solide est chauffé et se décompose en oxyde de calcium solide et en dioxyde de carbone gazeux.
- Le butane gazeux,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , réagit avec l'oxygène diatomique pour produire du dioxyde de carbone gazeux et de la vapeur d'eau.
- Les solutions aqueuses de chlorure de magnésium et d'hydroxyde de sodium réagissent pour produire de l'hydroxyde de magnésium solide et du chlorure de sodium aqueux.

d. La vapeur d'eau réagit avec le sodium métallique pour produire de l'hydroxyde de sodium solide et de l'hydrogène gazeux.

### ★★ Questions (Partie 2)

11. Un nouveau procédé pour obtenir du magnésium à partir de l'eau de mer implique plusieurs réactions. Rédigez une équation chimique équilibrée pour chaque étape du processus.

a. La première étape est la décomposition du carbonate de calcium solide des coquillages pour former de l'oxyde de calcium solide et du dioxyde de carbone gazeux.

b. La deuxième étape est la formation d'hydroxyde de calcium solide, seul produit issu de la réaction de l'oxyde de calcium solide avec l'eau liquide.

c. L'hydroxyde de calcium solide est ensuite ajouté à l'eau de mer, réagissant avec le chlorure de magnésium dissous pour donner de l'hydroxyde de magnésium solide et du chlorure de calcium aqueux.

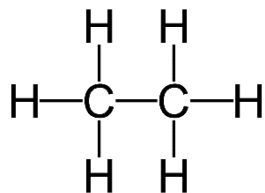
d. L'hydroxyde de magnésium solide est ajouté à une solution d'acide chlorhydrique, ce qui produit du chlorure de magnésium dissous et de l'eau liquide.

e. Enfin, le chlorure de magnésium est fondu et électrolysé pour donner du magnésium métal liquide et du chlore gazeux diatomique.

### Réponses

1. (a)  $\text{CO}_2$  moléculaire,  $\text{CO}_2$  empirique ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_2$  moléculaire, CH empirique ; (c)  $\text{C}_2\text{H}_4$  moléculaire,  $\text{CH}_2$  empirique ; (d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  moléculaire,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  empirique

2. (a) Éthane



(b) Il n'y a pas d'autres façons d'agencer les atomes.

3. (a) 17,8% H, 82,2% N (b) 29,1% Na, 30,4% O, 40,6% S (c) 38,8% Ca, 41,3% O, 20,0% P

4. (a)  $\text{P}_2\text{O}_5$  (b)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

5.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

6.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3$

7. Moles de  $\text{CO}_2$  : 0,08 mol de  $\text{CO}_2$ , moles de  $\text{H}_2\text{O}$  : 0,04 mol de  $\text{H}_2\text{O}$

8. (a) 27,6 mg C et 1,98 mg H ; (b) 5,2 mg O ; (c) 15% ; (d)  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$  ; (e)  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$

9. (a)  $\text{PCl}_5 (s) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{POCl}_3 (l) + 2 \text{HCl} (aq)$

(b)  $3 \text{Cu} (s) + 8 \text{HNO}_3 (aq) \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (aq) + 4 \text{H}_2\text{O} (l) + 2 \text{NO} (g)$

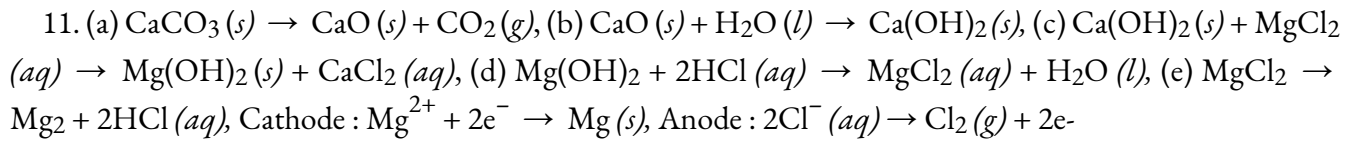
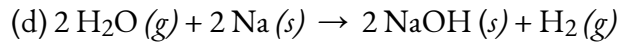
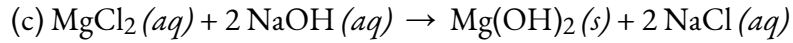
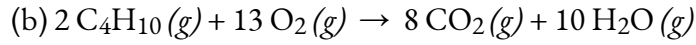
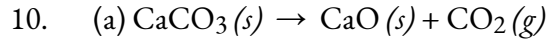
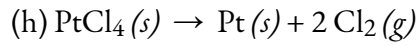
(c)  $\text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (s) \rightarrow 2 \text{HI} (s)$

(d)  $4 \text{Fe} (s) + 3 \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 (s)$

(e)  $2 \text{Na} (s) + 2 \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow 2 \text{NaOH} (aq) + \text{H}_2 (g)$

(f)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (s) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 (s) + \text{N}_2 (g) + 4 \text{H}_2\text{O} (g)$

(g)  $\text{P}_4 (s) + 6 \text{Cl}_2 (g) \rightarrow 4 \text{PCl}_3 (l)$





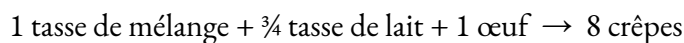
## 1.3 – STOECHIOMÉTRIE DES RÉACTIONS

---

### La stœchiométrie des équations chimiques équilibrées

Une équation chimique équilibrée fournit une grande quantité d'informations dans un format très bref. Les formules chimiques fournissent l'identité des réactifs et des produits impliqués dans le changement chimique, permettant ainsi la classification de la réaction. Les coefficients fournissent les nombres relatifs de ces espèces chimiques, permettant une évaluation quantitative des relations entre les quantités de substances consommées et produites par la réaction. Ces relations quantitatives sont connues sous le nom de **stœchiométrie de la réaction**, un terme dérivé des mots grecs *stoicheion* (signifiant "élément") et *metron* (signifiant "mesure"). Dans ce module, l'utilisation d'équations chimiques équilibrées pour diverses applications stœchiométriques est explorée.

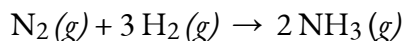
L'approche générale de l'utilisation des relations stœchiométriques est similaire dans son concept à la façon dont les gens s'adonnent à de nombreuses activités communes. La préparation des aliments, par exemple, offre une comparaison appropriée. Une recette pour faire huit crêpes nécessite une tasse de mélange à crêpes,  $\frac{3}{4}$  une tasse de lait et un œuf. L'"équation" représentant la préparation des crêpes selon cette recette est :



Si deux douzaines de crêpes sont nécessaires pour un grand petit-déjeuner familial, les quantités d'ingrédients doivent être augmentées proportionnellement en fonction des quantités indiquées dans la recette. Par exemple, le nombre d'œufs nécessaire pour faire 24 crêpes est de

$$24 \text{ crêpes} \times \frac{1 \text{ œuf}}{8 \text{ crêpes}} = 3 \text{ œufs}$$

Les équations chimiques équilibrées sont utilisées à peu près de la même manière pour déterminer la quantité d'un réactif nécessaire pour réagir avec une quantité donnée d'un autre réactif, ou pour obtenir une quantité donnée de produit, et ainsi de suite. Les coefficients de l'équation équilibrée sont utilisés pour dériver des **facteurs stœchiométriques** qui permettent de calculer la quantité souhaitée. Pour illustrer cette idée, considérons la production d'ammoniac par la réaction de l'hydrogène et de l'azote :



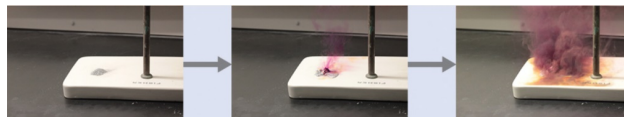
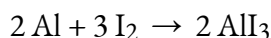
Cette équation montre que les molécules d'ammoniac sont produites à partir de molécules d'hydrogène dans un rapport de 2:3, et que les facteurs stœchiométriques peuvent être dérivés en utilisant n'importe quelle unité de quantité (nombre) :

$$\frac{2 \text{ molécules d'NH}_3}{3 \text{ molécules d'H}_2} \text{ ou } \frac{2 \text{ douze molécules d'NH}_3}{3 \text{ douze molécules d'H}_2} \text{ ou } \frac{2 \text{ mol d'NH}_3}{3 \text{ mol d'H}_2}$$

Ces facteurs stoechiométriques peuvent être utilisés pour calculer le nombre de molécules d'ammoniac produites à partir d'un nombre donné de molécules d'hydrogène, ou le nombre de molécules d'hydrogène nécessaires pour produire un nombre donné de molécules d'ammoniac. Des facteurs similaires peuvent être dérivés pour toute paire de substances dans toute équation chimique.

### Exemple 1.3.1 – Moles de réactif requises dans une réaction

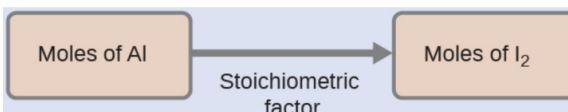
Combien de moles d'I<sub>2</sub> sont nécessaires pour réagir avec 0,429 mole d'Al selon l'équation suivante (voir figure 1.3.1) ?



**Figure 1.3.1.** L'aluminium et l'iode réagissent pour produire de l'iodure d'aluminium. La chaleur de la réaction vaporise une partie de l'iode solide sous forme de vapeur violette. (crédit : modification des travaux de Mark Ott)

#### Solution

En se référant à l'équation chimique équilibrée, le **facteur stoechiométrique** reliant les deux substances d'intérêt est de 3 mol I<sub>2</sub>, 2 mol Al. La quantité molaire d'iode est obtenue en multipliant la quantité molaire d'aluminium fournie par ce facteur :



$$\begin{aligned} \text{mol I}_2 &= 0,429 \text{ mol Al} \times \frac{3 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mol Al}} \\ &= 0,644 \text{ mol I}_2 \end{aligned}$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.3.1 – Moles de réactif requises dans une réaction

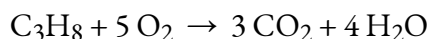
Combien de moles de Ca(OH)<sub>2</sub> sont nécessaires pour réagir avec 1,36 mole de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour produire du Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> selon l'équation 3 Ca(OH)<sub>2</sub> + 2 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> → Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O ?

#### Réponse

2,04 mol

### Exemple 1.3.2 – Nombre de molécules de produit générées par une réaction

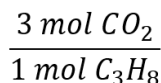
Selon cette équation, combien de molécules de dioxyde de carbone sont produites lors de la combustion de 0,75 mole de propane ?



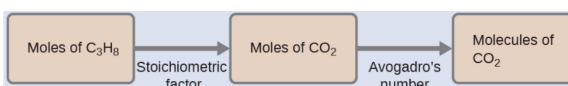
#### Solution

L'approche ici est la même que pour l'exemple précédent, bien que le nombre absolu de molécules soit demandé, et non le nombre de moles de molécules. Il faudra simplement utiliser le facteur de conversion des moles en nombres, le nombre d'Avogadro.

L'équation équilibrée montre que le dioxyde de carbone est produit à partir du propane dans un rapport de 3:1 :



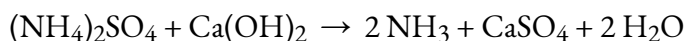
En utilisant ce facteur stœchiométrique, la quantité molaire de propane fournie et le nombre d'Avogadro,



$$0,75 \text{ mol } C_3H_8 \times \frac{3 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_3H_8} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ molécules } CO_2}{\text{mol } CO_2} = 1,4 \times 10^{24} \text{ molécules } CO_2$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.3.2 – Nombre de molécules de produit générées par une réaction

Combien de molécules  $NH_3$  sont produites par la réaction de 4,0 moles de  $Ca(OH)_2$  selon l'équation suivante :



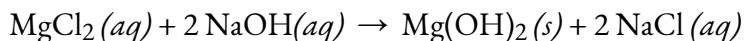
#### Réponse

$4,8 \times 10^{24}$  molécules de  $NH_3$

Ces exemples illustrent la facilité avec laquelle les quantités de substances impliquées dans une réaction chimique de stœchiométrie connue peuvent être liées. Cependant, mesurer directement le nombre d'atomes et de molécules n'est pas une tâche facile, et l'application pratique de la stœchiométrie exige que nous utilisions la propriété plus facilement mesurable de la masse.

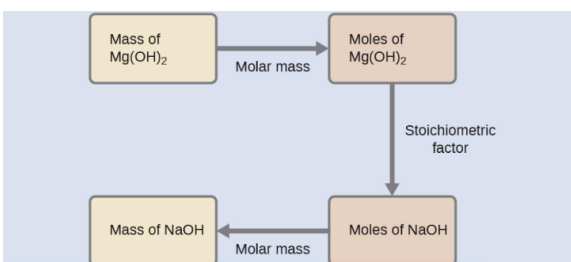
#### Exemple 1.3.3 – Relier les masses de réactifs et de produits

Quelle masse d'hydroxyde de sodium,  $NaOH$ , serait nécessaire pour produire 16 g de lait antiacide de magnésie [hydroxyde de magnésium,  $Mg(OH)_2$ ] par la réaction suivante ?



#### Solution

Nous devons dériver un facteur stœchiométrique approprié de l'équation chimique équilibrée et l'utiliser pour mettre en relation les quantités des deux substances d'intérêt. Dans ce cas, cependant, les masses (et non les quantités molaires) sont fournies et demandées, de sorte que des étapes supplémentaires du type de celles apprises dans le chapitre précédent sont nécessaires. Les calculs nécessaires sont décrits dans ce diagramme:



$$16 \text{ g Mg(OH)}_2 \times \frac{1 \text{ mol Mg(OH)}_2}{58,3 \text{ g Mg(OH)}_2} \times \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol Mg(OH)}_2} \times \frac{40,0 \text{ g NaOH}}{\text{mol NaOH}} = 22 \text{ g NaOH}$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.3.3 – Relier les masses de réactifs et de produits

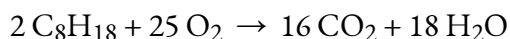
Quelle masse d'oxyde de gallium,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , peut-on préparer à partir de 29,0 g de gallium métallique ? L'équation de la réaction est  $4 \text{ Ga} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Ga}_2\text{O}_3$ .

#### Réponse

39,0 g

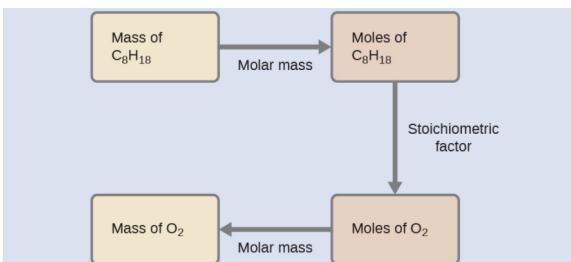
### Exemple 1.3.4 – Relier les masses de réactifs

Quelle masse d'oxygène gazeux,  $\text{O}_2$ , de l'air est consommée lors de la combustion de 702 g d'octane,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , l'un des principaux composants de l'essence ?



#### Solution

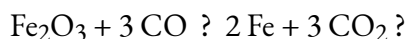
L'approche requise ici est la même que pour l'exemple précédent, à la seule différence que les masses fournies et demandées concernent toutes deux des espèces réactives.



$$702 \text{ g C}_8\text{H}_{18} \times \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114,23 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} \times \frac{25 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 2,46 \times 10^3 \text{ g O}_2$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.3.4 – Relier les masses de réactifs

Quelle est la masse de CO nécessaire pour réagir avec 25,13 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  selon l'équation :

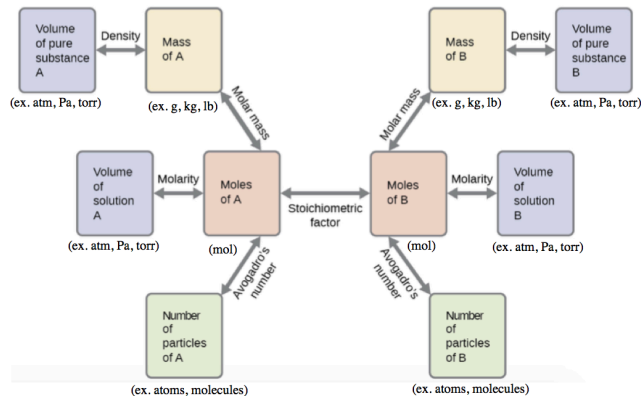


#### Réponse

13,22 g

Ces exemples illustrent quelques cas de calculs de stœchiométrie de réaction. De nombreuses variations

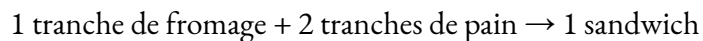
des étapes de calcul de début et de fin sont possibles en fonction des quantités particulières fournies et recherchées (volumes, concentrations des solutions, etc.). Indépendamment des détails, tous ces calculs partagent un élément essentiel commun : l'utilisation de facteurs stœchiométriques dérivés d'équations chimiques équilibrées. La figure 1.3.2 donne un aperçu général des différentes étapes de calcul associées à de nombreux calculs de stœchiométrie des réactions.



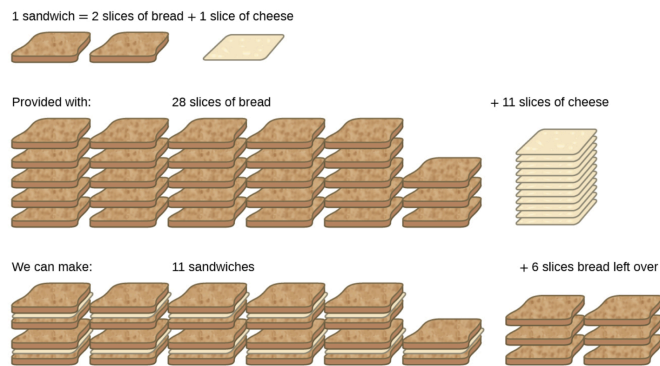
**Figure 1.3.2.** L'organigramme décrit les différentes étapes de calcul impliquées dans la plupart des calculs de stœchiométrie de réaction.

### Limiter les réactifs

Considérons une autre analogie alimentaire, celle des sandwiches au fromage grillé (figure 1.3.3) :

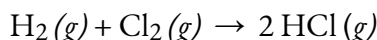


Les quantités stœchiométriques des ingrédients des sandwiches pour cette recette sont des tranches de pain et de fromage dans un rapport de 2:1. Avec 28 tranches de pain et 11 tranches de fromage, on peut préparer 11 sandwiches selon la recette fournie, en utilisant tout le fromage fourni et en ayant six tranches de pain restantes. Dans ce scénario, le nombre de sandwiches préparés a été *limité* par le nombre de tranches de fromage, et les tranches de pain ont été fournies en *excès*.



**Figure 1.3.3.** La fabrication de sandwiches peut illustrer les concepts de réactifs limitants et excédentaires.

Considérons maintenant ce concept par rapport à un processus chimique, la réaction de l'hydrogène avec le chlore pour produire du chlorure d'hydrogène :



L'équation équilibrée montre que l'hydrogène et le chlore réagissent dans un rapport stœchiométrique de 1:1. Si ces réactifs sont fournis en d'autres quantités, l'un des réactifs sera presque toujours entièrement consommé, ce qui limite la quantité de produit pouvant être générée. Cette substance est le réactif **limitant**, et l'autre substance est le réactif en **excès**. Pour identifier les réactifs limitants et en excès dans une situation donnée, il faut calculer les quantités molaires de chaque réactif fourni et les comparer aux quantités stœchiométriques représentées dans l'équation chimique équilibrée. Par exemple, imaginez que vous combinez 3 moles de  $\text{H}_2$  et 2 moles de  $\text{Cl}_2$ . Cela représente un rapport de 3:2 (ou 1,5:1) de l'hydrogène au chlore présent pour la réaction, qui est supérieur au rapport stœchiométrique de 1:1. L'hydrogène est donc présent en excès, et le chlore est le réactif limitant. Lorsque tout le chlore fourni réagit (2 mol), la réaction consommera 2 mol des 3 mol d'hydrogène fournies, laissant 1 mol d'hydrogène non réagi.

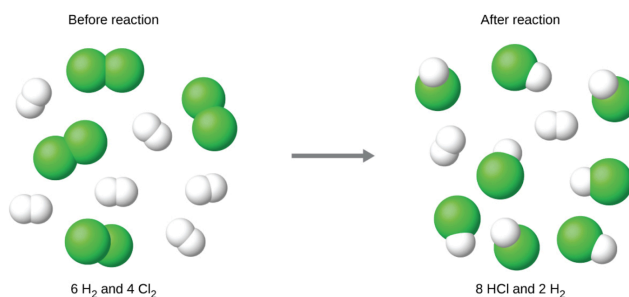
Une autre approche pour identifier le réactif limitant consiste à comparer la quantité de produit attendue pour la réaction complète de chaque réactif. La quantité de chaque réactif est utilisée pour calculer séparément la quantité de produit qui serait formée selon la stœchiométrie de la réaction. Le réactif qui donne la plus petite quantité de produit est le réactif limitant. Dans l'exemple du paragraphe précédent, la réaction complète de l'hydrogène donnerait

$$\text{mol HCl produites} = 3 \text{ mol H}_2 \times \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol H}_2} = 6 \text{ mol HCl}$$

La réaction complète du chlore fourni produirait

$$\text{mol HCl produites} = 2 \text{ mol Cl}_2 \times \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} = 4 \text{ mol HCl}$$

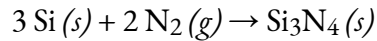
Le chlore sera complètement consommé une fois que 4 moles de HCl auront été produites. Comme l'hydrogène a été fourni en quantité suffisante pour produire 6 moles de HCl, il restera de l'hydrogène n'ayant pas réagi une fois cette réaction terminée. Le chlore est donc le réactif limitant et l'hydrogène est le réactif en excès (figure 1.3.4).



**Figure 1.3.4.** Lorsque H<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub> sont combinés en quantités non-stœchiométriques, l'un de ces réactifs limitera la quantité de HCl pouvant être produite. Cette illustration montre une réaction dans laquelle l'hydrogène est présent en excès et le chlore est le réactif limitant.

### Exemple 1.3.5 – Identification du réactif limitant

Le nitrure de silicium est une céramique très dure et résistante aux hautes températures, utilisée comme composant des aubes de turbine des moteurs à réaction. Il est préparé selon l'équation suivante :



Quel est le réactif limitant lorsque 2,00 g de Si et 1,50 g de N<sub>2</sub> réagissent ?

#### Solution

Calculer les quantités molaires de réactifs fournies, puis comparer ces quantités à l'équation équilibrée pour identifier le réactif limitant.

$$\text{mol Si} = 2,00 \text{ g Si} \times \frac{1 \text{ mol Si}}{28,09 \text{ g Si}} = 0,0712 \text{ mol Si}$$

$$\text{mol N}_2 = 1,50 \text{ g N}_2 \times \frac{1 \text{ mol N}_2}{28,09 \text{ g N}_2} = 0,0535 \text{ mol N}_2$$

Le rapport molaire Si : N<sub>2</sub> fourni est :

$$\frac{0,0712 \text{ mol Si}}{0,0535 \text{ mol N}_2} = \frac{1,33 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol N}_2}$$

Le rapport stœchiométrique Si : N<sub>2</sub> est :

$$\frac{3 \text{ mol Si}}{2 \text{ mol N}_2} = \frac{1,5 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol N}_2}$$

La comparaison de ces rapports montre que le Si est fourni en quantité inférieure à la quantité stœchiométrique, tout comme le réactif limitant. On peut aussi calculer la quantité de produit attendue pour la réaction complète de chacun des réactifs fournis. Les 0,0712 moles de silicium donneraient

$$\text{mol Si}_3\text{N}_4 \text{ produites} = 0,0712 \text{ mol Si} \times \frac{1 \text{ mol Si}_3\text{N}_4}{3 \text{ mol Si}} = 0,0237 \text{ mol Si}_3\text{N}_4$$

alors que les 0,0535 moles d'azote produiraient

$$\text{mol Si}_3\text{N}_4 \text{ produites} = 0,0535 \text{ mol N}_2 \times \frac{1 \text{ mol Si}_3\text{N}_4}{2 \text{ mol N}_2} = 0,0268 \text{ mol Si}_3\text{N}_4$$

Comme le silicium donne une quantité moindre de produit, il est le réactif limitant.

### Vérifiez votre apprentissage 1.3.5 – Identification du réactif limitant

1. Quel est le réactif limitant lorsque 5,00 g de H<sub>2</sub> et 10,0 g d'O<sub>2</sub> réagissent et forment de l'eau ?
2. Quelle quantité de réactif reste-t-il une fois la réaction terminée ?

#### Réponse

1. O<sub>2</sub>
2. 3,75 g

### Pourcentage de rendement

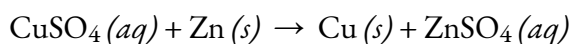
La quantité de produit qui *peut être* produite par une réaction dans des conditions spécifiées, calculée selon la stœchiométrie d'une équation chimique correctement équilibrée, est appelée le **rendement théorique** de la réaction. En pratique, la quantité de produit obtenue est appelée **rendement réel**, et elle est souvent inférieure au rendement théorique pour un certain nombre de raisons. Certaines réactions sont intrinsèquement inefficaces, étant accompagnées de *réactions secondaires* qui génèrent d'autres produits. D'autres sont, par nature, incomplètes (voir les réactions partielles des acides et des bases faibles évoquées plus haut dans ce chapitre). Certains produits sont difficiles à collecter sans perte, de sorte qu'une récupération moins que parfaite réduira le rendement réel. La mesure dans laquelle le rendement théorique d'une réaction est atteint est généralement exprimée en **pourcentage de rendement** :

$$\text{pourcentage de rendement} = \frac{\text{rendement réel}}{\text{rendement théorique}} \times 100\%$$

Les rendements réels et théoriques peuvent être exprimés en masses ou en quantités molaires (ou toute autre propriété appropriée ; par exemple, le volume, si le produit est un gaz). Tant que les deux rendements sont exprimés en utilisant les mêmes unités, ces unités s'annulent lorsque le pourcentage de rendement est calculé.

### Exemple 1.3.6 – Calcul du pourcentage de rendement

En faisant réagir 1,274 g de sulfate de cuivre avec un excès de zinc métallique, on obtient 0,392 g de cuivre métallique selon l'équation :



Quel est le pourcentage de rendement ?

#### Solution

L'information fournie identifie le sulfate de cuivre comme le réactif limitant, et donc le



rendement théorique est trouvé par l'approche illustrée dans le module précédent, comme montré ici :

$$1,274 \text{ g CuSO}_4 \times \frac{1 \text{ mol CuSO}_4}{159,62 \text{ g CuSO}_4} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol CuSO}_4} \times \frac{63,55 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 0,5072 \text{ g Cu}$$

En utilisant ce rendement théorique et la valeur fournie pour le rendement réel, le pourcentage de rendement est calculé comme suit

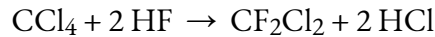
$$\text{pourcentage de rendement} = \frac{\text{rendement réel}}{\text{rendement théorique}} \times 100\%$$

$$\text{pourcentage de rendement} = \frac{0,392 \text{ g Cu}}{0,5072 \text{ g Cu}} \times 100\%$$

$$\text{pourcentage de rendement} = 77,3\%$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.3.6 – Calcul du pourcentage de rendement

Vous utilisez la réaction suivante pour produire du fréon ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) à partir de  $\text{CCl}_4$  et de HF :



Cette réaction a un rendement de 75 %. Sachant cela, quelle quantité de HF (en kg) est nécessaire pour produire 10 kg de fréon ?

#### Réponse

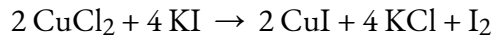
4,40 kg

### Questions

#### ★ Questions

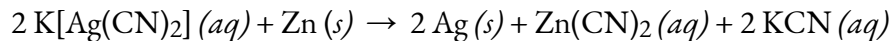
- Rédigez l'équation équilibrée, puis décrivez les étapes nécessaires pour déterminer les informations demandées dans chacun des cas suivants :
  - Le nombre de moles (en mol) et la masse de chlore (en grammes),  $\text{Cl}_2$ , nécessaires pour réagir avec 10,0 g de sodium métallique, Na, pour produire du chlorure de sodium, NaCl.
  - Le nombre de moles (en mol) et la masse (en grammes) d'oxygène formée par la décomposition de 1,252 g d'oxyde de mercure (II).
  - Le nombre de moles (en mol) et la masse (en grammes) de nitrate de sodium,  $\text{NaNO}_3$ , nécessaires pour produire 128 g d'oxygène. ( $\text{NaNO}_2$  est l'autre produit).
  - Le nombre de moles (en mol) et la masse (en grammes) de dioxyde de carbone formés par la combustion de 20,0 kg de carbone en excès d'oxygène.
  - Le nombre de moles (en mol) et la masse (en grammes) de carbonate de cuivre(II) nécessaires pour produire 1.500 kg d'oxyde de cuivre(II). (L'autre produit est le  $\text{CO}_2$ ).
  - Le nombre de moles et la masse de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  formée par la réaction de 12,85 g d'éthène avec un excès de  $\text{Br}_2$ .

2. I<sub>2</sub> est produit par la réaction de 0,4235 mole de CuCl<sub>2</sub> selon l'équation suivante :



- Combien de molécules d'I<sub>2</sub> sont produites ?
- Quelle est la masse de I<sub>2</sub> produite (en grammes) ?

3. L'argent est souvent extrait de minerais tels que le K[Ag(CN)<sub>2</sub>], puis récupéré par la réaction



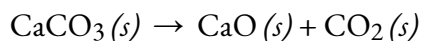
- Combien de molécules de Zn(CN)<sub>2</sub> sont produites par la réaction de 35,27 g de K[Ag(CN)<sub>2</sub>] ?
- Quelle est la masse de Zn(CN)<sub>2</sub> produite (en grammes) ?

4. Le carborundum est le carbure de silicium, SiC, un matériel très dur utilisé comme abrasif sur le papier de verre et dans d'autres applications. Il est préparé par la réaction de sable pur, SiO<sub>2</sub>, avec du carbone à haute température. Le monoxyde de carbone, CO, est l'autre produit de cette réaction. Écrivez l'équation équilibrée de la réaction et calculez la quantité (masse, en grammes) de SiO<sub>2</sub> nécessaire pour produire 3,00 kg de SiC.

### ★★ Questions

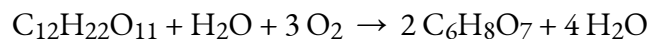
5. Lors d'un accident, une solution contenant 2,5 kg d'acide nitrique a été déversée. Deux kilogrammes de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ont été rapidement répandus sur la zone et du CO<sub>2</sub> a été libéré par la réaction. A-t-on utilisé suffisamment de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour neutraliser tout l'acide ?

6. Un échantillon de 0,53 g de dioxyde de carbone a été obtenu en chauffant 1,31 g de carbonate de calcium. Quel est le rendement en pourcentage de cette réaction ?



7. Le fréon-12, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, est préparé à partir du CCl<sub>4</sub> par réaction avec le HF. L'autre produit de cette réaction est le HCl. Décrivez les étapes nécessaires pour déterminer le pourcentage de rendement d'une réaction qui produit 12,5 g de CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> à partir de 32,9 g de CCl<sub>4</sub>. Le fréon-12 a été interdit et n'est plus utilisé comme réfrigérant car il catalyse la décomposition de l'ozone et a une très longue durée de vie dans l'atmosphère. Déterminez le pourcentage de rendement.

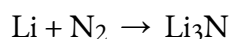
8. L'acide citrique, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, un composant des confitures, gelées et boissons gazeuses fruitées, est préparé industriellement par la fermentation du saccharose par la moisissure *Aspergillus niger*. L'équation représentant cette réaction est la suivante



Quelle masse d'acide citrique (en grammes) est produite à partir d'exactly 1 tonne (1 000 × 10<sup>3</sup> kg) de saccharose si le rendement est de 92,30 % ?

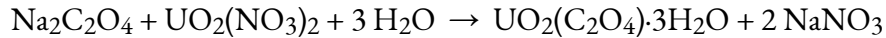
9. Décrivez les étapes nécessaires pour déterminer le réactif limitant lorsque 30,0 g de propane, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, sont brûlés avec 75,0 g d'oxygène. Déterminer le réactif limitant.

10. Quel est le réactif limitant lorsque 1,50 g de lithium et 1,50 g d'azote se combinent pour former du nitrure de lithium, un composant des batteries avancées, selon l'équation déséquilibrée suivante ?



11. L'uranium peut être isolé de ses minerais en le dissolvant sous forme d'UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, puis en le séparant

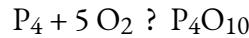
sous forme d' $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  solide. L'addition de 0,4031 g d'oxalate de sodium,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , à une solution contenant 1,481 g de nitrate d'uranyle,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , donne 1,073 g d' $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  solide.



Déterminer le réactif limitant et le pourcentage de rendement de cette réaction.

12. Le pentoxyde de phosphore utilisé pour produire l'acide phosphorique des boissons gazeuses à base de cola est préparé par la combustion du phosphore dans l'oxygène.

a. Quel est le réactif limitant lorsque 0,200 mol de  $\text{P}_4$  et 0,200 mol d' $\text{O}_2$  réagissent selon



b. Calculer le pourcentage de rendement si 10,0 g de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  sont isolés de la réaction.

### Réponses

1. (a)  $\text{Cl}_2 (g) + 2 \text{Na} (s) \rightarrow 2 \text{NaCl} (aq)$ , 0,435 mol Na, 0,217 mol  $\text{Cl}_2$ , 15,4 g  $\text{Cl}_2$ ; (b)  $2 \text{HgO} (s) \rightarrow 2 \text{Hg} (s) + \text{O}_2 (g)$ , 0,005780 mol HgO,  $2,890 \times 10^{-3}$  mol  $\text{O}_2$ ,  $9,248 \times 10^{-2}$  g  $\text{O}_2$ ; (c)  $2 \text{NaNO}_3 (s) \rightarrow \text{O}_2 (g) + 2 \text{NaNO}_2 (s)$ , 8,00 mol  $\text{NaNO}_3$ ,  $6,8 \times 10^2$  g  $\text{NaNO}_3$ ; (d)  $\text{C} (s) + \text{O}_2 (g) \rightarrow \text{CO}_2 (g)$ , 1665 mol  $\text{CO}_2$ , 73,3 kg  $\text{CO}_2$ ; (e)  $\text{CuCO}_3 (s) \rightarrow \text{CuO} (s) + \text{CO}_2 (g)$ , 18,86 mol  $\text{CuO}$ , 2,330 kg  $\text{CuCO}_3$ ; (f)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2$ , 0,4580 mol  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , 86,05 g  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$

2. (a)  $1,28 \times 10^{23}$  molécules; (b) 26,9 g

3. (a)  $5,337 \times 10^{22}$  molécules; (b) 10,41 g  $\text{Zn}(\text{CN})_2$

4. 4,50 kg  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2 \text{CO}$

5. Oui – reconnaître qu'il y a un rapport molaire de 2:1 de  $\text{HNO}_3$  :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans l'équation chimique équilibrée pour cette réaction de neutralisation. Il faut donc au moins 2 moles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pour chaque mole de  $\text{HNO}_3$  pour neutraliser tout l'acide. Les quantités données (en kg) correspondent à des quantités molaires de 39,67 moles de  $\text{HNO}_3$  : 18,87 moles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; c'est un rapport de 2:1 mole (2X plus de carbonate de sodium que d'acide). Par conséquent, une quantité suffisante de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a été utilisée pour neutraliser tout l'acide.

6. 92,0 %

7. Pourcentage de rendement = 48,3 %, g  $\text{CCl}_4$  ? mol  $\text{CCl}_4$  ? mol  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  ? g  $\text{CCl}_2\text{F}_2$

8. 1,03 tonnes

9. (1) Déterminer l'équation chimique équilibrée :  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ; (2) En utilisant les masses données et la masse molaire des réactifs, trouvez les moles pour le propane et l'oxygène; (3) Avec les moles trouvées dans l'étape précédente, trouvez la quantité de moles de dioxyde de carbone avec les rapports molaires basés sur l'équation chimique équilibrée; (4) Avec ces deux valeurs, déterminez la masse de dioxyde de carbone. Le réactif qui donne la plus petite masse de dioxyde de carbone est le réactif limitant. Dans ce cas, il s'agit de l'oxygène.

10. Li est le réactif limitant

11.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  est le réactif limitant. Pourcentage de rendement = 86,6 %.

12. (a)  $\text{O}_2$  est le réactif limitant; (b) 88 %.

## 1.4 – STOÉCHIOMÉTRIE DES SOLUTIONS

---

### Molarité

Dans les sections précédentes, nous nous sommes concentrés sur la composition des substances : des échantillons de matière qui ne contiennent qu'un seul type d'élément ou de composé. Cependant, les mélanges – des échantillons de matière contenant deux ou plusieurs substances physiquement combinées – sont plus fréquents dans la nature que les substances pures. Tout comme pour une substance pure, la composition relative d'un mélange joue un rôle important dans la détermination de ses propriétés. La quantité relative d'oxygène dans l'atmosphère d'une planète détermine sa capacité à maintenir une vie aérobie. Les quantités relatives de fer, de carbone, de nickel et d'autres éléments dans l'acier (un mélange solide appelé "alliage") déterminent sa force physique et sa résistance à la corrosion. La quantité relative de l'ingrédient actif d'un médicament détermine son efficacité à obtenir l'effet pharmacologique souhaité. La quantité relative de sucre dans une boisson détermine sa douceur (voir figure 1.4.1.). Dans cette section, nous allons décrire l'une des façons les plus courantes de quantifier les compositions relatives des mélanges.



**Figure 1.4.1.** Le sucre est l'un des nombreux composants du mélange complexe connu sous le nom de café. La quantité de sucre dans une quantité donnée de café est un facteur déterminant de la douceur de la boisson. (crédit : Jane Whitney)

### Solutions

Nous avons précédemment défini les solutions comme des mélanges homogènes, ce qui signifie que la composition du mélange (et donc ses propriétés) est uniforme dans tout son volume. Les solutions sont fréquentes dans la nature et ont également été mises en œuvre dans de nombreuses formes de technologie

artificielle. Nous examinerons plus en détail les propriétés des solutions dans le chapitre sur les solutions et les colloïdes, mais nous présenterons ici certaines des propriétés de base des solutions.

La quantité relative d'un composant donné de la solution est connue sous le nom de **concentration**. Souvent, mais pas toujours, une solution contient un composant dont la concentration est nettement supérieure à celle de tous les autres composants. Ce composant est appelé le **solvant** et peut être considéré comme le milieu dans lequel les autres composants sont dispersés, ou **dissous**. Les solutions dans lesquelles l'eau est le solvant sont, bien sûr, très courantes sur notre planète. Une solution dans laquelle l'eau est le solvant est appelée une **solution aqueuse**.

Un **soluté** est un composant d'une solution qui est généralement présente à une concentration beaucoup plus faible que le solvant. Les concentrations de solutés sont souvent décrites par des termes qualitatifs tels que **dilué** (de concentration relativement faible) et **concentré** (de concentration relativement élevée).

Les concentrations peuvent être évaluées quantitativement en utilisant une grande variété d'unités de mesure, chacune convenant à des applications particulières. La **molarité (M)** est une unité de concentration utile pour de nombreuses applications en chimie. La molarité est définie comme le nombre de moles de soluté dans exactement 1 litre (1 L) de la solution :

$$M = \frac{\text{mol soluté}}{\text{L solution}}$$

#### Exemple 1.4.1 – Calcul des concentrations molaires

Un échantillon de 355 ml de boisson rafraîchissante contient 0,133 mol de saccharose (sucre de table). Quelle est la concentration molaire de saccharose dans la boisson ?

##### Solution

Comme la quantité molaire du soluté et le volume de la solution sont tous deux donnés, la molarité peut être calculée en utilisant la définition de la molarité. Selon cette définition, le volume de la solution doit être converti de mL en L :

$$M = \frac{\text{mol soluté}}{\text{L solution}} = \frac{0,133 \text{ mol}}{355 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}} = 0,375 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

#### Vérifiez votre apprentissage 1.4.1 – Calcul des concentrations molaires

Une cuillère à thé de sucre de table contient environ 0,01 mol de saccharose. Quelle est la molarité du saccharose si une cuillère à thé de sucre a été dissoute dans une tasse de thé d'un volume de 200 ml ?

##### Réponse

0,05 mol/L

**Exemple 1.4.2 – Dérivation des moles et des volumes à partir des concentrations molaires**

Quelle est la quantité de sucre (mol) contenue dans une petite gorgée (~10 ml) de la boisson non alcoolisée de l'exemple précédent ?

**Solution**

Dans ce cas, on peut réarranger la définition de la molarité pour isoler la quantité recherchée, les moles de sucre. Nous substituons alors la valeur de la molarité que nous avons dérivée dans l'exemple précédent, 0,375 mol/L :

$$M = \frac{\text{mol soluté}}{\text{L solution}}$$

$$\text{mol soluté } v = M \times \text{L solution}$$

$$\text{mol soluté} = 0,375 \frac{\text{mol sucre}}{\text{L}} \times \left( 10 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) = 0,004 \text{ mol sucre}$$

**Vérifiez votre apprentissage 1.4.2 – Dérivation des moles et des volumes à partir des concentrations molaires**

Quel volume (ml) du thé sucré décrit dans l'exemple précédent contient la même quantité de sucre (mol) que 10 ml de la boisson non alcoolisée de cet exemple ?

**Réponse**

80 ml

**Exemple 1.4.3 – Calcul des concentrations molaires à partir de la masse du soluté**

Le vinaigre blanc distillé (figure 1.4.2.) est une solution d'acide acétique,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , dans l'eau. Une solution de vinaigre de 0,500 L contient 25,2 g d'acide acétique. Quelle est la concentration de la solution d'acide acétique en unités de molarité ?



**Figure 1.4.2.** Le vinaigre blanc distillé est une solution d'acide acétique dans l'eau.

**Solution**

Comme dans les exemples précédents, la définition de la molarité est l'équation primaire utilisée pour calculer la quantité recherchée. Dans ce cas, la masse du soluté est fournie à la place

de sa quantité molaire, nous devons donc utiliser la masse molaire du soluté pour obtenir la quantité de soluté en moles :

D'abord, trouvez le nombre de moles du soluté :

$$25,2 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } CH_3CO_2H}{60,052 \text{ g } CH_3CO_2H} = 0,420 \text{ g } CH_3CO_2H$$

Ensuite, nous trouvons la molarité :

$$M = \frac{\text{mol soluté}}{\text{L solution}}$$

$$M = \frac{0,420 \text{ mol soluté}}{0,500 \text{ L solution}}$$

$$M = 0,839 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

En d'autres termes:

$$M = \frac{\text{mol soluté}}{\text{L solution}} = 0,839 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$M = \frac{0,839 \text{ mol soluté}}{1,00 \text{ L solution}}$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.4.3 – Calcul des concentrations molaires à partir de la masse du soluté

Calculer la molarité de 6,52 g de  $CoCl_2$  (128,9 g/mol) dissous dans une solution aqueuse d'un volume total de 75,0 ml.

#### Réponse

0,674 mol/L

### Exemple 1.4.4 – Détermination de la masse de soluté dans un volume de solution donné

Combien de grammes de NaCl sont contenus dans 0,250 L d'une solution de 5,30 mol/L?

#### Solution

Le volume et la molarité de la solution sont spécifiés, de sorte que la quantité (mol) de soluté est facilement calculée comme le montre le deuxième exemple :

$$M = \frac{\text{mol soluté}}{\text{L solution}}$$

$$\text{mol soluté} = 5,30 \frac{\text{mol NaCl}}{\text{L}} \times 0,250 \text{ L} = 1,325 \text{ mol NaCl}$$

Enfin, cette quantité molaire est utilisée pour calculer la masse de NaCl :

$$1,325 \text{ mol NaCl} \times \frac{58,44 \text{ g NaCl}}{\text{mol NaCl}} = 77,4 \text{ g NaCl}$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.4.4 – Détermination de la masse de soluté dans un volume de solution donné

Combien de grammes de  $\text{CaCl}_2$  (110,98 g/mol) sont contenus dans 250,0 ml d'une solution de chlorure de calcium à 0,200 mol/L ?

#### Réponse

5,55 g de  $\text{CaCl}_2$

Lorsque l'on effectue des calculs par étapes, comme dans l'exemple précédent, il est important de s'abstenir d'arrondir les résultats des calculs intermédiaires, ce qui peut entraîner des erreurs d'arrondi dans le résultat final. Dans l'exemple précédent, la quantité molaire de NaCl calculée dans la première étape, 1,325 mol, serait correctement arrondie à 1,32 mol si elle devait être déclarée ; cependant, bien que le dernier chiffre (5) ne soit pas significatif, il doit être retenu comme chiffre de garde dans le calcul intermédiaire. Si nous n'avions pas retenu ce chiffre de garde, le calcul final pour la masse de NaCl aurait été de 77,1 g, soit une différence de 0,3 g.

En plus de conserver un chiffre de garde pour les calculs intermédiaires, nous pouvons également éviter les erreurs d'arrondi en effectuant les calculs en une seule étape (voir l'exemple suivant). Cela permet d'éliminer les étapes intermédiaires, de sorte que seul le résultat final est arrondi.

### Exemple 1.4.5 – Détermination du volume de solution contenant une masse donnée de soluté

Dans le troisième exemple, nous avons constaté que la concentration typique du vinaigre était de 0,839 mol/L. Quel volume de vinaigre contient 75,6 g d'acide acétique ?

#### Solution

Tout d'abord, utilisez la masse molaire pour calculer les moles d'acide acétique à partir de la masse donnée :

$$g \text{ soluté} \times \frac{\text{mol soluté}}{g \text{ soluté}} = \text{mol soluté}$$

Ensuite, utilisez la molarité de la solution pour calculer le volume de la solution contenant cette quantité molaire de soluté :

$$\text{mol soluté} \times \frac{L \text{ soluté}}{\text{mol soluté}} = L \text{ soluté}$$

En combinant ces deux étapes en un seul rendement :



$$g \text{ soluté} \times \frac{\text{mol soluté}}{g \text{ soluté}} \times \frac{L \text{ solution}}{\text{mol soluté}} = L \text{ solution}$$

$$75,6 \text{ g } CH_3CO_2H \left( \frac{\text{mol } CH_3CO_2H}{60,05 \text{ g}} \right) \left( \frac{L \text{ solution}}{0,839 \text{ mol } CH_3CO_2H} \right) = 1,50 \text{ L solution}$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.4.5 – Détermination du volume de solution contenant une masse donnée de soluté

Quel volume d'une solution de 1,50 mol/L de KBr contient 66,0 g de KBr ?

#### Réponse

0,370 L

### Autres unités de concentration des solutions

#### Pourcentage de masse

Plus tôt dans ce chapitre, nous avons présenté la composition en pourcentage comme une mesure de la quantité relative d'un élément donné dans un composé. Les pourcentages sont également couramment utilisés pour exprimer la composition des mélanges, y compris les solutions. Le **pourcentage de masse** d'un composant de solution est défini comme le rapport entre la masse du composant et la masse de la solution, exprimé en pourcentage :

$$\text{pourcentage de masse} = \frac{\text{masse du composant}}{\text{masse de la solution}} \times 100\%$$

Nous sommes généralement plus intéressés par les pourcentages de masse des solutés, mais il est également possible de calculer le pourcentage de masse du solvant. Pour exprimer le pourcentage en masse, vous pouvez utiliser le système de mesure de votre choix, mais les mêmes unités doivent être utilisées en haut et en bas de l'équation et le dénominateur est toujours 100 (par exemple : g/100 g, oz/100 oz).

Le pourcentage de masse est également désigné par des noms similaires tels que pourcentage de *masse*, *pourcentage de poids*, *poids/poids en pourcentage* et autres variations sur ce thème. Le symbole le plus courant pour le pourcentage de masse est simplement le signe du pourcentage, %, bien que des symboles plus détaillés soient souvent utilisés, notamment % de masse, % de poids et (w/w) %. L'utilisation de ces symboles plus détaillés peut éviter la confusion des pourcentages de masse avec d'autres types de pourcentages, tels que les pourcentages de volume (qui seront abordés plus loin dans cette section).

Les pourcentages de masse sont des unités de concentration populaires pour les produits de consommation. L'étiquette d'une bouteille typique d'eau de Javel liquide (figure 1.4.3.) indique que la concentration de son ingrédient actif, l'hypochlorite de sodium (NaOCl), est de 7,4 %. Par conséquent, un échantillon de 100,0 g d'eau de Javel contiendrait 7,4 g de NaOCl.



**Figure 1.4.3.** L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium (NaOCl). Cette marque a une concentration de 7,4 % de NaOCl en masse.

### Exemple 1.4.6 – Calcul du pourcentage en fonction de la masse

Un échantillon de 5,0 g de liquide céphalo-rachidien contient 3,75 mg (0,00375 g) de glucose. Quel est le pourcentage en masse de glucose dans le liquide céphalo-rachidien ?

#### Solution

L'échantillon de liquide céphalo-rachidien contient environ 4 mg de glucose dans 5000 mg de liquide, de sorte que la fraction massique du glucose devrait être un peu inférieure à une partie sur 1000, soit environ 0,1 %. Substitution des masses données dans l'équation définissant les rendements en pourcentage de masse :

$$\% \text{ glucose} = \frac{3,75 \text{ mg glucose} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}}{5,0 \text{ g liquide céphalo rachidien}} \times 100\% = 0,075\%$$

Ce résultat est tout à fait comparable à notre estimation approximative (un peu moins de la moitié de la concentration du stock, soit 5 mol/L).

### Vérifiez votre apprentissage 1.4.6 – Calcul du pourcentage en fonction de la masse

Quelle est la concentration de la solution qui résulte de la dilution de 25,0 ml d'une solution de CH<sub>3</sub>OH à 2,04 mol/L à 500,0 ml ?

#### Réponse

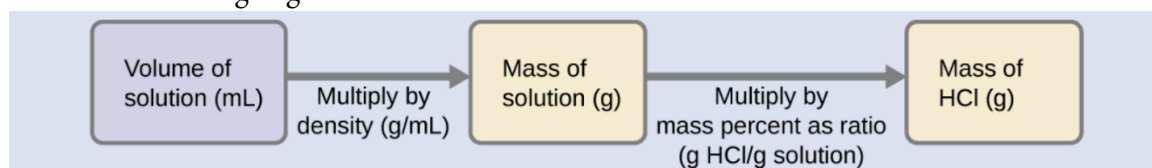
14,8 %

### Exemple 1.4.7 – Calculs utilisant le pourcentage de masse

L'acide chlorhydrique "concentré" est une solution aqueuse de HCl à 37,2 % (en masse) qui est couramment utilisée comme réactif de laboratoire. La densité de cette solution est de 1,19 g/mL. Quelle est la masse de HCl contenue dans 0,500 L de cette solution ?

#### Solution

La concentration de HCl est proche de 40 %, de sorte qu'une portion de 100 g de cette solution contiendrait environ 40 g de HCl. Comme la densité de la solution n'est pas très différente de celle de l'eau (1 g/mL), une estimation raisonnable de la masse de HCl dans 500 g (0,5 L) de la solution est environ cinq fois supérieure à celle d'une portion de 100 g, soit  $5 \times 40 = 200$  g. Afin de calculer la masse du soluté dans une solution à partir de son pourcentage de masse, nous devons connaître la masse correspondante de la solution. En utilisant la densité de la solution donnée, nous pouvons convertir le volume de la solution en masse, et ensuite utiliser le pourcentage de masse donné pour calculer la masse du soluté. Cette approche mathématique est décrite dans cet organigramme :



Pour une annulation correcte de l'unité, le volume de 0,500 L est converti en 500 mL, et le pourcentage de masse est exprimé sous forme de rapport, 37,2 g de HCl/100 g de solution :

$$500 \text{ mL solution} \left( \frac{1,19 \text{ g solution}}{\text{mL solution}} \right) \left( \frac{37,2 \text{ g HCl}}{100 \text{ g solution}} \right) = 221 \text{ g HCl}$$

Cette masse de HCl correspond à notre estimation approximative de 200 g.

### Vérifiez votre apprentissage 1.4.7 – Calculs utilisant le pourcentage de masse

Quel volume de solution concentrée de HCl contient 125 g de HCl ?

#### Réponse

282 ml

### Volume Pourcentage

Les volumes de liquide sur une large gamme de magnitudes sont mesurés de manière pratique à l'aide d'équipements de laboratoire courants et relativement peu coûteux. La concentration d'une solution formée par la dissolution d'un soluté liquide dans un solvant liquide est donc souvent exprimée en **pourcentage de volume**, % vol ou (v/v)% :

$$\text{pourcentage de volume} = \frac{\text{volume de soluté}}{\text{volume solution}} \times 100\%$$

### Exemple 1.4.8 – Calculs utilisant le pourcentage de volume

L'alcool à friction (isopropanol) est généralement vendu sous forme de solution aqueuse à 70 % vol. Si la densité de l'alcool isopropylique est de 0,785 g/mL, combien de grammes d'alcool isopropylique sont présents dans une bouteille de 355 ml d'alcool à friction ?

**Solution**

Selon la définition du pourcentage de volume, le volume d’isopropanol est de 70 % du volume total de la solution. En multipliant le volume d’isopropanol par sa densité, on obtient la masse requise :

$$(355 \text{ mL solution}) \left( \frac{70 \text{ mL alcool isopropylique}}{100 \text{ mL solution}} \right) \left( \frac{0,785 \text{ g alcool isopropylique}}{1 \text{ mL alcool isopropylique}} \right) = 195 \text{ g alcool isopropylique}$$

**Vérifiez votre apprentissage 1.4.8 – Calculs utilisant le pourcentage de volume**

Le vin contient environ 12 % d’éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) en volume. L’éthanol a une masse molaire de 46,06 g/mol et une densité de 0,789 g/ml. Combien de moles d’éthanol sont présentes dans une bouteille de vin de 750 ml ?

**Réponse**

1,5 mol d’éthanol

**Masse-Volume Pourcentage**

Les unités de pourcentage “mixtes”, dérivées de la masse du soluté et du volume de la solution, sont populaires pour certaines applications biochimiques et médicales. Un **pourcentage masse-volume** est un rapport entre la masse d’un soluté et le volume de la solution, exprimé en pourcentage. Les unités spécifiques utilisées pour la masse du soluté et le volume de la solution peuvent varier en fonction de la solution. Par exemple, une solution saline physiologique, utilisée pour préparer des fluides intraveineux, a une concentration de 0,9 % masse/volume (m/v), ce qui indique que la composition est de 0,9 g de soluté pour 100 ml de solution. La concentration de glucose dans le sang (communément appelée “sucre sanguin”) est également généralement exprimée en termes de rapport masse/volume. Bien qu’elle ne soit pas explicitement exprimée en pourcentage, sa concentration est généralement donnée en milligrammes de glucose par décilitre (100 ml) de sang (figure 1.4.4.).



(a)



(b)

**Figure 1.4.4.** Les unités de masse-volume “mixtes” sont couramment rencontrées dans les établissements médicaux. (a) La concentration de NaCl du sérum physiologique est de 0,9 % (m/v). (b) Cet appareil mesure le taux de glucose dans un échantillon de sang. La plage normale de concentration de glucose dans le sang (à jeun) est d'environ 70-100 mg/dL. (crédit a : modification du travail par “The National Guard”/Flickr ; crédit b : modification du travail par Biswarup Ganguly)

### Parties par million et parties par milliard

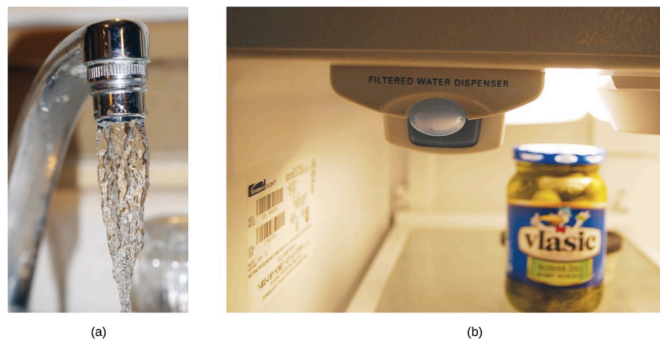
Les très faibles concentrations de solutés sont souvent exprimées à l'aide de petites unités appropriées telles que les **parties par million (ppm)** ou les **parties par milliard (ppb)**. Il existe également des unités ppm et ppb définies par rapport au nombre d'atomes et de molécules.

Les définitions des ppm et des ppb, basées sur la masse, sont données ici :

$$ppm = \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse solution}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$ppb = \frac{\text{mass soluté}}{\text{mass solution}} \times 10^9 \text{ ppb}$$

Les ppm et les ppb sont des unités pratiques pour rendre compte des concentrations de polluants et d'autres contaminants à l'état de traces dans l'eau. Les concentrations de ces contaminants sont généralement très faibles dans les eaux traitées et naturelles, et leurs niveaux ne peuvent dépasser des seuils de concentration relativement bas sans provoquer d'effets néfastes sur la santé et la faune. Par exemple, l'EPA a déterminé que le niveau maximal sans danger de l'ion fluorure dans l'eau du robinet est de 4 ppm. Les filtres à eau en ligne sont conçus pour réduire la concentration de fluorure et de plusieurs autres contaminants à l'état de traces dans l'eau du robinet (figure 1.4.5.).



**Figure 1.4.5.** (a) Dans certaines régions, les concentrations de contaminants à l'état de traces peuvent rendre l'eau du robinet non filtrée impropre à la consommation et à la cuisine. (b) Les filtres à eau en ligne réduisent la concentration de solutés dans l'eau du robinet. (crédit a : modification des travaux de Jenn Durfey ; crédit b : modification des travaux de “vastateparkstaff”/Wikimedia commons)

**Exemple 1.4.9 – Calcul des concentrations en parties par million et en parties par milliard**

Selon l'EPA, lorsque la concentration de plomb dans l'eau du robinet atteint 15 ppb, certaines mesures correctives doivent être prises. Quelle est cette concentration en ppm ? À cette concentration, quelle masse de plomb ( $\mu\text{g}$ ) serait contenue dans un verre d'eau typique (300 ml) ?

**Solution**

Les définitions des unités ppm et ppb peuvent être utilisées pour convertir la concentration donnée de ppb en ppm. La comparaison de ces deux définitions d'unités montre que le ppm est 1000 fois supérieur au ppb ( $1 \text{ ppm} = 10^3 \text{ ppb}$ ). Ainsi:

$$15 \text{ ppb} \times \frac{1 \text{ ppm}}{10^3 \text{ ppb}} = 0,015 \text{ ppm}$$

La définition de l'unité ppb peut être utilisée pour calculer la masse demandée si la masse de la solution est fournie. Cependant, seul le volume de la solution (300 ml) est donné, il faut donc utiliser la densité pour obtenir la masse correspondante. Nous pouvons supposer que la densité de l'eau du robinet est à peu près la même que celle de l'eau pure ( $\sim 1,00 \text{ g/mL}$ ), puisque les concentrations des substances dissoutes ne doivent pas être très importantes. En réorganisant l'équation définissant l'unité ppb et en remplaçant les quantités données, on obtient

$$\begin{aligned} \text{ppb} &= \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse solution}} \times 10^9 \text{ ppb} \\ \text{masse soluté} &= \frac{\text{ppb} \times \text{masse solution}}{10^9 \text{ ppb}} \\ \text{masse soluté} &= \frac{15 \text{ ppb} \times 300 \text{ mL} \times \frac{1,00 \text{ g}}{\text{mL}}}{10^9 \text{ ppb}} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ g} \end{aligned}$$

Enfin, il faut convertir cette masse dans l'unité de microgrammes demandée :

$$4,5 \times 10^{-6} \text{ g} = \frac{1 \mu\text{g}}{10^{-6} \text{ g}} = 4,5 \mu\text{g}$$

**Vérifiez votre apprentissage 1.4.9 – Calcul des concentrations en parties par million et en parties par milliard**

a. L'eau de votre robinet contient 4,0 ppm de fluorure. Un site web affirme que le fluorure est dangereux et que vous pouvez être empoisonné si vous en consommez plus de 5,0 grammes.

Si vous buvez 6 verres (chaque verre équivaut à 0,40 L) d'eau du robinet par jour, combien de temps faudra-t-il avant que vous ne consommiez 5,0 grammes de fluorure (en supposant qu'il ne quitte JAMAIS votre corps ?).

b. On a déterminé qu'un échantillon de 50,0 g d'eaux usées industrielles contenait 0,48 mg de mercure. Exprimez la concentration de mercure dans les eaux usées en unités ppm et ppb.

### Réponse

a. 520 jours

b. 9,6 ppm, 9600 ppb

### Molalité

Une dernière façon d'exprimer la concentration d'une solution est par sa molalité. La **molalité (*b*)** d'une solution correspond aux moles de soluté divisées par les kilogrammes de solvant. Une solution qui contient 1,0 mole de NaCl dissous dans 1,0 kg d'eau est une solution "un-molale" de chlorure de sodium. Le symbole de la molalité est un *b* minuscule écrit en italique.

$$\text{Molalité } (b) = \frac{\text{moles de soluté}}{\text{kilogrammes de solvant}} = \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

La molalité ne diffère de la molarité qu'au niveau du dénominateur. Alors que la molarité est basée sur les litres de solution, la molalité est basée sur les kilogrammes de solvant. Les concentrations exprimées en molalité sont utilisées pour étudier les propriétés des solutions liées à la pression de vapeur et aux changements de température. La molalité est utilisée parce que sa valeur ne change pas avec les changements de température. Le volume d'une solution, en revanche, dépend légèrement de la température.

### Exemple 1.4.10 – Molalité

Déterminez la molalité d'une solution préparée en dissolvant 28,60 g de glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) dans 250 g d'eau.

### Solution

Convertissez les grammes de glucose en moles et divisez-les par la masse de l'eau en kilogrammes :

$$28,60 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180,18 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 0,1587 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

$$\frac{0,1587 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{0,250 \text{ kg } H_2O} = 0,635 \text{ m } C_6H_{12}O_6$$

La réponse représente les moles de glucose par kilogramme d'eau et comporte trois chiffres significatifs.

La molarité et la valeur des solutions aqueuses diluées sont étroitement liées, car la densité de ces solutions est relativement proche de 1,0 g/ml. Cela signifie que 1,0 L de solution a une masse de près de 1,0 kg. Lorsque la solution devient plus concentrée, sa densité ne sera pas aussi proche de 1,0 g/mL et la valeur de la molarité sera différente de celle de la masse. Pour les solutions contenant des solvants autres que l'eau, la molalité sera très différente de la molarité. Assurez-vous que vous faites attention à la quantité utilisée dans un problème donné.

### L'eau comme solvant universel

L'eau est surnommée un *solvant universel* car elle dissout de nombreuses substances en raison des fortes interactions entre les molécules d'eau et celles d'autres substances. L'entropie est une autre force motrice permettant à un liquide de se dissoudre ou de se mélanger à d'autres substances (sachez juste pour l'instant que l'entropie décrit la dispersion de la matière et/ou de l'énergie au sein d'un système ou la mesure du *désordre* d'un système). Le mélange augmente le désordre ou l'entropie. Vous en apprendrez plus sur l'entropie dans le document CHM2531/CHM2532.

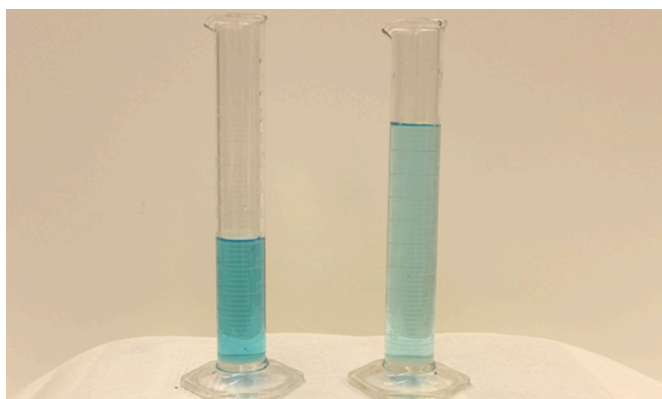
### Effet hydrophobe et effet hydrophile

En raison de son moment dipolaire élevé et de sa capacité à donner et à accepter des protons pour la liaison hydrogène, l'eau est un excellent solvant pour les substances polaires et les électrolytes, qui sont constitués d'ions. Les molécules qui interagissent fortement avec ou aiment les molécules d'eau sont **hydrophiles**, en raison de la liaison hydrogène, des attractions polaires-ioniques ou polaires-polaires. Les molécules non polaires qui ne se mélangent pas à l'eau sont **hydrophobes** ou **lipophiles** car elles ont tendance à se dissoudre dans l'huile. Les grosses molécules telles que les protéines et les acides gras qui ont des parties hydrophiles et hydrophobes sont **amphipathiques** ou **amphiphiles**. Les molécules d'eau se mêlent fortement aux parties hydrophiles par le biais d'une interaction dipôle-dipôle ou d'une liaison hydrogène. Ce point sera examiné en détail dans le document CHM1721.

### Dilution des solutions

**La dilution** est le processus par lequel la concentration d'une solution est diminuée par l'ajout de solvant. Par exemple, on pourrait dire qu'un verre de thé glacé se dilue de plus en plus à mesure que la glace fond. L'eau provenant de la fonte de la glace augmente le volume du solvant (eau) et le volume global de la solution (thé glacé), réduisant ainsi les concentrations relatives des solutés qui donnent son goût à la boisson (figure 1.4.6.).





**Figure 1.4.6.** Les deux solutions contiennent la même masse de nitrate de cuivre. La solution de droite est plus diluée car le nitrate de cuivre est dissous dans plus de solvant. (crédit : Mark Ott)

La dilution est également un moyen courant de préparer des solutions d'une concentration souhaitée. En ajoutant du solvant à une portion mesurée d'une *solution mère* plus concentrée, on peut obtenir une concentration particulière. Par exemple, les pesticides commerciaux sont généralement vendus sous forme de solutions dans lesquelles les ingrédients actifs sont beaucoup plus concentrés que ce qui est approprié pour leur application. Avant de pouvoir être utilisés sur les cultures, ces pesticides doivent être dilués. C'est également une pratique très courante pour la préparation d'un certain nombre de réactifs de laboratoire courants (figure 1.4.7.).



**Figure 1.4.7.** Une solution de  $\text{KMnO}_4$  est préparée en mélangeant de l'eau avec 4,74 g de  $\text{KMnO}_4$  dans un ballon. (crédit : modification du travail par Mark Ott)

Une simple relation mathématique peut être utilisée pour relier les volumes et les concentrations d'une solution avant et après le processus de dilution. Selon la définition de la molarité, la quantité molaire de soluté dans une solution ( $n$ ) est égale au produit de la molarité de la solution ( $M$ ) et de son volume en litres ( $L$ ) :

$$n = ML$$

Des expressions comme celles-ci peuvent être écrites pour une solution avant et après sa dilution :

$$n_1 = M_1L_1$$

$$n_2 = M_2L_2$$

où les indices "1" et "2" se réfèrent respectivement à la solution avant et après la dilution. Comme le

processus de dilution *ne modifie pas la quantité de soluté dans la solution*,  $n_1 = n_2$ . Ainsi, ces deux équations peuvent être égales l'une à l'autre :

$$M_1L_1 = M_2L_2$$

Cette relation est communément appelée l'équation de dilution. Bien que nous ayons dérivé cette équation en utilisant la molarité comme unité de concentration et le litre comme unité de volume, d'autres unités de concentration et de volume peuvent être utilisées, à condition que les unités s'annulent correctement selon la méthode du facteur-étiquette. Reflétant cette polyvalence, l'équation de dilution est souvent écrite sous une forme plus générale :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

où  $C$  et  $V$  sont respectivement la concentration et le volume.

#### **Exemple 1.4.11 – Détermination de la concentration d'une solution diluée**

Si 0,850 L d'une solution de 5,00 mol/L de nitrate de cuivre,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , est dilué à un volume de 1,80 L par l'ajout d'eau, quelle est la molarité de la solution diluée ?

#### **Solution**

On nous donne le volume et la concentration d'une solution mère,  $V_1$  et  $C_1$ , et le volume de la solution diluée résultante,  $V_2$ . Nous devons trouver la concentration de la solution diluée,  $C_2$ . Nous réorganisons donc l'équation de dilution afin d'isoler  $C_2$  :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2}$$

Comme la solution mère est diluée plus de deux fois (le volume passe de 0,85 L à 1,80 L), on s'attendrait à ce que la concentration de la solution diluée soit inférieure à la moitié de 5 mol/L. Nous comparerons cette estimation approximative au résultat calculé afin de vérifier l'absence d'erreurs grossières dans le calcul (par exemple, une substitution incorrecte des quantités données). En substituant les valeurs données aux termes du côté droit de cette équation, on obtient

$$C_2 = \frac{0,850 \text{ L} \times 5,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,80 \text{ L}} = 2,36 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Ce résultat est tout à fait comparable à notre estimation approximative (un peu moins de la moitié de la concentration du stock, soit 5 mol/L).

**Vérifiez votre apprentissage 1.4.11 – Détermination de la concentration d'une solution diluée**

Quelle est la concentration de la solution qui résulte de la dilution de 25,0 ml d'une solution de CH<sub>3</sub>OH à 2,04 mol/L à 500,0 ml ?

**Réponse**

0,102 mol/L CH<sub>3</sub>OH

**Exemple 1.4.12 – Volume d'une solution diluée**

Quel volume de 0,12 mol/L de HBr peut être préparé à partir de 11 ml (0,011 L) de 0,45 mol/L de HBr ?

**Solution**

On nous donne le volume et la concentration d'une solution mère,  $V_1$  et  $C_1$ , et la concentration de la solution diluée résultante,  $C_2$ . Nous devons trouver le volume de la solution diluée,  $V_2$ . Nous réorganisons donc l'équation de dilution afin d'isoler  $V_2$  :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{C_1 V_1}{C_2}$$

Comme la concentration diluée (0,12 mol/L) est légèrement supérieure au quart de la concentration initiale (0,45 mol/L), on s'attendrait à ce que le volume de la solution diluée soit environ quatre fois supérieur au volume initial, soit environ 44 ml. En substituant les valeurs données et en résolvant les volumes inconnus, on obtient ces résultats :

$$V_2 = \frac{\left(0,45 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (0,011 \text{ L})}{\left(0,12 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)}$$

$$V_2 = 0,041 \text{ L}$$

Le volume de la solution à 0,12 mol/L est de 0,041 L (41 ml). Le résultat est raisonnable et se compare bien avec notre estimation approximative.

**Vérifiez votre apprentissage 1.4.10 – Volume d'une solution diluée**

Une expérience de laboratoire demande 0,125 mol/L de HNO<sub>3</sub>. Quel volume de 0,125 mol/L de HNO<sub>3</sub> peut être préparé à partir de 0,250 L de 1,88 mol/L de HNO<sub>3</sub> ?

**Réponse**

3,76 L

**Exemple 1.4.13 – Volume d'une solution concentrée nécessaire à la dilution**

Quel volume de 1,59 mol/L de KOH est nécessaire pour préparer 5,00 L de 0,100 mol/L de KOH ?

**Solution**

On nous donne la concentration d'une solution mère,  $C_1$ , et le volume et la concentration de la solution diluée résultante,  $V_2$  et  $C_2$ . Nous devons trouver le volume de la solution mère,  $V_1$ . Nous réorganisons donc l'équation de dilution afin d'isoler  $V_1$  :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

Comme la concentration de la solution diluée 0,100 mol/L est environ un seizième de celle de la solution mère (1,59 mol/L), on s'attendrait à ce que le volume de la solution mère soit environ un seizième de celui de la solution diluée, soit environ 0,3 litre. En substituant les valeurs données et en résolvant les volumes inconnus, on obtient des rendements :

$$V_1 = \frac{\left(0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (5,00 \text{ L})}{\left(1,59 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)}$$

$$V_1 = 0,314 \text{ L}$$

Ainsi, il faudrait 0,314 L de la solution à 1,59 mol/L pour préparer la solution souhaitée. Ce résultat est conforme à notre estimation approximative.

**Vérifiez votre apprentissage 1.4.11 – Volume d'une solution concentrée nécessaire à la dilution**

Quel volume d'une solution de glucose de 0,575 mol/L,  $C_6H_{12}O_6$ , peut-on préparer à partir de 50,00 ml d'une solution de glucose de 3,00 mol/L ?

**Réponse**

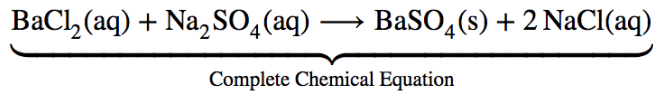
0,261 L

**Équations moléculaires, ioniques complètes et ioniques nettes**

Jusqu'à présent, nous n'avons examiné que les équations moléculaires. Il s'agit des équations de réaction équilibrée dans lesquelles nous avons pris en compte tous les atomes impliqués dans la réaction. Pour certaines réactions, ce n'est pas toute l'histoire. Dans les cas où nous avons des composés ioniques dissous dans l'eau, nous devons aller un peu plus loin.

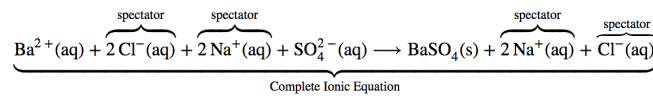
Considérons la **réaction de précipitation** pour la formation du sulfate de baryum. La **précipitation**

est un processus dans lequel une solution homogène réagit pour former un produit solide (appelé le précipité). L'équation chimique complète de cette réaction peut être écrite pour décrire ce qui se passe, et une telle équation est utile pour faire des calculs chimiques.



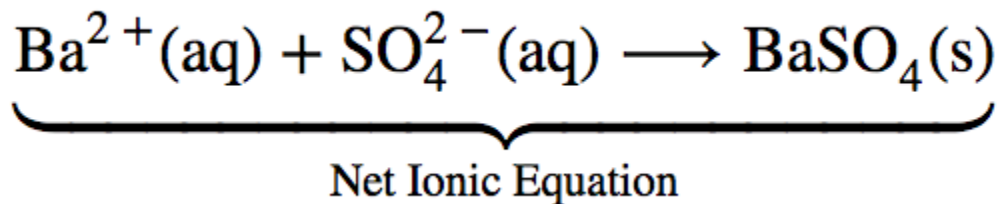
### Équation chimique complète

Cependant, l'équation chimique complète ne représente pas vraiment les particules microscopiques (c'est-à-dire les ions) présentes dans la solution. Nous pourrions donc écrire ci-dessous l'**équation ionique complète**, où les sels aqueux sont écrits comme leurs ions individuels.



### Équation ionique complète

L'équation ionique complète est assez complexe et comprend tellement d'ions différents qu'elle peut prêter à confusion. En tout cas, nous nous intéressons souvent au comportement indépendant des ions, et non au composé spécifique dont ils proviennent. Un précipité de  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  se formera lorsque *toute* solution contenant du  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$  sera mélangée avec *toute* solution contenant du  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  (à condition que les concentrations ne soient pas extrêmement faibles). Cela se produit indépendamment des ions  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$  et  $\text{Na}^{+}(\text{aq})$  dans l'équation ionique complète. Ces ions sont appelés **ions spectateurs** parce qu'ils ne participent pas à la réaction. Lorsque nous voulons mettre l'accent sur le comportement indépendant des ions, une **équation ionique nette** est écrite, en omettant les ions spectateurs. Pour la précipitation de  $\text{BaSO}_4$ , l'équation ionique nette est



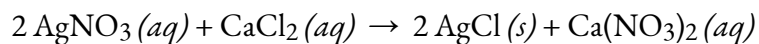
### Équation ionique nette

#### Exemple 1.4.14 – Précipitations d'AgCl

Lorsqu'une solution d' $\text{AgNO}_3$  est ajoutée à une solution de  $\text{CaCl}_2$ , l' $\text{AgCl}$  insoluble précipite. Écrivez trois équations (équation chimique complète, équation ionique complète et équation ionique nette) qui décrivent ce processus.

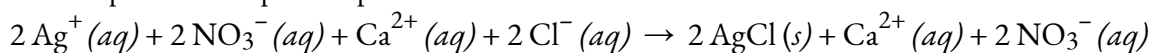
#### Solution

Équation chimique complète :



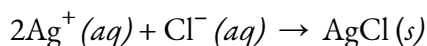
Les états et formules propres à tous les produits sont écrits et l'équation chimique est équilibrée.

Équation ionique complète :



L'AgCl est un solide, il ne se décompose donc pas en ions en solution.

Equation ionique du réseau :

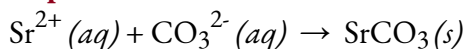


Tous les ions des spectateurs sont éliminés.

### Vérifiez votre apprentissage 1.4.12 – Précipitations d'AgCl

Écrivez des équations ioniques nettes équilibrées pour décrire une réaction qui peut se produire lorsque  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et  $\text{SrCl}_2$  sont mélangés.

**Réponse**

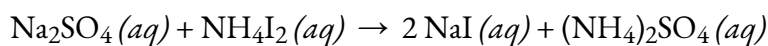


### Exemple 1.4.15 – Combinaison de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et de $\text{NH}_4\text{I}$

Écrivez une équation ionique nette équilibrée pour décrire toute réaction qui se produit lorsque les solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{NH}_4\text{I}$  sont mélangées.

**Solution**

Équation chimique complète :

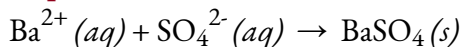


Les deux produits sont aqueux, il n'y a donc pas d'équation ionique nette qui puisse être écrite.

### Vérifiez votre apprentissage 1.4.13 – Combinaison de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et de $\text{NH}_4\text{I}$

Écrivez une équation ionique nette équilibrée pour décrire une réaction qui peut se produire lorsque du  $\text{FeSO}_4$  et  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  est mélangé.

**Réponse**



L'occurrence ou la non-occurrence de précipités peut être utilisée pour détecter la présence ou l'absence de diverses espèces en solution. Une solution de  $\text{BaCl}_2$ , par exemple, est souvent utilisée comme test pour détecter la présence de  $\text{SO}_4^{2-}$  ions. Il existe plusieurs sels insolubles de Ba, mais ils se dissolvent tous dans l'acide dilué, sauf le  $\text{BaSO}_4$ . Ainsi, si une solution de  $\text{BaCl}_2$  est ajoutée à une solution inconnue qui a été préalablement acidifiée, l'apparition d'un précipité blanc est la preuve de la présence du  $\text{SO}_4^{2-}$  ion.



**Figure 1.4.8.** Les trois précipités communs d'halogénure d'argent : AgI, AgBr et AgCl (de gauche à droite). Les halogénures d'argent précipitent hors de la solution, mais forment souvent des suspensions avant de se déposer. Image utilisée avec autorisation (CC BY-SA 3.0 ; Cychr).

Les solutions d' $\text{AgNO}_3$  sont souvent utilisées de la même manière pour tester les ions halogénures. Si une solution d' $\text{AgNO}_3$  est ajoutée à une solution inconnue acidifiée, un précipité blanc indique la présence d'ions  $\text{Cl}^-$ , un précipité de couleur crème indique la présence d'ions  $\text{Br}^-$ , et un précipité jaune indique la présence d'ions  $\text{I}^-$  (figure 1.4.8). D'autres tests peuvent alors être effectués pour voir si un mélange de ces ions est présent. Lorsqu'on ajoute de l' $\text{AgNO}_3$  à l'eau du robinet, il se forme presque toujours un précipité blanc. Les ions  $\text{Cl}^-$  dans l'eau du robinet proviennent généralement du  $\text{Cl}_2$  qui est ajouté aux réserves d'eau municipales pour tuer les micro-organismes.

Les précipités sont également utilisés pour l'analyse quantitative des solutions, c'est-à-dire pour déterminer la quantité de soluté ou la masse de soluté dans une solution donnée. À cette fin, il est souvent pratique d'utiliser le premier des trois types d'équations décrits ci-dessus. Ensuite, les règles de la stoechiométrie peuvent être appliquées.

## Questions

### ★ Questions

- Déterminez la molarité pour chacune des solutions suivantes :
  - 0,444 mole de  $\text{CoCl}_2$  dans 0,654 L de solution
  - 98,0 g d'acide phosphorique,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , dans 1,00 L de solution
  - 0,2074 g d'hydroxyde de calcium,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dans 40,00 ml de solution
  - 10,5 kg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  dans 18,60 L de solution
  - $7,0 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{I}_2$  dans 100,0 ml de solution
  - $1,8 \times 10^4$  mg de HCl dans 0,075 L de solution
- Réfléchissez à cette question : Quelle est la masse du soluté dans 0,500 L de glucose 0,30 M,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , utilisé pour l'injection intraveineuse ?
  - Indiquez les étapes nécessaires pour répondre à la question.

- b. Répondez à la question.
3. Calculez le nombre de moles et la masse du soluté dans chacune des solutions suivantes :
- 2,00 L de 18,5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , acide sulfurique concentré
  - 100,0 ml de  $3,8 \times 10^{-5}$  mol/L de NaCN, la concentration létale minimale de cyanure de sodium dans le sérum sanguin
  - 5,50 L de 13,3 mol/L  $\text{H}_2\text{CO}$ , le formaldéhyde utilisé pour “fixer” les échantillons de tissus
  - 325 ml de  $1,8 \times 10^{-6}$  mol/L  $\text{FeSO}_4$ , la concentration minimale de sulfate de fer détectable par le goût dans l'eau potable
4. Réfléchissez à cette question : Quelle est la molarité du  $\text{KMnO}_4$  dans une solution de 0,0908 g de  $\text{KMnO}_4$  dans 0,500 L de solution ?
- Indiquez les étapes nécessaires pour répondre à la question.
  - Répondez à la question.
5. Calculez la molarité de chacune des solutions suivantes :
- 0,195 g de cholestérol,  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ , dans 0,100 L de sérum, soit la concentration moyenne de cholestérol dans le sérum humain
  - 4,25 g de  $\text{NH}_3$  dans 0,500 L de solution, soit la concentration de  $\text{NH}_3$  dans l'ammoniac domestique
  - 1,49 kg d'alcool isopropylique,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , dans 2,50 L de solution, la concentration d'alcool isopropylique dans l'alcool à friction
  - 0,029 g de  $\text{I}_2$  dans 0,100 L de solution, la solubilité de  $\text{I}_2$  dans l'eau à 20 °C
6. Il y a environ 1,0 g de calcium, sous forme de  $\text{Ca}^{2+}$ , dans 1,0 L de lait. Quelle est la molarité du  $\text{Ca}^{2+}$  dans le lait?
7. Un échantillon de 9,00 g contient 45,0 mg de sucre dissous. Quel est le pourcentage en masse de sucre dans cette solution ?

### ★★ Questions

8. Une solution de nettoyage est l'hypochlorite de sodium (eau de Javel) à 4 % en masse. Si vous utilisez 70 g de solution de nettoyage pour nettoyer votre salle de bain, quelle quantité d'eau de Javel a été utilisée ?
9. Votre bière contient 7% d'alcool par volume. Quelle quantité d'alcool pur avez-vous réellement consommée si votre bouteille contient 7 fl oz et que vous avez bu deux bouteilles et demie ?
10. Vous mélangez 73  $\mu\text{L}$  de colorant de chargement avec 1000  $\mu\text{L}$  d'ADN. Quelle quantité de colorant de charge se trouve dans la solution en pourcentage du volume.
11. Votre taux de glycémie est de 0,2 % (m/v). Combien de grammes de sucre y a-t-il dans votre corps (en supposant que vous ayez 5,1 litres de sang) ?
12. Supposons que le vinaigre que vous utilisez est de 0,76 mol/L d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Quelle est la concentration de votre vinaigre en ppm?
13. Supposons que vous mélangez 50 ml de  $\text{CoCl}_2$  dans 0,654 L de solution. Quelle est la concentration du mélange résultant en ppb ?



14. Vous ajoutez 3,6 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 10,0 g d'eau. Quelle est la molalité de cette solution ?
15. Vous disposez d'un litre de solution saline ( $\text{NaCl}$ ) à 0,15 mol/L. Quelle est la molalité de la solution si  $\text{NaCl}$  a une densité de  $2,16 \text{ g/cm}^3$  (indice :  $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$ ) ?
16. Si l'on dilue 4,12 L d'une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 0,850 mol/L pour obtenir un volume de 10,00 L, quelle est la concentration de la solution obtenue ?

### ★ Questions (partie 2)

17. Quelle est la concentration finale de la solution produite lorsqu'on laisse s'évaporer 225,5 ml d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 0,09988 mol/L jusqu'à ce que le volume de la solution soit réduit à 45,00 ml ?
18. Une expérience dans un laboratoire de chimie générale nécessite une solution de  $\text{HCl}$  à 2,00 mol/L. Combien de ml de  $\text{HCl}$  11,9 mol/L serait nécessaire pour obtenir 250 ml de  $\text{HCl}$  2,00 mol/L ?
19. Écrivez l'équation chimique complète, l'équation ionique complète et l'équation ionique nette pour le mélange de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(aq)$  et de  $\text{H}_3\text{PO}_4(aq)$ .
20. Écrivez l'équation chimique complète, l'équation ionique complète et l'équation ionique nette pour le mélange de  $\text{KCl}(aq)$  et de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(aq)$ .
21. Indiquez le ou les types de réaction que représente chacun des éléments suivants :
- $\text{Ca}(s) + \text{Br}_2(l) \rightarrow \text{CaBr}_2(s)$
  - $\text{Ca}(\text{OH})_2(aq) + 2 \text{HBr}(aq) \rightarrow \text{CaBr}_2(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$
  - $\text{C}_6\text{H}_{12}(l) + 9 \text{O}_2(g) \rightarrow 6 \text{CO}_2(g) + 6 \text{H}_2\text{O}(g)$

### Réponses

- (a) 0,679 mol/L ; (b) 1,00 mol/L ; (c) 0,06998 mol/L ; (d) 1,75 mol/L ; (e) 0,070 mol/L ; (f) 6,6 mol/L
- a) déterminer le nombre de moles de glucose dans 0,500 L de solution ; déterminer la masse molaire du glucose ; déterminer la masse du glucose à partir du nombre de moles et de sa masse molaire ; b) 27 g
- (a) 37,0 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ;  $3,63 \times 10^3 \text{ g H}_2\text{SO}_4$  ; (b)  $3,8 \times 10^{-6} \text{ mol NaCN}$  ;  $1,9 \times 10^{-4} \text{ g NaCN}$  ; (c) 73,2 mol  $\text{H}_2\text{CO}$  ; 2,20 kg  $\text{H}_2\text{CO}$  ; (d)  $5,9 \times 10^{-7} \text{ mol FeSO}_4$  ;  $8,9 \times 10^{-5} \text{ g FeSO}_4$
- (a) Déterminer la masse molaire de  $\text{KMnO}_4$  ; déterminer le nombre de moles de  $\text{KMnO}_4$  dans la solution ; à partir du nombre de moles et du volume de la solution, déterminer la molarité ; (b)  $1,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
- (a)  $5,04 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  ; (b) 0,499 mol/L ; (c) 9,92 mol/L ; (d)  $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
- 0,025 mol/L
- 0.5%
- 2.8 g
- 36,23 ml
- 6.8%
- 1,02 kg
- 45719,97 ppm
- 71 022 727 ppb
- 3,67 mol/kg
- 0,069 mol/kg

16. 0,35 mol/L

17. 0,50 mol/L

18. 42 ml

19. Complète :  $3 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{HNO}_3$ , Ionique complète :  $3 \text{Ca}^{2+} + 6 \text{NO}_3^- + 6 \text{H} + 2 \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{H} + 6 \text{NO}_3^-$ , Net Ionic :  $3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

20. Complète :  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (aq) + 2 \text{KI} (aq) \rightarrow \text{PbI}_2 (s) + 2 \text{KNO}_3 (aq)$ , Ionique complète :  $\text{Pb}^{2+} (aq) + 2 \text{NO}_3^- (aq) + 2 \text{K}^+ (aq) + 2 \text{I}^- (aq) \rightarrow \text{PbI}_2 (aq) + 2 \text{K}^+ (aq) + 2 \text{NO}_3^- (aq)$ , Net Ionic :  $\text{Pb}^{2+} (aq) + 2 \text{I}^- (aq) \rightarrow \text{PbI}_2 (aq)$

21. (a) oxydation-réduction (addition) ; (b) acide-base (neutralisation) ; (c) oxydation-réduction (combustion)

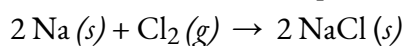
## 1.5 – RÉACTIONS REDOX

---

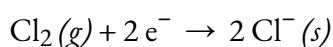
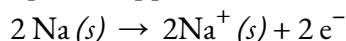
L'atmosphère terrestre contient environ 20 % d'oxygène moléculaire,  $O_2$ , un gaz chimiquement réactif qui joue un rôle essentiel dans le métabolisme des organismes aérobies et dans de nombreux processus environnementaux qui façonnent le monde. Le terme "**oxydation**" a été utilisé à l'origine pour décrire les réactions chimiques impliquant l' $O_2$ , un terme que vous connaissez peut-être dans le contexte de scénarios et d'applications réels comme le brunissement de certains fruits et l'implication des antioxydants. Cependant, dans le domaine des sciences, sa signification a évolué pour faire référence à une classe de réactions large et importante connue sous le nom de réactions d'oxydoréduction (redox). Quelques exemples de ces réactions seront utilisés pour dresser un tableau clair de cette classification, et nous utiliserons les compétences en stœchiométrie que vous avez acquises tout au long de ce chapitre pour équilibrer les réactions d'oxydoréduction et résoudre les quantités/concentrations de réactifs/produits.

### Réactions d'oxydation-réduction (Redox)

Certaines réactions redox impliquent le transfert d'électrons entre les espèces réactives pour donner des produits ioniques, comme la réaction entre le sodium et le chlore pour donner le chlorure de sodium :



Il est utile de considérer le processus en fonction de chaque réactif individuel, c'est-à-dire de représenter le sort de chaque réactif sous la forme d'une équation appelée **demi-réaction** :



Ces équations montrent que les atomes de Na *perdent des électrons* tandis que les atomes de Cl (dans la molécule de  $\text{Cl}_2$ ) en *gagnent*, les indices "s" des ions résultants signifiant qu'ils sont présents sous la forme d'un composé ionique solide. Pour les réactions d'oxydoréduction de ce type, la perte et le gain d'électrons définissent les processus complémentaires qui se produisent :

Oxydation = perte d'électrons

Réduction = gain d'électrons

**Tableau 1.5.1** Trucs et astuces – Acronymes d'oxydation et de réduction

### Trucs et astuces – Acronymes d'oxydation et de réduction

Voici deux acronymes que vous pouvez facilement utiliser pour vous rappeler la différence entre oxydation et réduction :

**OIL RIG**  
**OIL** = *Oxidation Is Loss (of electrons)*  
**RIG** = *Reduction Is Gain (of electrons)*  
**LEO dit GER**  
**LEO** (*signe zodiaque pour le lion*) = **L**oss of **E**lectrons is **O**xydation  
**GER** (*comme le grognement d'un lion - \*grrr\**) = **G**ain of **E**lectrons is **R**eduction

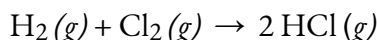
Dans cette réaction, le sodium est donc *oxydé* et le chlore subit une **réduction**. D'un point de vue plus actif, le sodium fonctionne comme un **agent réducteur** (réducteur), puisqu'il fournit des électrons au chlore (ou le réduit). De même, le chlore fonctionne comme un **agent oxydant** (oxydant), puisqu'il élimine efficacement les électrons du sodium (oxyde).

Agent réducteur = espèce qui agent oxydantst oxydée

Agent oxydant = espèce qui est réduite

Par conséquent, étant donné que les électrons sont transférés d'un réactif à un autre, il est important de se rappeler que si quelque chose a été oxydé (il a perdu des électrons), alors quelque chose d'autre a été réduit (il a gagné ces électrons).

Certains processus d'oxydoréduction, cependant, n'impliquent pas de transfert d'électrons. Prenons, par exemple, une réaction similaire à celle qui donne le HCl :



Le produit de cette réaction est un composé covalent, de sorte que le transfert d'électrons au sens explicite n'est pas impliqué. Pour clarifier la similitude de cette réaction avec la précédente et permettre une définition non ambiguë des réactions d'oxydoréduction, une propriété appelée indice d'*oxydation* a été définie. Le **numéro d'oxydation** (ou **état d'oxydation**) d'un élément dans un composé est la charge que ses atomes posséderaient *si le composé était ionique*. Les directives suivantes sont utilisées pour attribuer un indice d'oxydation à chaque élément d'une molécule ou d'un ion.

1. Le nombre d'oxydation d'un atome sous sa forme élémentaire est égal à zéro (par exemple O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Na).
2. Le nombre d'oxydation d'un ion monoatomique est égal à la charge de l'ion (par exemple +1 pour Na<sup>+</sup>, -2 pour O<sup>2-</sup>).
3. La somme des nombres d'oxydation pour tous les atomes d'une molécule ou d'un ion polyatomique est égal à la charge de la molécule ou de l'ion.
4. Les numéros d'oxydation des non-métaux courants sont généralement attribués comme suit :
  - L'hydrogène : +1 lorsqu'il est combiné avec des non-métaux (par exemple H<sub>2</sub>O), -1 lorsqu'il est

combiné avec des métaux et du bore

- Oxygène : -2 dans la plupart des composés (par exemple  $\text{H}_2\text{O}$ ), parfois -1 (peroxydes,  $\text{O}_2^{2-}$ ), très rarement -1/2 (superoxydes,  $\text{O}_2^-$ ), peut être +2 ou -1 lorsqu'il est couplé à un centre plus électronégatif (tel que F) ou à un métal du groupe 1 ou du groupe 2
- Halogènes : -1 pour F toujours (par exemple HF), -1 pour les autres halogènes lorsqu'ils sont combinés avec des métaux, des non-métaux (sauf O), et d'autres halogènes inférieurs dans le groupe

Note : La convention appropriée pour la déclaration de la charge est d'écrire le nombre en premier, suivi du signe (par exemple, 2+), tandis que le nombre d'oxydation est écrit avec la séquence inversée, le signe suivi du nombre (par exemple, +2). Cette convention vise à souligner la distinction entre ces deux propriétés liées.

Quelques conseils à garder à l'esprit pour résoudre les problèmes liés à la détermination du nombre d'oxydation des composés : 1) si deux règles semblent se contredire, suivez la règle qui apparaît en haut de la liste ; 2) pour une espèce à plusieurs atomes, déterminez d'abord les états d'oxydation faciles, puis résolvez pour les autres atomes inconnus.

### Exemple 1.5.1 – Attribution de numéros d'oxydation

Suivez les directives de cette section du texte pour attribuer des numéros d'oxydation à tous les éléments des espèces suivantes :

- $\text{H}_2\text{S}$
- $\text{SO}_3^{2-}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

#### Solution

a. Selon la ligne directrice 4, le nombre d'oxydation de H est de +1.

En utilisant ce nombre d'oxydation et la formule du composé, la ligne directrice 3 peut alors être utilisée pour calculer le nombre d'oxydation du soufre :

$$\begin{aligned}\text{Charge sur } \text{H}_2\text{S} = 0 &= (2 \times +1) + (1 \times x) \\ x &= 0 - (2 \times (+1)) = -2\end{aligned}$$

(b) La ligne directrice 4 suggère que l'indice d'oxydation pour l'oxygène est de -2.

En utilisant ce nombre d'oxydation et la formule de l'ion, la ligne directrice 4 peut alors être utilisée pour calculer le nombre d'oxydation du soufre :

$$\begin{aligned}\text{Charge sur } \text{SO}_3^{2-} = -2 &= (3 \times (-2)) + (1 \times x) \\ x &= -2 - (3 \times (-2)) = +4\end{aligned}$$

(c) Pour les composés ioniques, il est pratique d'attribuer des numéros d'oxydation pour le cation et l'anion séparément.

Selon la ligne directrice 2, l'indice d'oxydation du sodium est de +1.

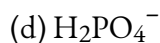
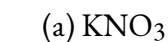
En supposant l'indice d'oxydation habituel pour l'oxygène (-2 selon la ligne directrice 4), l'indice d'oxydation pour le soufre est calculé selon les indications de la ligne directrice 3 :

$$\text{Charge sur } \text{SO}_4^{2-} = -2 = (4 \times (-2)) + (1 \times x)$$

$$x = -2 - (4 \times (-2)) = +6$$

### Vérifiez votre apprentissage 1.5.1 – Attribution de numéros d'oxydation

Attribuez des états d'oxydation aux éléments dont les atomes sont soulignés dans chacun des composés ou ions suivants :



#### Réponse :

(a) N, +5 ; (b) Al, +3 ; (c) N, -3 ; (d) P, +5

En utilisant le concept de nombre d'oxydation, une définition globale de la réaction d'oxydoréduction a été établie. Les **réactions d'oxydoréduction (redox)** sont celles dans lesquelles un ou plusieurs éléments impliqués subissent un changement d'indice d'oxydation. (Bien que la grande majorité des réactions d'oxydoréduction impliquent des changements du nombre d'oxydation pour deux éléments ou plus, il existe quelques exceptions intéressantes à cette règle – voir l'exemple “Description des réactions d'oxydoréduction”). Les définitions des processus complémentaires de cette classe de réaction sont révisées en conséquence, comme indiqué ici :

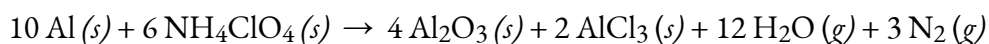
**Oxydation** = augmentation de l'indice d'oxydation

**Réduction** = diminution de l'indice d'oxydation

Pour en revenir aux réactions utilisées pour introduire ce sujet, on peut maintenant les identifier toutes deux comme des processus d'oxydoréduction. Dans la réaction entre le sodium et le chlore pour donner le chlorure de sodium, le sodium est oxydé (son nombre d'oxydation passe de 0 dans Na à +1 dans NaCl) et le chlore est réduit (son nombre d'oxydation passe de 0 dans  $\text{Cl}_2$  à -1 dans NaCl). Dans la réaction entre l'hydrogène moléculaire et le chlore, l'hydrogène est oxydé (son nombre d'oxydation augmente de 0 dans  $\text{H}_2$  à +1 dans HCl) et le chlore est réduit (son nombre d'oxydation diminue de 0 dans  $\text{Cl}_2$  à -1 dans HCl).

#### Types de réactions d'oxydoréduction – Combustion

Plusieurs sous-classes de réactions d'oxydoréduction sont reconnues, notamment les **réactions de combustion** dans lesquelles le réducteur (également appelé *combustible*) et l'oxydant (souvent, mais pas nécessairement, l'oxygène moléculaire) réagissent vigoureusement et produisent des quantités importantes de chaleur, et souvent de lumière, sous la forme d'une flamme. Les réactions fusées-combustibles solides (figure 1.5.1) sont des processus de combustion. Cette équation représente une réaction typique des propergols dans laquelle l'aluminium solide est oxydé par le perchlorate d'ammonium :



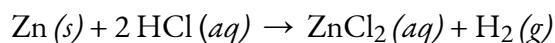


**Figure 1.5.1.** De nombreux carburants pour fusées modernes sont des mélanges solides de substances combinées en quantités soigneusement mesurées et allumées pour produire une réaction chimique générant une poussée. (crédit : modification des travaux par la NASA) (OpenStax, Chemistry. OpenStax CNX. 15 juin 2020 <http://cnx.org/contents/85abf193-2bd2-4908-8563-90b8a7ac8df6> @ 4 Introduction).

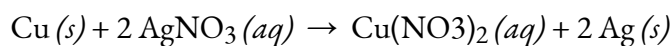
Regardez cette brève vidéo montrant l'essai d'un petit prototype de moteur-fusée hybride destiné à être utilisé dans le nouveau système de lancement spatial développé par la NASA. Les premiers moteurs, qui fonctionnent à 3 s (flamme verte), utilisent un mélange de carburant liquide et d'oxydant, et les seconds, plus puissants, qui fonctionnent à 4 s (flamme jaune), utilisent un mélange solide.

### Types de réactions d'oxydoréduction – Déplacement unique (remplacement)

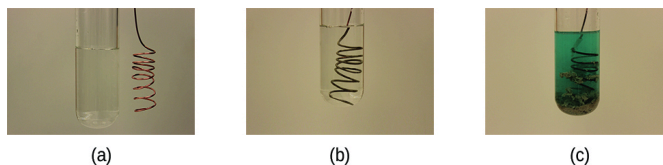
**Les réactions à déplacement unique (remplacement)** sont des réactions d'oxydoréduction dans lesquelles un ion en solution est déplacé (ou remplacé) par l'oxydation d'un élément métallique. Un exemple courant de ce type de réaction est l'oxydation acide de certains métaux :



Les éléments métalliques peuvent également être oxydés par des solutions d'autres sels métalliques, par exemple :



Cette réaction peut être observée en plaçant un fil de cuivre dans une solution contenant un sel d'argent dissous. Les ions argent en solution sont réduits en argent élémentaire à la surface du fil de cuivre, et les ions  $\text{Cu}^{2+}$  résultants se dissolvent dans la solution pour donner une couleur bleue caractéristique (figure 1.5.2).



**Figure 1.5.2.** (a) Un fil de cuivre est représenté à côté d'une solution contenant des ions d'argent(I). (b) Le déplacement des ions argent dissous par les ions cuivre entraîne (c) l'accumulation d'argent métallique de

couleur grise sur le fil et le développement d'une couleur bleue dans la solution, due aux ions cuivre dissous.

(crédit : modification du travail de Mark Ott)

### Exemple 1.5.2 – Décrire les réactions d'oxydoréduction

Identifiez les équations qui représentent les réactions d'oxydoréduction, en donnant un nom à la réaction le cas échéant. Pour les réactions identifiées comme redox, nommer l'oxydant et le réducteur.

- $\text{ZnCO}_3 (s) \rightarrow \text{ZnO} (s) + \text{CO}_2 (g)$
- $2 \text{Ga} (l) + 3 \text{Br}_2 (l) \rightarrow 2 \text{GaBr}_3 (s)$
- $2 \text{H}_2\text{O}_2 (aq) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (l) + \text{O}_2 (g)$
- $\text{BaCl}_2 (aq) + \text{K}_2\text{SO}_4 (aq) \rightarrow \text{BaSO}_4 (s) + 2 \text{KCl} (aq)$
- $\text{C}_2\text{H}_4 (g) + 3 \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{CO}_2 (g) + 2 \text{H}_2\text{O} (l)$

### Solution

Les réactions d'oxydoréduction sont identifiées par définition si un ou plusieurs éléments subissent un changement d'indice d'oxydation.

a. Il ne s'agit pas d'une réaction d'oxydoréduction, puisque les nombres d'oxydation restent inchangés pour tous les éléments.

b. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Le gallium est oxydé, son indice d'oxydation passant de 0 en  $\text{Ga} (l)$  à +3 en  $\text{GaBr}_3 (s)$ . L'agent réducteur est le  $\text{Ga} (l)$ . Le brome est réduit, son indice d'oxydation passant de 0 en  $\text{Br}_2 (l)$  à -1 en  $\text{GaBr}_3 (s)$ . L'agent oxydant est  $\text{Br}_2 (l)$ .

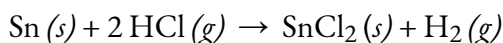
c. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. C'est un processus particulièrement intéressant, car il implique le même élément, l'oxygène, qui subit à la fois une oxydation et une réduction (une réaction dite de *disproportionnement*). L'oxygène est oxydé, son nombre d'oxydation passant de -1 dans  $\text{H}_2\text{O}_2 (aq)$  à 0 dans  $\text{O}_2 (g)$ . L'oxygène est également réduit, son indice d'oxydation passant de -1 dans  $\text{H}_2\text{O}_2 (aq)$  à -2 dans  $\text{H}_2\text{O} (l)$ . Pour les réactions de disproportionnement, la même substance fonctionne comme un oxydant et un réducteur.

d. Il ne s'agit pas d'une réaction d'oxydoréduction puisque les nombres d'oxydation restent inchangés pour tous les éléments.

e. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction (combustion). Le carbone est oxydé, son indice d'oxydation passant de -2 en  $\text{C}_2\text{H}_4 (g)$  à +4 en  $\text{CO}_2 (g)$ . L'agent réducteur (combustible) est le  $\text{C}_2\text{H}_4 (g)$ . L'oxygène est réduit, son indice d'oxydation passant de 0 dans  $\text{O}_2 (g)$  à -2 dans  $\text{H}_2\text{O} (l)$ . L'agent oxydant est  $\text{O}_2 (g)$ .

### Vérifiez votre apprentissage 1.5.2 – Décrire les réactions d'oxydoréduction

Cette équation décrit la production de chlorure d'étain (II) :



S'agit-il d'une réaction d'oxydoréduction ? Si oui, donnez un nom plus précis à la réaction, le cas échéant, et identifiez l'oxydant et le réducteur.



**Réponse**

Oui, une réaction de remplacement unique. Sn (*s*) est le réducteur, HCl (*g*) est l'oxydant.

**Équilibrer les réactions d'oxydoréduction – La méthode des demi-réactions**

Les réactions d'oxydoréduction discutées jusqu'à présent ont eu tendance à être assez simples, et la conservation de la masse (comptage des atomes par type) et la dérivation d'une équation chimique correctement équilibrée ont été relativement simples. L'équilibrage des autres réactions devient plus compliqué lorsqu'elles ont lieu dans un milieu aqueux qui contient souvent de l'eau, des ions hydroniums et des ions hydroxydes comme réactifs ou produits. Bien que ces espèces ne soient pas oxydées ou réduites, elles participent au changement chimique d'autres façons (par exemple en fournissant les éléments nécessaires à la formation d'oxyanions). Les équations représentant ces réactions sont parfois très difficiles à équilibrer par l'inspection, c'est pourquoi des approches systématiques ont été développées pour faciliter le processus. Une approche très utile consiste à utiliser la **méthode des demi-réactions**, qui divise les réactions d'oxydoréduction en leur "moitié" d'oxydation et leur "moitié" de réduction pour faciliter la recherche de l'équation globale. Cette méthode comporte les étapes générales suivantes :

1. Écrivez la forme ionique nette de la réaction (voir la section précédente "Stoechiométrie des solutions" pour vous rafraîchir la mémoire sur l'expression des équations ioniques nettes)
2. Séparez cette équation en ses deux demi-réactions représentant le processus d'oxydoréduction.
3. Équilibrez tous les éléments sauf l'oxygène et l'hydrogène.
4. Équilibrez les atomes d'oxygène en ajoutant des molécules de H<sub>2</sub>O.
5. Équilibrez les atomes d'hydrogène en ajoutant des ions H<sup>+</sup>.
6. Équilibrez la charge nette de chaque côté en ajoutant des électrons.
7. Si nécessaire, multipliez les coefficients de chaque demi-réaction par les plus petits nombres entiers possibles pour obtenir un nombre égal d'électrons dans chacune.
8. Additionnez les demi-réactions équilibrées et simplifiez en supprimant les espèces qui apparaissent des deux côtés de l'équation.
9. Vérifiez votre réaction finale (vérifiez que le nombre d'atomes et les charges totales sont équilibrés)

Les réactions d'oxydoréduction se produisent fréquemment dans les solutions, qui peuvent être acides, basiques ou neutres. Lors de l'équilibrage des réactions d'oxydoréduction, la nature de la solution peut être importante :

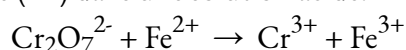
- Solution acide : suivre toutes les étapes 1 à 9 comme d'habitude
- Solution de base : suivez toutes les étapes 1 à 9 comme d'habitude, ajoutez deux "étapes" supplémentaires

à l'étape 5 :

- Ajouter les ions  $\text{OH}^-$  aux *deux* côtés de l'équation en nombre égal au nombre d'ions  $\text{H}^+$ . Une erreur courante des étudiants est d'ajouter des ions  $\text{OH}^-$  à un seul côté de l'équation, mais comme dans les équations mathématiques, si vous ajoutez un élément à un côté, vous *devez* l'ajouter à l'autre côté également (donc, ajoutez le même nombre d'ions  $\text{OH}^-$  aux *deux côtés* !)
- Du côté de l'équation contenant à la fois des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ , on combine ces ions pour obtenir des molécules d'eau.

### Exemple 1.5.3 – Équilibrer les réactions d'oxydoréduction en solution acide

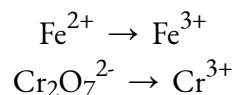
Écrivez une équation équilibrée pour la réaction entre l'ion dichromate et le fer (II) pour donner du fer (III) et du chrome (III) dans une solution acide.



#### Solution

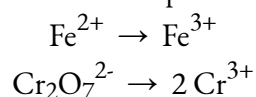
1. *Écrivez les deux demi-réactions.*

Chaque demi-réaction contiendra un réactif et un produit ayant un élément en commun.



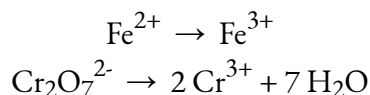
2. *Équilibrez tous les éléments sauf l'oxygène et l'hydrogène.*

La demi-réaction du fer est déjà équilibrée, mais la demi-réaction du chrome montre deux atomes de Cr à gauche et un atome de Cr à droite. En changeant le coefficient du côté droit de l'équation à 2, on obtient un équilibre en ce qui concerne les atomes de Cr.



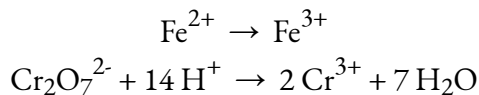
3. *Équilibrez les atomes d'oxygène en ajoutant des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ .*

La demi-réaction du fer ne contient pas d'atomes O. La demi-réaction du chrome montre sept atomes O à gauche et aucun à droite, donc sept molécules d'eau sont ajoutées du côté droit.



4. *Équilibrez les atomes d'hydrogène en ajoutant des ions  $\text{H}^+$ .*

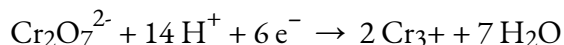
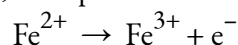
La demi-réaction du fer ne contient pas d'atomes H. La demi-réaction du chrome présente 14 atomes H à droite et aucun à gauche, donc 14 ions hydrogène sont ajoutés à gauche.



5. *Équilibrez la charge en ajoutant des électrons.*

La demi-réaction du fer montre une charge totale de 2+ sur le côté gauche (1 ion  $\text{Fe}^{2+}$ ) et de 3+ sur le côté droit (1 ion  $\text{Fe}^{3+}$ ). L'ajout d'un électron du côté droit porte la charge totale de ce côté à  $(3+) + (1-) = 2+$ , et l'équilibre des charges est atteint.

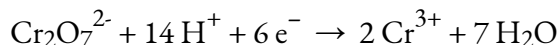
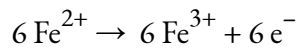
La demi-réaction du chrome montre une charge totale de  $(1 \times 2-) + (14 \times 1+) = 12+$  sur le côté gauche (1 ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et 14 ions  $\text{H}^+$ ). La charge totale du côté droit est de  $(2 \times 3+) = 6 + (2 \text{ ions } \text{Cr}^{3+})$ . L'ajout de six électrons du côté gauche porte la charge totale de ce côté à  $((12+) + (6-)) = 6+$ , et l'équilibre des charges est atteint.



*Remarque* : à ce stade, veuillez toujours à vérifier que l'une de vos équations comporte le ou les électrons du côté des réactifs, tandis que l'autre équation comporte le ou les électrons du côté des produits. Si ce n'est pas le cas, c'est un signe évident que vous avez fait quelque chose de mal – retournez vérifier votre travail pour trouver la ou les erreurs.

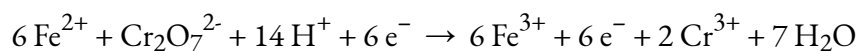
6. *Multipliez les deux demi-réactions pour que le nombre d'électrons dans une réaction soit égal au nombre d'électrons dans l'autre réaction.*

Pour être cohérent avec la conservation de la masse et l'idée que les réactions d'oxydoréduction impliquent le transfert (et non la création ou la destruction) d'électrons, le coefficient de la demi-réaction du fer doit être multiplié par 6.

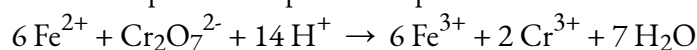


Une bonne façon de vérifier qualitativement votre travail lorsque vous équilibrez les deux demi-réactions est de vous rappeler votre compréhension de l'oxydation et de la réduction. Pour la première réaction,  $6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 6 \text{e}^-$ , l'état d'oxydation du fer passe de +2 à +3, et des électrons sont perdus du côté des produits, il s'agit donc de la demi-réaction d'oxydation. Pour la deuxième réaction, l'état d'oxydation du chrome passe de +6 à +3, et des électrons sont gagnés du côté des réactifs, il s'agit donc de la demi-réaction de réduction.

- *Ajoutez les demi-réactions équilibrées et annulez les espèces qui apparaissent des deux côtés de l'équation:*



Seuls les six électrons sont des espèces redondantes. En les retirant de chaque côté de l'équation, on obtient ici l'équation simplifiée et équilibrée :



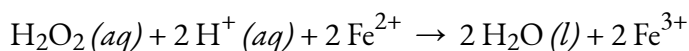
Une dernière vérification de l'équilibre des atomes et des charges confirme que l'équation est équilibrée.

	Réactifs	Produits
Fe	6	6
Cr	2	2
O	7	7
H	14	14
charge	+24	+24

### Vérifiez votre apprentissage 1.5.3 – Équilibrer les réactions d'oxydoréduction en solution acide

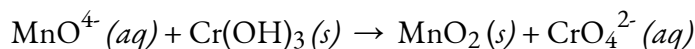
En solution acide, le peroxyde d'hydrogène réagit avec le  $\text{Fe}^{2+}$  pour produire du  $\text{Fe}^{3+}$  et de l' $\text{H}_2\text{O}$ . Écrivez une équation équilibrée pour cette réaction.

#### Réponse



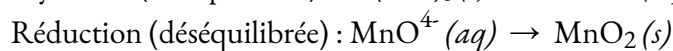
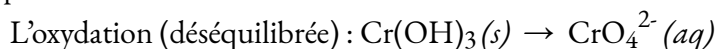
### Exemple 1.5.4 – Équilibrer les réactions d'oxydoréduction dans la solution de base

Équilibrez l'équation de réaction suivante dans la solution de base :

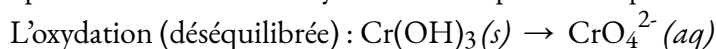


#### Solution

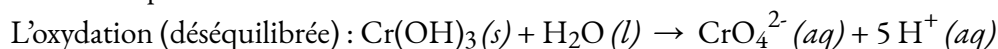
Il s'agit d'une réaction d'oxydation-réduction, il faut donc commencer par rassembler les espèces données en une demi-réaction d'oxydation déséquilibrée et une demi-réaction de réduction déséquilibrée



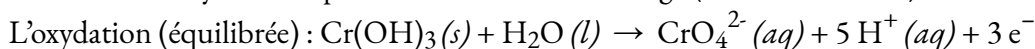
En commençant par la demi-réaction d'oxydation, nous pouvons équilibrer le chrome



En solution acide, nous pouvons utiliser ou générer des ions hydrogène ( $\text{H}^+$ ). L'ajout d'une molécule d'eau du côté gauche fournit l'oxygène nécessaire ; l'hydrogène "restant" apparaît sous la forme de cinq  $\text{H}^+$  du côté droit :



Le côté gauche de l'équation a une charge totale de [0], et le côté droit une charge totale de [-2 + 5 × (+1) = +3]. La différence est de trois, l'ajout de trois électrons au côté droit produit une demi-réaction d'oxydation équilibrée en masse et en charge (en solution acide) :



Vérification de la demi-réaction :

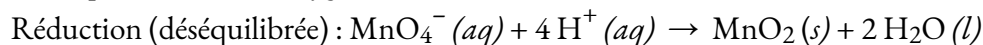
Cr : Est-ce que  $(1 \times 1) = (1 \times 1)$  ? Oui.

H : Est-ce que  $(1 \times 3 + 1 \times 2) = (5 \times 1)$  ? Oui.

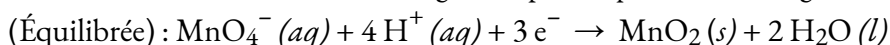
O : Est-ce que  $(1 \times 3 + 1 \times 1) = (4 \times 1)$  ? Oui.

Charge : Est-ce que  $[0] = [1 \times (-2) + 5 \times (+1) + 3 \times (-1)]$  ? Oui.

Travaillez maintenant sur la réduction. Il est nécessaire de convertir les quatre atomes O du  $\text{MnO}_4^-$  moins les deux atomes O du  $\text{MnO}_2$  en deux molécules d'eau. Pour ce faire, il faut ajouter quatre  $\text{H}^+$  pour convertir l'oxygène en deux molécules d'eau :



Ajoutez ensuite trois électrons sur le côté gauche pour équilibrer la charge :



Veillez à vérifier la demi-réaction :

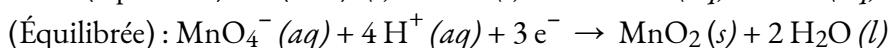
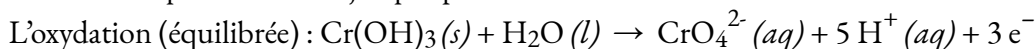
Mn : Est-ce que  $(1 \times 1) = (1 \times 1)$  ? Oui.

H : Est-ce que  $(4 \times 1) = (2 \times 2)$  ? Oui.

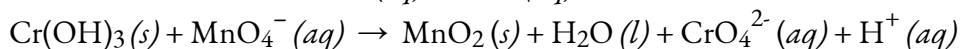
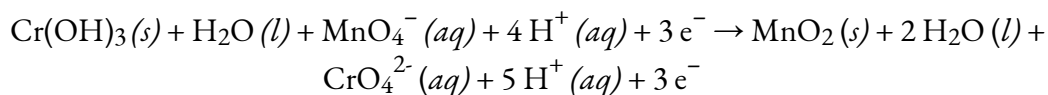
O : Est-ce que  $(1 \times 4) = (1 \times 2 + 2 \times 1)$  ? Oui.

Charge : Est-ce que  $[1 \times (-1) + 4 \times (+1) + 3 \times (-1)] = [0]$  ? Oui.

Rassemblez ce que nous avons jusqu'à présent :



Dans ce cas, les deux demi-réactions impliquent le même nombre d'électrons ; il suffit donc d'additionner les deux demi-réactions.



Vérification de chaque côté de l'équation :

Mn : Est-ce que  $(1 \times 1) = (1 \times 1)$  ? Oui.

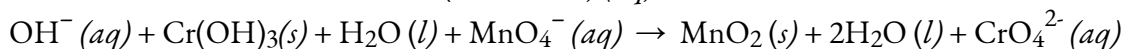
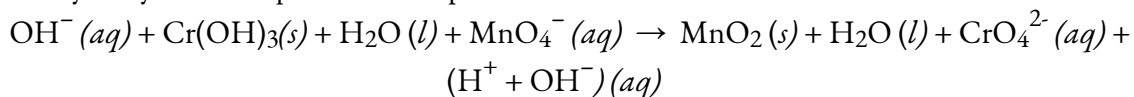
Cr : Est-ce que  $(1 \times 1) = (1 \times 1)$  ? Oui.

H : Est-ce que  $(1 \times 3) = (2 \times 1 + 1 \times 1)$  ? Oui.

O : Est-ce que  $(1 \times 4 + 1 \times 3) = (1 \times 4 + 1 \times 2 + 1 \times 1)$  ? Oui.

Charge : Est-ce que  $[1 \times (-1)] = [1 \times (-2) + 1 \times (+1)]$  ? Oui.

C'est l'équation équilibrée en solution acide. Pour une solution basique, ajoutez un ion hydroxyde de chaque côté et simplifiez :



Vérification de chaque côté de l'équation :

Mn : Est-ce que  $(1 \times 1) = (1 \times 1)$  ? Oui.

Cr : Est-ce que  $(1 \times 1) = (1 \times 1)$  ? Oui.

H : Est-ce que  $(1 \times 1 + 1 \times 3) = (2 \times 2)$  ? Oui.

O : Est-ce que  $(1 \times 1 + 1 \times 4 + 1 \times 3) = (1 \times 4 + 1 \times 2 + 2 \times 1)$  ? Oui.

Charge : Est-ce que  $[1 \times (-1) + 1 \times (-1)] = [1 \times (-2)]$  ? Oui.

C'est l'équation équilibrée dans la solution de base.

### Vérifiez votre apprentissage 1.5.4 – Équilibrer les réactions d'oxydoréduction dans la solution de base

Équilibrez les éléments suivants dans le type de solution indiqué.

(a)  $\text{H}_2 + \text{Cu}^+ ? \text{Cu}$  (solution acide)

(b)  $\text{H}_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 ? \text{Cu}$  (solution de base)

(c)  $\text{Fe} + \text{Ag}^+ ? \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}$

(d) Identifiez les agents oxydants dans les réactions (a), (b) et (c).

(e) Identifiez les agents réducteurs dans les réactions (a), (b) et (c).

#### Réponse

(a)  $\text{H}_2 (g) + \text{Cu}^{2+} (aq) ? 2 \text{H}^+ (aq) + \text{Cu} (s)$  ;

(b)  $\text{H}_2 (g) + \text{Cu}(\text{OH})_2 (s) ? 2 \text{H}_2\text{O} (l) + \text{Cu} (s)$  ;

(c)  $\text{Fe} (s) + 2 \text{Ag}^+ (aq) ? \text{Fe}^{2+} (aq) + 2 \text{Ag} (s)$  ;

(d) agent oxydant = espèce réduite :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ag}^+$

(e) agent réducteur = espèce oxydée :  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Fe}$ .

### Questions

#### ★ Questions

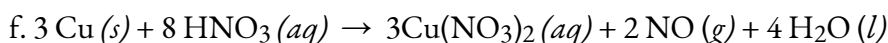
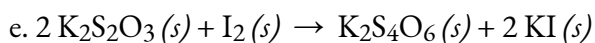
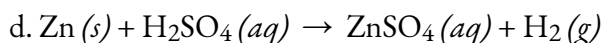
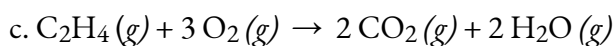
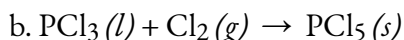
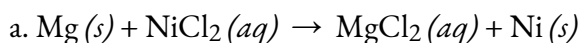
1. Déterminez les états d'oxydation des éléments dans les composés suivants :

- NaI
- GdCl<sub>3</sub>
- LiNO<sub>3</sub>
- H<sub>2</sub>Se
- Mg<sub>2</sub>Si
- RbO<sub>2</sub>, superoxyde de rubidium
- HF

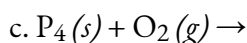
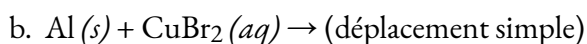
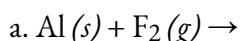
2. Déterminez les états d'oxydation des éléments des composés énumérés. Aucun des composés contenant de l'oxygène n'est un peroxyde ou un superoxyde.

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- Al(OH)<sub>3</sub>
- SeO<sub>2</sub>
- KNO<sub>2</sub>
- In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>
- P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

3. Identifiez les atomes qui sont oxydés et réduits, le changement d'état d'oxydation pour chacun, et les agents oxydants et réducteurs dans chacune des équations suivantes :



4. Compléter et équilibrer les réactions d'oxydoréduction suivantes, qui donnent l'état d'oxydation le plus élevé possible pour les atomes oxydés.

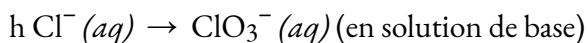
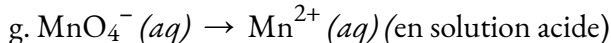
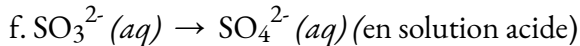
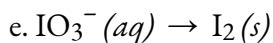
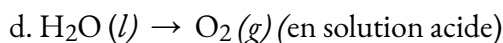
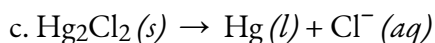
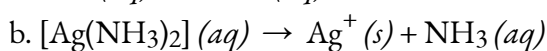
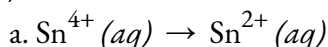


5. Lorsqu'ils sont chauffés à 700-800 °C, les diamants, qui sont du carbone pur, sont oxydés par l'oxygène atmosphérique. (Ils brûlent !) Écrivez l'équation équilibrée de cette réaction.

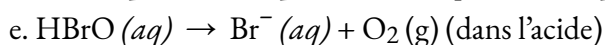
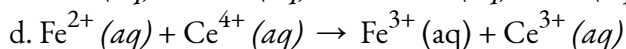
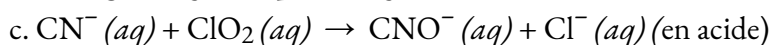
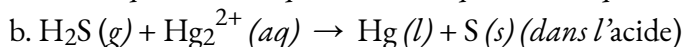
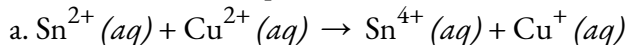
6. L'armée a expérimenté des lasers qui produisent une lumière très intense lorsque le fluor se combine de manière explosive avec l'hydrogène. Quelle est l'équation équilibrée de cette réaction ?

### ★★ Questions

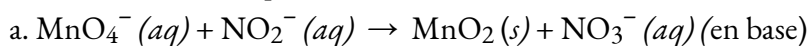
7. Complétez et équilibrez chacune des demi-réactions suivantes (étapes 2-5 de la méthode des demi-réactions) :

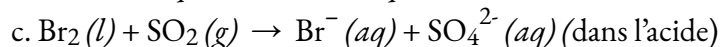
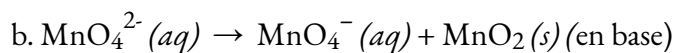


8. Équilibrer chacune des équations suivantes selon la méthode de la demi-réaction :

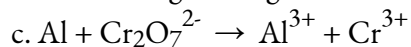
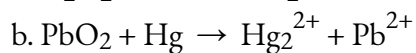
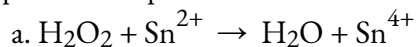


9. Équilibrer chacune des équations suivantes selon la méthode de la demi-réaction :

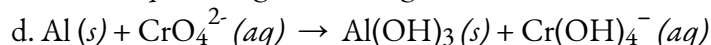
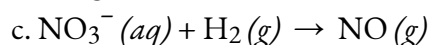
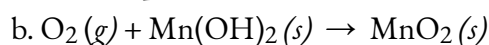
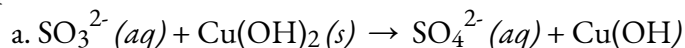




10. Équilibrer ce qui suit en solution acide :



11 Équilibrer les éléments suivants dans la solution de base :



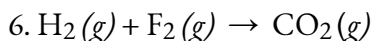
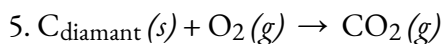
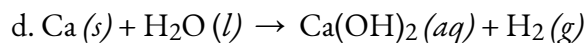
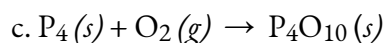
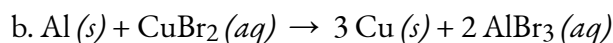
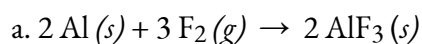
### Réponses

1. (a) Na +1, I -1 ; (b) Gd +3, Cl -1 ; (c) Li +1, N +5, O -3 ; (d) H +1, Se -2 ; (e) Mg +2, Si -4 ; (f) Rb -1, O +0,5 ; (g) H +1, F -1

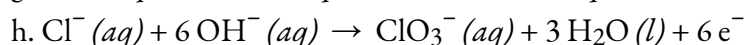
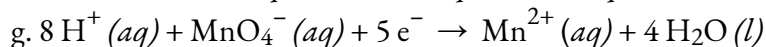
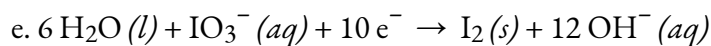
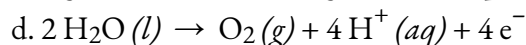
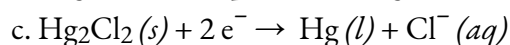
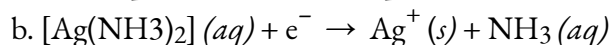
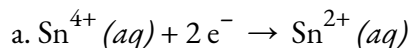
2. (a) H +1, P +5, O -2 ; (b) Al +3, H +1, O -2 ; (c) Se +4, O -2 ; (d) K +1, N +3, O -2 ; (e) In +3, S -2 ; (f) P +3, O -2

3. (a) Mg : oxydé, 0  $\rightarrow$  +2, agent réducteur, Ni : réduit, +2  $\rightarrow$  0, agent oxydant ; (b) P : oxydé, +3  $\rightarrow$  5, agent réducteur, Cl : réduit, 0  $\rightarrow$  -1, agent oxydant ; (c) C : oxydé, -2  $\rightarrow$  +4, agent réducteur, O : réduit, 0  $\rightarrow$  -2, agent oxydant ; (d) Zn : oxydé, 0  $\rightarrow$  +2, agent réducteur, H : réduit, +1  $\rightarrow$  0, agent oxydant ; (e) S : oxydé, +2  $\rightarrow$  +5/2, agent réducteur, I : réduit, 0  $\rightarrow$  -1, agent oxydant ; (f) Cu : oxydé, 0  $\rightarrow$  +2, agent réducteur, N : réduit, +5  $\rightarrow$  +2, agent oxydant

4.

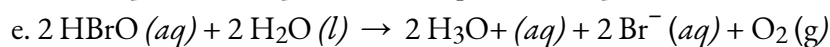
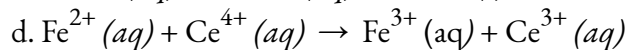
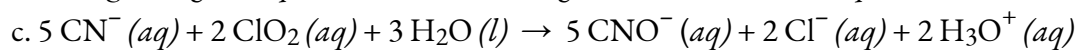
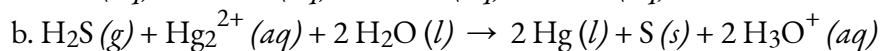
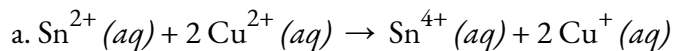


7.

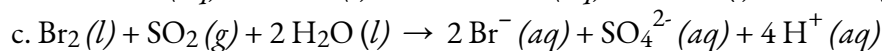
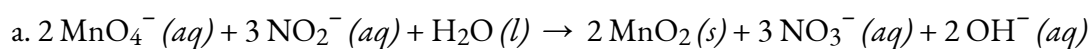




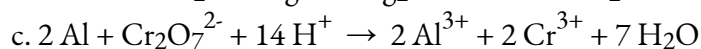
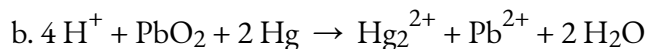
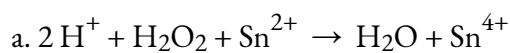
8.



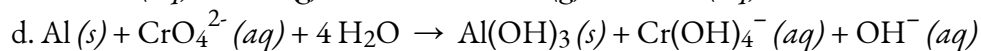
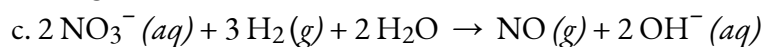
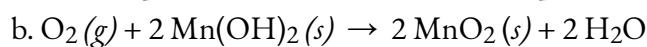
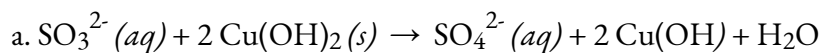
9.



10.



11.





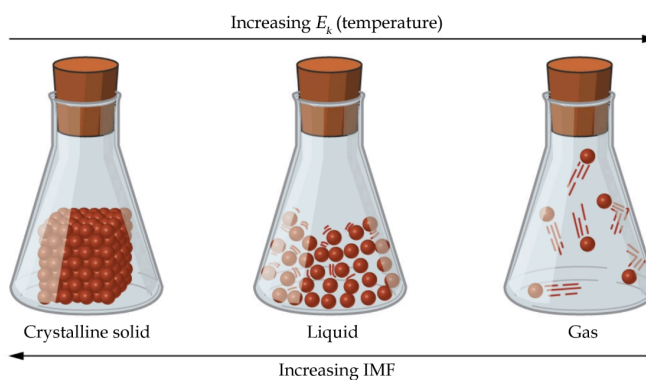
# CHAPITRE 2



## 2.1 – FORCES INTERMOLECULAIRES

### Les États de la Matière

Les différences dans les propriétés d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz reflètent l'amplitude des forces d'attraction entre les atomes, les molécules ou les ions qui composent chaque phase. L'état dans lequel une substance existe dépend de l'importance relative de ses **forces intermoléculaires** (FIM) et des énergies cinétiques ( $E_k$ ) de ses molécules. Les FIM sont les différentes forces d'attraction qui peuvent exister entre les atomes et les molécules d'une substance en raison de phénomènes électrostatiques, comme nous le verrons en détail dans ce module. Ces forces servent à maintenir les particules proches les unes des autres, tandis que l' $E_k$  des particules fournit l'énergie nécessaire pour surmonter les forces d'attraction et ainsi augmenter la distance entre les particules. La figure 2.1.1. illustre comment des changements d'état physique peuvent être induits en modifiant la température, donc l' $E_k$  moyen, d'une substance donnée.



**Figure 2.1.1.** Les transitions entre les états solide, liquide et gaz d'une substance se produisent lorsque les conditions de température ou de pression favorisent les changements associés des forces intermoléculaires.

(Note : l'espace entre les particules dans la phase gazeuse est beaucoup plus grand que celui indiqué).

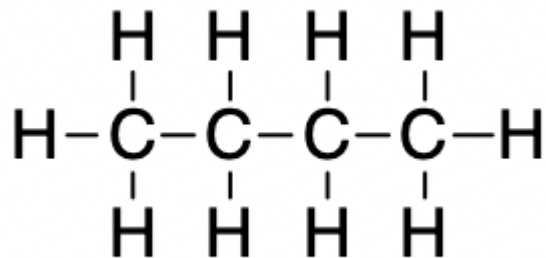
À titre d'exemple des processus décrits dans la figure 2.1.1, prenons un échantillon d'eau. Lorsque l'eau gazeuse est suffisamment refroidie, les attractions entre les molécules d' $H_2O$  seront capables de les maintenir ensemble lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres ; le gaz se condense, formant de l' $H_2O$  liquide. Par exemple, de l'eau liquide se forme à l'extérieur d'un verre froid lorsque la vapeur d'eau présente dans l'air est refroidie ce verre, comme le montre la figure 2.1.2.



**Figure 2.1.2.** La condensation se forme lorsque la vapeur d'eau dans l'air est suffisamment refroidie pour former de l'eau liquide, comme (a) à l'extérieur d'un verre de boisson froide ou (b) sous forme de brouillard (crédit a : modification du travail de Jenny Downing ; crédit b : modification du travail de Cory Zanker)

Nous pouvons également liquéfier de nombreux gaz en les comprimant, si la température n'est pas trop élevée. L'augmentation de la pression rapproche les molécules d'un gaz, de sorte que les attractions entre les molécules deviennent fortes par rapport à leur  $E_k$ . Par conséquent, elles forment des liquides. Le butane,  $C_4H_{10}$ , est le combustible utilisé dans les briquets jetables et est un gaz à température et pression standard.

Nous définissons la **température et la pression standard (STP)** pour les gaz comme étant  $0^\circ\text{C}$  et  $1,00\text{ bar}$  ( $1\text{ bar} = 100\,000\text{ Pa} = 0,987\text{ atm}$ ) afin d'établir des conditions pratiques pour comparer les volumes molaires des gaz. À l'intérieur du compartiment à combustible du briquet, le butane est comprimé à une pression qui entraîne sa condensation à l'état liquide, comme le montre la figure 2.1.3.



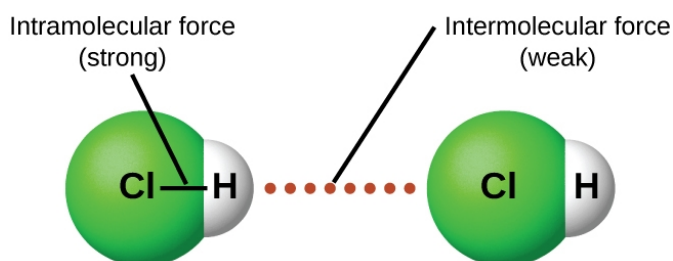
**Figure 2.1.3.** Le butane gazeux est comprimé dans le compartiment de stockage d'un briquet jetable, ce qui entraîne sa condensation à l'état liquide. (crédit : modification du travail par "Sam-Cat"/Flickr)

Enfin, si la température d'un liquide devient suffisamment basse, ou si la pression sur le liquide devient suffisamment élevée, les molécules du liquide n'ont plus assez d' $E_k$  pour surmonter la FIM attractive entre elles, et un solide se forme. Une discussion plus approfondie de ces changements et d'autres changements d'état, ou transitions de phase, est fournie dans une section ultérieure de ce chapitre.

### Forces entre les molécules

Dans des conditions appropriées, les attractions entre toutes les molécules de gaz les amèneront à former des liquides ou des solides. Cela est dû à des forces intermoléculaires, et non à des forces intramoléculaires. Les forces intramoléculaires sont celles qui, au sein de la molécule, maintiennent la molécule ensemble, par exemple les liaisons entre les atomes. Les forces intermoléculaires sont les attractions entre les

molécules, qui déterminent un grand nombre des propriétés physiques d'une substance. La figure 2.1.4. illustre ces différentes forces moléculaires. La force de ces forces d'attraction varie considérablement, bien que les FIM entre les petites molécules soient généralement faibles par rapport aux forces intramoléculaires qui lient les atomes entre eux au sein d'une molécule. Par exemple, pour surmonter les FIM dans une molécule de HCl liquide et la convertir en HCl gazeux, il ne faut qu'environ 17 kilojoules d'énergie. Cependant, pour rompre les liaisons covalentes entre les atomes d'hydrogène et de chlore dans une mole de HCl, il faut environ 25 fois plus d'énergie : 430 kilojoules.

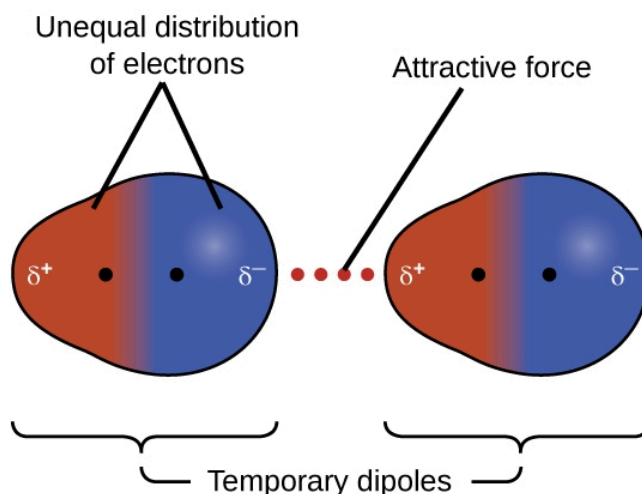


**Figure 2.1.4.** Les forces *intramoléculaires* maintiennent une molécule intacte. Les forces *intermoléculaires* maintiennent de multiples molécules ensemble et déterminent de nombreuses propriétés d'une substance.

Toutes les forces d'attraction entre les atomes et les molécules neutres sont connues sous le nom de **forces de van der Waals**, bien qu'elles soient généralement désignées de manière plus informelle par le terme d'attraction intermoléculaire. Nous examinerons les différents types de FIM dans les trois prochaines sections de ce module.

### Forces de dispersion

L'une des trois forces de van der Waals est présente dans toutes les phases condensées, quelle que soit la nature des atomes ou des molécules qui composent la substance. Cette force attractive est appelée la **force de dispersion de London** en l'honneur du physicien américain d'origine allemande Fritz London qui, en 1928, l'a expliquée pour la première fois. Cette force est souvent appelée simplement la **force de dispersion**. Parce que les électrons d'un atome ou d'une molécule sont en mouvement constant (ou bien parce que la localisation de l'électron est soumise à une variabilité mécanique quantique), à tout moment, un atome ou une molécule peut développer un **dipôle temporaire et instantané** si ses électrons sont répartis de manière asymétrique. Les dipôles sont présents dans les molécules où il y a une dispersion inégale de la charge. Si la densité d'électrons augmente à une extrémité de la molécule, on appelle cette zone un delta négatif ( $\delta^-$ ). Cela signifie alors que l'autre extrémité de la molécule a une densité d'électrons diminuée, c'est pourquoi elle est marquée d'un delta positif ( $\delta^+$ ). Ces étiquettes sont illustrées dans la figure suivante. La présence de ce dipôle peut, à son tour, déformer les électrons d'un atome ou d'une molécule voisine, produisant un **dipôle induit**. Ces deux dipôles temporaires, qui fluctuent rapidement, entraînent donc une attraction électrostatique relativement faible entre les espèces – une force dite de « dispersion » comme celle illustrée dans la figure 2.1.5.



**Figure 2.1.5.** Les forces de dispersion résultent de la formation de dipôles temporaires, comme illustré ici pour deux molécules diatomiques non polaires.

Les forces de dispersion qui se développent entre les atomes de différentes molécules peuvent attirer les deux molécules l'une vers l'autre. Ces forces sont cependant relativement faibles et ne deviennent significatives que lorsque les molécules sont très proches. Les atomes et molécules plus grands et plus lourds présentent des forces de dispersion plus importantes que les atomes et molécules plus petits et plus légers.  $F_2$  et  $Cl_2$  sont des gaz à température ambiante (démontrant des forces d'attraction plus faibles) ;  $Br_2$  est un liquide, et  $I_2$  est un solide (démontrant des forces d'attraction plus fortes). Les tendances des points de fusion et d'ébullition observés pour les halogènes démontrent clairement cet effet, comme le montre le tableau suivant.

**Tableau 2.1.1** Points de fusion et d'ébullition des halogènes

<b>Points de fusion et d'ébullition des halogènes</b>				
<b>Halogène</b>	<b>Masse molaire</b>	<b>Rayon atomique</b>	<b>Point de fusion</b>	<b>Point d'ébullition</b>
fluor, $F_2$	38 g/mol	72 pm	53 K	85 K
chlore, $Cl_2$	71 g/mol	99 pm	172 K	238 K
brome, $Br_2$	160 g/mol	114 pm	266 K	332 K
iode, $I_2$	254 g/mol	133 pm	387 K	457 K
astate, $At_2$	420 g/mol	150 pm	575 K	610 K

L'augmentation des points de fusion et d'ébullition avec l'augmentation de la taille atomique/



moléculaire peut être rationalisée en considérant comment l'ampleur des forces de dispersion est affectée par la structure électronique des atomes ou des molécules dans la substance. Dans un grand atome, les électrons de valence sont, en moyenne, plus éloignés des noyaux que dans un petit atome. Ainsi, ils sont moins étroitement maintenus et peuvent plus facilement former les dipôles temporaires qui produisent l'attraction. La mesure de la facilité ou de la difficulté qu'a une autre charge électrostatique (par exemple, un ion ou une molécule polaire proche) à déformer la distribution de la charge d'une molécule (son nuage d'électrons) est connue sous le nom de **polarisabilité**. Une molécule dont le nuage de charges est facilement déformé est dite très polarisable et aura de grandes forces de dispersion ; une molécule dont le nuage de charges est difficile à déformer n'est pas très polarisable et aura de petites forces de dispersion.

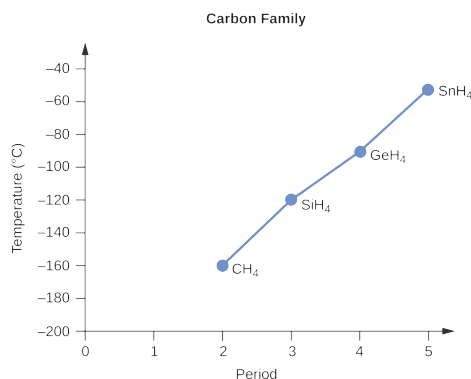
### Exemple 2.1.1 – Les forces de London et leurs effets

Ordonnez les composés suivants d'un élément du groupe 14 et de l'hydrogène du point d'ébullition le plus bas au plus haut :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  et  $\text{SnH}_4$ . Expliquez votre raisonnement.

#### Solution

Vous vous souvenez peut-être des liaisons chimiques et de la géométrie moléculaire de la chimie au secondaire. Tous ces composés sont non polaires, donc ils peuvent seulement subir des forces de dispersion: plus la molécule est petite, moins elle est polarisable et plus les forces de dispersion sont faibles ; plus la molécule est grande, plus les forces de dispersion sont fortes. Les masses molaires de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  et  $\text{SnH}_4$  sont d'environ 16 g/mol, 32 g/mol, 77 g/mol et 123 g/mol, respectivement. Par conséquent, le  $\text{CH}_4$  devrait avoir le point d'ébullition le plus bas et le  $\text{SnH}_4$  le point d'ébullition le plus élevé. Le classement du point d'ébullition le plus bas au point d'ébullition le plus élevé devrait être  $\text{CH}_4 < \text{SiH}_4 < \text{GeH}_4 < \text{SnH}_4$ .

Un graphique des points d'ébullition réels de ces composés par rapport à la période de l'élément du groupe 14 montre que cette prédiction est correcte :



### Vérifiez votre apprentissage 2.1.1 – Les forces de London et leurs effets

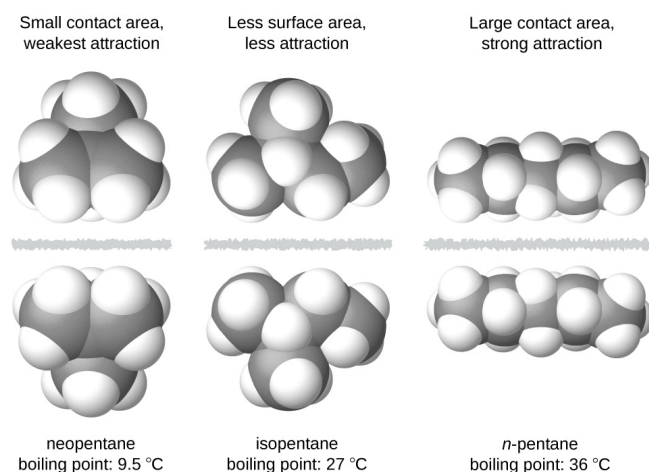
Classer les hydrocarbures suivants du point d'ébullition le plus bas au plus haut :  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  et  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

#### Réponse

$\text{C}_2\text{H}_6 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_4\text{H}_{10}$ . Tous ces composés sont non polaires et n'ont que des forces de

dispersion de London : plus la molécule est grosse, plus les forces de dispersion sont importantes et plus le point d'ébullition est élevé. L'ordre du point d'ébullition le plus bas au plus élevé est donc  $C_2H_6 < C_3H_8 < C_4H_{10}$ .

La forme des molécules affecte également l'ampleur des forces de dispersion entre elles. Par exemple, les points d'ébullition des isomères *n*-pentane, isopentane et néopentane (illustrés dans la figure 2.1.6.) sont respectivement de 36 °C, 27 °C et 9,5 °C. Même si ces composés sont composés de molécules ayant la même formule chimique,  $C_5H_{12}$ , la différence des points d'ébullition suggère que les forces de dispersion dans la phase liquide sont différentes, étant les plus élevées pour le *n*-pentane et les moins élevées pour le néopentane. La forme allongée du *n*-pentane offre une plus grande surface disponible pour le contact entre les molécules, ce qui se traduit par des forces de dispersion plus importantes. La forme plus compacte de l'isopentane offre une plus petite surface disponible pour le contact intermoléculaire et, par conséquent, des forces de dispersion plus faibles. Les molécules de néopentane sont les plus compactes des trois, offrant la plus petite surface disponible pour le contact intermoléculaire et, par conséquent, les forces de dispersion les plus faibles. Ce comportement est analogue aux connexions qui peuvent être formées entre les bandes de fixations de la marque VELCRO : plus la surface de contact de la bande est grande, plus la connexion est forte.



**Figure 2.1.6.** La force des forces de dispersion augmente avec la surface de contact entre les molécules, comme le montrent les points d'ébullition de ces isomères du pentane.

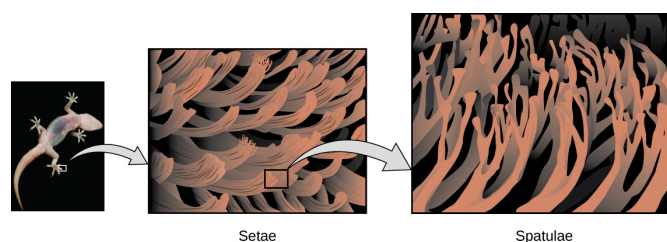
### Geckos et les forces intermoléculaires

Les geckos ont une étonnante capacité à adhérer à la plupart des surfaces. Ils peuvent rapidement traverser des murs lisses et des plafonds qui n'ont pas de prise pour les orteils, et ils le font sans avoir de ventouses ou de substance collante sur les orteils. Et si un gecko peut facilement soulever ses pattes lorsqu'il marche sur une surface, si vous essayez de le ramasser, il reste collé à la surface. Comment les geckos (ainsi que les araignées et certains autres insectes) sont-ils capables de faire cela ? Bien que ce phénomène ait été étudié depuis des centaines d'années, les scientifiques n'ont découvert que récemment les détails du processus qui permet aux pattes des geckos de se comporter de cette façon.

Les orteils des geckos sont couverts de centaines de milliers de minuscules poils appelés *sétules*, chaque

sétule se ramifiant à son tour en centaines de minuscules pointes plates et triangulaires appelées *spatules*. Le nombre énorme de spatules sur ses sétules fournit un gecko, comme le montre la figure 2.1.7, avec une grande surface totale pour s'accrocher à une surface. En 2000, Kellar Autumn, qui dirige une équipe de recherche multi-institutionnelle sur les geckos, a constaté que les geckos adhéraient aussi bien au dioxyde de silicium polaire qu'à l'arséniure de gallium non polaire. Cela a prouvé que les geckos adhèrent aux surfaces en raison des forces de dispersion – des faibles attractions intermoléculaires résultant de distributions de charges temporaires et synchronisées entre molécules adjacentes. Bien que les forces de dispersion soient très faibles, l'attraction totale sur des millions de spatules est suffisamment importante pour supporter plusieurs fois le poids du gecko.

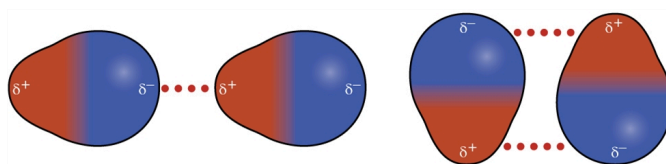
En 2014, deux scientifiques ont développé un modèle pour expliquer comment les geckos peuvent rapidement passer de “collant” à “non collant”. Alex Greaney et Congcong Hu, de l'Université de l'État de l'Oregon, ont décrit comment les geckos peuvent y parvenir en modifiant l'angle entre leurs spatules et la surface. Les pieds des geckos, qui sont normalement non collants, deviennent collants lorsqu'une petite force de cisaillement est appliquée. En bouclant et en déroulant leurs orteils, les geckos peuvent alterner entre le collage et le décollage d'une surface, et donc se déplacer facilement sur celle-ci. Des recherches plus approfondies pourraient éventuellement conduire à la mise au point de meilleurs adhésifs et d'autres applications.



**Figure 2.1.7.** Les orteils des geckos contiennent un grand nombre de minuscules poils (sétules), qui se ramifient en de nombreuses pointes triangulaires (spatules). Les geckos adhèrent aux surfaces en raison des attractions de van der Waals entre la surface et les millions de spatules d'un gecko. En modifiant la façon dont les spatules entrent en contact avec la surface, les geckos peuvent activer et désactiver leur adhérence. (crédit photo : modification du travail par “JC\*+A !”/Flickr)

### Attractions dipôle-dipôle

Vous vous souvenez peut-être de votre cours de chimie au secondaire sur les liaisons chimiques et la géométrie moléculaire, selon lequel les molécules *polaires* ont une charge partielle positive d'un côté et une charge partielle négative de l'autre côté de la molécule – une séparation de charge appelée *dipôle*. Prenons une molécule polaire telle que le chlorure d'hydrogène, HCl. Dans la molécule de HCl, l'atome de Cl, le plus électronégatif, porte la charge partielle négative, tandis que l'atome de H, le moins électronégatif, porte la charge partielle positive. Une force d'attraction entre les molécules de HCl résulte de l'attraction entre l'extrémité positive d'une molécule de HCl et l'extrémité négative d'une autre. Cette force d'attraction est appelée **attraction dipôle-dipôle**, c'est-à-dire la force électrostatique entre l'extrémité partiellement positive d'une molécule polaire et l'extrémité partiellement négative d'une autre, comme l'illustre la figure 2.1.8.



**Figure 2.1.8.** Cette image montre deux arrangements de molécules polaires, comme le HCl, qui permettent une attraction entre l'extrémité négative partielle d'une molécule et l'extrémité positive partielle d'une autre.

L'effet d'une attraction dipôle-dipôle est apparent lorsque l'on compare les propriétés des molécules de HCl à celles des molécules de F<sub>2</sub> non polaires. Le HCl et le F<sub>2</sub> sont tous deux constitués du même nombre d'atomes et ont approximativement la même masse moléculaire. À une température de 150 K, les molécules des deux substances auraient la même valeur moyenne d' $E_k$ . Cependant, les attractions dipôle-dipôle entre les molécules de HCl sont suffisantes pour provoquer leur condensation pour former un liquide, alors que les forces de dispersion relativement plus faibles entre les molécules de F<sub>2</sub> non polaires ne le sont pas, et donc cette substance est gazeuse à cette température. Le point d'ébullition plus élevé du HCl (188 K) par rapport au F<sub>2</sub> (85 K) reflète la plus grande force des attractions dipolaires-dipolaires entre les molécules de HCl, par rapport aux attractions entre les molécules de F<sub>2</sub> non polaires. Nous utiliserons souvent des valeurs telles que les points d'ébullition ou de congélation, ou les enthalpies de vaporisation ou de fusion, comme indicateurs des forces d'attraction relatives des FIM présents dans différentes substances.

### Exemple 2.1.2 – Les forces dipolaires et leurs effets

Prédisez lequel aura le point d'ébullition le plus élevé entre le N<sub>2</sub> ou le CO. Expliquez votre raisonnement.

#### Solution

Le CO et le N<sub>2</sub> sont tous deux des molécules diatomiques ayant une masse d'environ 28 amu, ils subissent donc des forces de dispersion similaires à celles de London. Comme le CO est une molécule polaire, il subit des attractions dipolaires-dipolaires. Comme N<sub>2</sub> est non polaire, ses molécules ne peuvent pas présenter d'attractions dipolaires-dipolaires. Les attractions dipôle-dipôle entre les molécules de CO sont comparativement plus fortes que les forces de dispersion entre les molécules de N<sub>2</sub> non polaires, de sorte que le CO devrait avoir le point d'ébullition le plus élevé.

### Vérifiez votre apprentissage 2.1.2 – Les forces dipolaires et leurs effets

Prévoyez lequel aura le point d'ébullition le plus élevé : ICl ou Br<sub>2</sub>. Expliquez votre raisonnement.

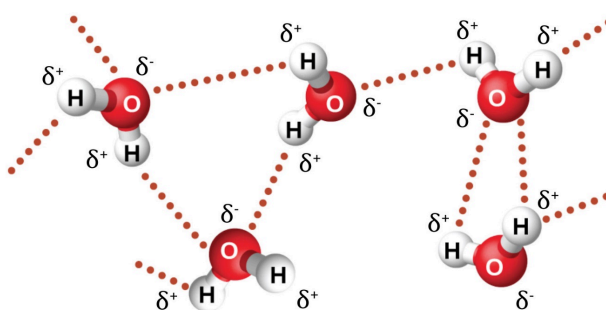
#### Réponse

ICl. ICl et Br<sub>2</sub> ont des masses similaires (~160 amu) et possèdent donc des forces de dispersion londoniennes similaires. ICl est polaire et présente donc également des attractions dipolaires-dipolaires ; Br<sub>2</sub> est non polaire et ne le fait pas. Les attractions dipôle-dipôle relativement

plus fortes nécessitent plus d'énergie pour être surmontées, c'est pourquoi ICl aura le point d'ébullition le plus élevé.

### Liaison hydrogène

Le fluorure de nitrosyle (NOCl, masse moléculaire 49 amu) est un gaz à température ambiante. L'eau (H<sub>2</sub>O, masse moléculaire 18 amu) est un liquide, même si elle a une masse moléculaire plus faible. Il est évident que nous ne pouvons pas attribuer cette différence entre les deux composés aux forces de dispersion. Les deux molécules ont à peu près la même forme et l'NOCl est la molécule la plus lourde et la plus grosse. On s'attend donc à ce qu'elle subisse des forces de dispersion plus fortes. En outre, nous ne pouvons pas attribuer cette différence de points d'ébullition à des différences de moments dipolaires des molécules. Les deux molécules sont polaires et présentent des moments dipolaires comparables. La grande différence entre les points d'ébullition est due à une attraction dipôle-dipôle particulièrement forte qui peut se produire lorsqu'une molécule contient un atome d'hydrogène lié à un atome de fluor, d'oxygène ou d'azote. Ces trois éléments ont des valeurs très élevées d'*électronégativité*, la capacité d'un atome à attirer la densité d'électrons dans une liaison chimique vers son propre noyau (défini et discuté dans la section 9.3). La très grande différence d'électronégativité entre l'atome H (2.1) et l'atome auquel il est lié (4.0 pour un atome F, 3.5 pour un atome O, ou 3.0 pour un atome N), combinée à la très petite taille d'un atome H et aux tailles relativement petites des atomes F, O ou N, conduit à des *charges partielles très concentrées* avec ces atomes. Les molécules ayant des fragments F-H, O-H ou N-H sont très fortement attirées par les fragments similaires des molécules voisines, un type d'attraction dipôle-dipôle particulièrement fort appelé **liaison hydrogène**. Parmi les exemples de liaisons hydrogène, on peut citer HF...HF, H<sub>2</sub>O...HOH et H<sub>3</sub>N...HNH<sub>2</sub>, où les liaisons hydrogène sont indiquées par des points. La figure 2.1.9. illustre les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

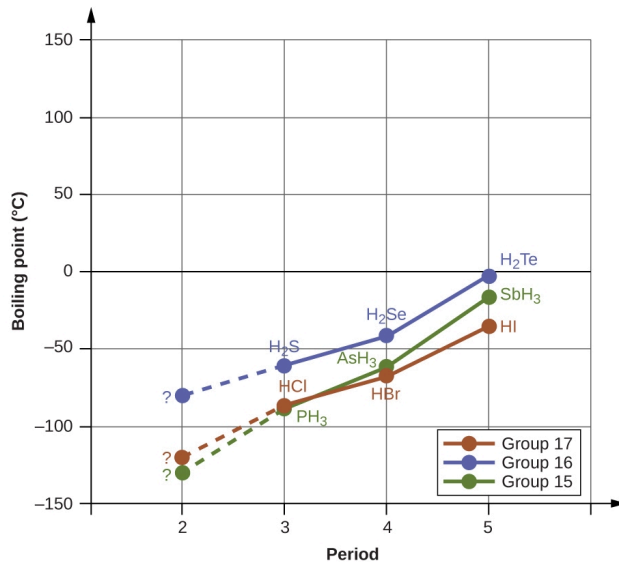


**Figure 2.1.9.** Les molécules d'eau participent à de multiples interactions de liaisons d'hydrogène avec les molécules d'eau voisines.

Malgré l'utilisation du mot "liaison", gardez à l'esprit que les liaisons hydrogène sont des forces d'attraction *intermoléculaires*, et non des forces d'attraction *intramoléculaires* (liaisons covalentes). Les liaisons hydrogène sont beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes, seulement 5 à 10% environ aussi fortes, mais sont généralement beaucoup plus fortes que les autres forces d'attraction et de dispersion dipolaires.

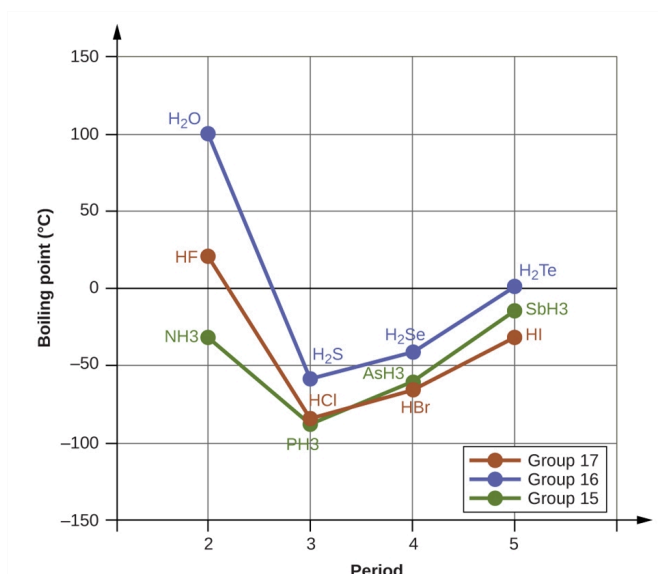
Les liaisons hydrogène ont un effet prononcé sur les propriétés des phases condensées (liquides et solides). Par exemple, examinez les tendances des points d'ébullition des hydrures du groupe 15 (NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>,

AsH<sub>3</sub> et SbH<sub>3</sub>), des hydrures du groupe 16 (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se et H<sub>2</sub>Te) et des hydrures du groupe 17 (HF, HCl, HBr et HI). Les points d'ébullition des trois hydrures les plus lourds pour chaque groupe sont indiqués sur la figure 2.1.10. Au fur et à mesure que l'on descend dans l'un de ces groupes, les polarités des molécules diminuent légèrement, alors que la taille des molécules augmente considérablement. L'effet des forces de dispersion de plus en plus fortes domine celui des attractions dipôle-dipôle de plus en plus faibles, et on observe que les points d'ébullition augmentent régulièrement.



**Figure 2.1.10.** Pour les hydrures des groupes 15, 16 et 17, les points d'ébullition de chaque classe de composés augmentent avec l'augmentation de la masse moléculaire des éléments dans les périodes 3, 4 et 5.

Si nous utilisons cette tendance pour prévoir les points d'ébullition de l'hydrure le plus léger pour chaque groupe, nous nous attendons à ce que le NH<sub>3</sub> bouille à environ -120 °C, le H<sub>2</sub>O à environ -80 °C et le HF à environ -110 °C. Toutefois, lorsque nous mesurons les points d'ébullition de ces composés, nous constatons qu'ils sont nettement plus élevés que les tendances prévues, comme le montre la figure 2.1.11. Le contraste saisissant entre nos prévisions naïves et la réalité fournit des preuves irréfutables de la solidité de la liaison hydrogène.



**Figure 2.1.11.** En comparaison avec les périodes 3-5, les hydrides binaires des éléments de la période 2 des groupes 17, 16 et 15 (F, O et N, respectivement) présentent des points d'ébullition anormalement élevés en raison des liaisons hydrogène.

### Exemple 2.1.3 – Effet des liaisons d'hydrogène sur les points d'ébullition

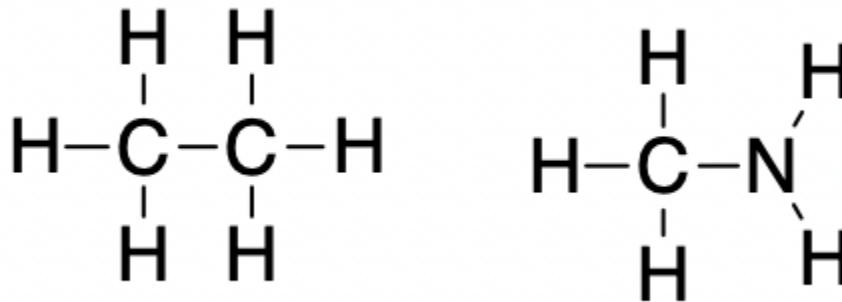
Considérons les composés diméthyléther ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), et propane ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Leurs points d'ébullition, en ordre aléatoire, sont de  $-42,1\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-24,8\text{ }^\circ\text{C}$  et  $78,4\text{ }^\circ\text{C}$ . Associez chaque composé avec son point d'ébullition. Expliquez votre raisonnement.

#### Solution

Les formes prévues par VSEPR de  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  sont similaires, tout comme leurs masses molaires ( $46\text{ g/mol}$ ,  $46\text{ g/mol}$  et  $44\text{ g/mol}$ , respectivement), de sorte qu'elles présenteront des forces de dispersion similaires. Comme le  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  est non polaire, il ne peut présenter que des forces de dispersion. Comme  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  est polaire, il subira également des attractions dipolaires-dipolaires. Enfin,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  possède un groupe  $-\text{OH}$ , et il subira donc l'attraction dipôle-dipôle unique en son genre, connue sous le nom de liaison hydrogène. Ainsi, l'ordre en termes de force des FIM, et donc de points d'ébullition, est  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{OCH}_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Le point d'ébullition du propane est de  $-42,1\text{ }^\circ\text{C}$ , celui du diméthyléther est de  $-24,8\text{ }^\circ\text{C}$ , et celui de l'éthanol est de  $78,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Vérifiez votre apprentissage 2.1.3 – Effet des liaisons d'hydrogène sur les points d'ébullition

L'éthane ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ) a un point de fusion de  $-183\text{ }^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition de  $-89\text{ }^\circ\text{C}$ . Prévoir les points de fusion et d'ébullition relatifs de la méthylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ). Expliquez votre raisonnement.



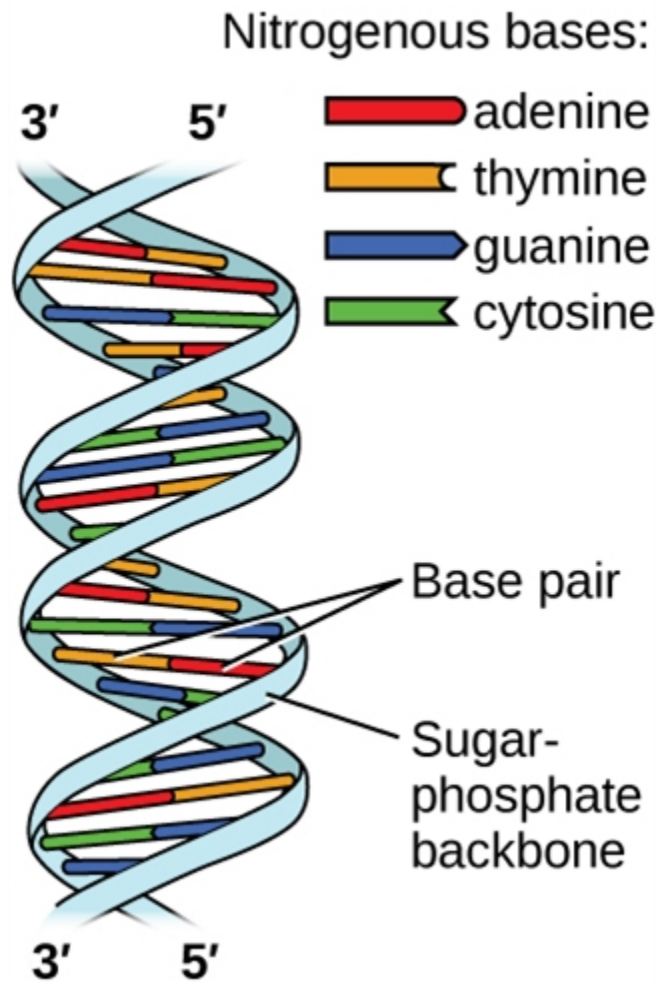
### Réponse

$\text{CH}_3\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  sont similaires en taille et en masse, mais la méthylamine possède deux liaisons N-H et présente donc une liaison hydrogène. Cela augmente considérablement ses IMF, et donc ses points de fusion et d'ébullition. Par conséquent, on prévoit que le point de fusion et le point d'ébullition de la méthylamine seront nettement plus élevés que ceux de l'éthane. Notre prédiction est confirmée par les valeurs de la littérature : Le  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  a un point de fusion de  $-93\text{ }^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition de  $-6\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Liaison de l'hydrogène et de l'ADN

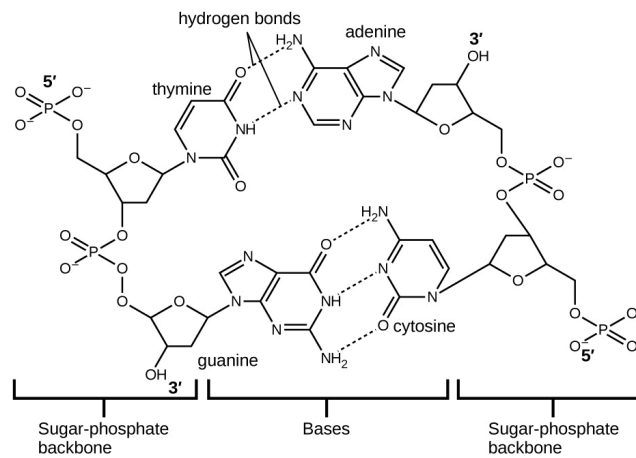
L'acide désoxyribonucléique (ADN) se trouve dans tout organisme vivant et contient l'information génétique qui détermine les caractéristiques de l'organisme, fournit le schéma directeur pour la fabrication des protéines nécessaires à la vie, et sert de modèle pour transmettre cette information à la descendance de l'organisme. Une molécule d'ADN est constituée de deux chaînes (anti-)parallèles de nucléotides répétitifs, qui forment sa structure en double hélice bien connue, comme le montre la figure 2.1.12.





**Figure 2.1.12.** Deux molécules d'ADN séparées forment une hélice à double brin dans laquelle les molécules sont maintenues ensemble par une liaison hydrogène. (crédit : modification des travaux de Jerome Walker, Dennis Myts)

Chaque nucléotide contient un sucre (désoxyribose) lié à un groupe phosphate d'un côté, et une des quatre bases azotées de l'autre. Deux de ces bases, la cytosine (C) et la thymine (T), sont des structures à un seul anneau appelées pyrimidines. Les deux autres, l'adénine (A) et la guanine (G), sont des structures à double anneau appelées purines. Ces bases forment des paires de bases complémentaires composées d'une purine et d'une pyrimidine, l'adénine étant associée à la thymine, et la cytosine à la guanine. Chaque paire de bases est maintenue ensemble par une liaison hydrogène. A et T partagent deux liaisons hydrogène, C et G en partagent trois, et les deux paires ont une forme et une structure similaires Figure 2.1.13.



**Figure 2.1.13.** La géométrie des molécules de base entraîne une liaison hydrogène maximale entre l'adénine et la thymine (AT) et entre la guanine et la cytosine (GC), ce qu'on appelle des “paires de bases complémentaires”.

L'effet cumulatif de millions de liaisons hydrogène maintient effectivement les deux brins d'ADN ensemble. Il est important de noter que les deux brins d'ADN peuvent relativement facilement se “dézipper” au milieu, car les liaisons hydrogène sont relativement faibles par rapport aux liaisons covalentes qui maintiennent ensemble les atomes des différentes molécules d'ADN. Cela permet aux deux brins de fonctionner comme un modèle pour la réplication.

### Résumé

Les transitions entre les phases solide et liquide ou liquide et gazeuse sont dues à des changements dans les interactions intermoléculaires mais n'affectent pas les interactions intramoléculaires. Les trois principaux types d'interactions intermoléculaires sont les interactions dipôle-dipôle, les forces de dispersion de London (ces deux dernières sont souvent appelées collectivement forces de van der Waals) et les liaisons hydrogène. Les interactions dipôle-dipôle proviennent des interactions électrostatiques des extrémités positives et négatives de molécules ayant des moments dipolaires permanents; leur force est proportionnelle à l'amplitude du moment dipolaire et à  $1/r^6$ , où  $r$  est la distance entre les dipôles. Les forces de dispersion de London sont dues à la formation de moments dipolaires instantanés dans les molécules polaires ou non polaires à la suite de fluctuations de courte durée de la distribution de la charge électronique, qui à leur tour provoquent la formation temporaire d'un dipôle induit dans les molécules adjacentes. Comme dans le cas des interactions dipôle-dipôle, leur énergie chute de  $1/r^6$ . Les grands atomes ont tendance à être plus polarisables que les petits car leurs électrons extérieurs sont moins étroitement liés et sont donc plus facilement perturbés. Les liaisons hydrogène sont des interactions dipôle-dipôle particulièrement fortes entre des molécules qui ont de l'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif, comme O, N ou F. L'atome H partiellement chargé positivement qui en résulte sur une molécule (le *donneur de liaison hydrogène*) peut interagir fortement avec une paire d'électrons isolés d'un atome O, N ou F partiellement chargé négativement sur des molécules adjacentes (l'*accepteur de liaison hydrogène*). En raison de la forte liaison hydrogène entre les molécules d'eau

O·H>, l'eau a un point d'ébullition exceptionnellement élevé, et la glace a une structure ouverte, en forme de cage, qui est moins dense que l'eau liquide. Le tableau suivant résume la situation :

**Tableau 2.1.2** Énergies de liaison relatives des forces intermoléculaires

Énergies de liaison relatives des forces intermoléculaires		
Force intermoléculaire	Visuel	Énergie (kJ/mol) <sup>†</sup>
Dispersion de London		Moins de 4 – 63
Dipole-dipôle		2 – 8
Liaisons hydrogène		4 – 50

<sup>†</sup> Ege, Seyhan (2003) Chimie organique : Structure et réactivité. Houghton Mifflin College. ISBN 0618318097. pp. 30–33, 67.

## Questions

### ★ Questions

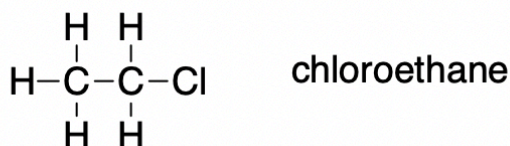
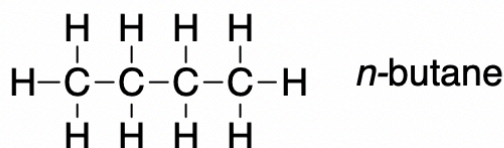
- Ouvrez le PhET States of Matter Simulation pour répondre aux questions suivantes :
  - Sélectionnez l'onglet Solide, Liquide, Gaz. Explorez en sélectionnant différentes substances, en chauffant et en refroidissant les systèmes, et en changeant l'état. Quelles similitudes remarquez-vous entre les quatre substances pour chaque phase (solide, liquide, gaz) ? Quelles différences remarquez-vous ?
  - Pour chaque substance, sélectionnez chacun des états et enregistrez les températures données. Comment les températures données pour chaque état sont-elles en corrélation avec les forces de leurs attractions intermoléculaires ? Expliquez.
  - Sélectionnez l'onglet Potentiel d'interaction, et utilisez les atomes de néon (Ne) par défaut. Déplacez l'atome de Ne sur la droite et observez comment l'énergie potentielle change. Sélectionnez

le bouton Force totale, et déplacez l'atome de Ne comme précédemment. Quand est-ce que la force totale sur chaque atome est-elle attractive et suffisamment grande pour avoir de la matière? Ensuite, sélectionnez le bouton Forces des composants, et déplacez l'atome de Ne. Quand est-ce que les forces d'attraction (van der Waals) et de répulsion (chevauchement des électrons) s'équilibrent-elles? Quel est le rapport entre l'énergie potentielle et le graphique de la distance entre les atomes? Expliquez.

2. Définissez ce qui suit et donnez un exemple de chacun :

- Force de dispersion
- Attraction dipôle-dipôle
- Liaison hydrogène

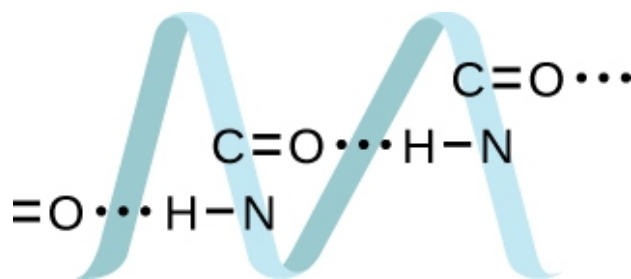
3. Sur la base des attractions intermoléculaires, expliquer les différences de points d'ébullition du *n-butane* ( $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et du chloroéthane ( $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), qui ont des masses molaires similaires.



4. Le point de fusion de  $\text{H}_2\text{O} (s)$  est de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le point de fusion de  $\text{H}_2\text{S} (s)$  devrait-il être de  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Expliquez votre réponse.

5. Le silane ( $\text{SiH}_4$ ), la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) et le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) fondent à  $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivement. Qu'est-ce que cela suggère sur le caractère polaire et les attractions intermoléculaires de ces trois composés?

6. Les protéines sont des chaînes d'acides aminés qui peuvent se former selon divers arrangements, dont l'un est une hélice. Quel type d'IMF est responsable du maintien du brin de protéine dans cette forme? Sur l'image de la protéine, montrez les emplacements des IMF qui maintiennent la protéine ensemble :



7. Identifier les forces intermoléculaires présentes dans les solides suivants :

- a.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- b.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
- c.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

### Réponses

1.

a. Des similitudes : Les solides et les liquides sont plus denses que les gaz. Plus la température du système est élevée, plus le mouvement moléculaire est rapide. Différences : Pour l'eau, l'état liquide est plus dense que l'état solide ; tandis que les autres solides sont plus denses que leur état liquide. Différentes substances ont des températures différentes.

Température	Néon	Argon	Oxygène	Eau
Solide	-260°C	-230°C	-242°C	-116°C
Liquide	-247°C	-187°C	-204°C	55°C
Gaz	-218°C	-84°C	-79°C	536°C

Plus la température est élevée, plus les substances sont résistantes au FIM.

b. L'énergie potentielle diminue d'abord dans la région négative, puis continue à augmenter. Lorsque la distance entre deux atomes est supérieure à  $\epsilon$ , la force totale sur chaque atome est attractive et suffisamment grande pour que la matière s'y intéresse. Lorsque la distance entre deux atomes est égale à  $\epsilon$ , les forces d'attraction (van der Waals) et de répulsion (chevauchement des électrons) s'équilibrent. À ce stade, l'ensemble du système a l'énergie potentielle la plus faible.

2. (a) Les forces de dispersion se produisent lorsqu'un atome développe un moment dipolaire temporaire résultant du fait que ses électrons sont répartis de manière asymétrique autour du noyau. Cette structure est plus fréquente dans de gros atomes comme l'argon ou le radon. Un deuxième atome peut alors être déformé par l'apparition du dipôle dans le premier atome. Les électrons du deuxième atome sont attirés vers l'extrémité positive du premier atome, ce qui crée un dipôle dans le deuxième atome. Le résultat net est un dipôle temporaire qui fluctue rapidement et qui s'attire mutuellement (exemple : Ar). (b) Une attraction dipôle-dipôle est une force qui résulte d'une attraction électrostatique de l'extrémité positive d'une molécule polaire pour l'extrémité négative d'une autre molécule polaire (exemple : les molécules ICI s'attirent mutuellement par interaction dipôle-dipôle). (c) Des liaisons hydrogène se forment chaque fois qu'un atome d'hydrogène est lié à un des atomes les plus électronégatifs, comme un atome de fluor, d'oxygène ou d'azote. L'attraction électrostatique entre l'atome d'hydrogène partiellement positif dans une molécule et l'atome partiellement

négatif dans une autre molécule donne lieu à une forte interaction dipôle-dipôle appelée liaison hydrogène (exemple : HF...HF).

3. Seules des interactions dipôle-dipôle assez faibles des liaisons C-H sont disponibles pour maintenir le *n*-butane à l'état liquide. Le chloroéthane, cependant, a des interactions dipolaires assez importantes en raison de la liaison Cl-C ; l'interaction est donc plus forte, ce qui conduit à un point d'ébullition plus élevé.

4.  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'eau a des liaisons hydrogène plus fortes, elle fond donc à une température plus élevée.

5. Plus le point de fusion est élevé, plus les forces intermoléculaires sont fortes. Dans ce cas, le silane a les forces intermoléculaires les plus fortes tandis que le sulfure a les plus faibles. Cependant, la polarité ne peut pas être déterminée directement en fonction des points de fusion.

6. La liaison H est le principe du FIM qui maintient les brins d'ADN ensemble. La liaison H est située entre le N-H et le C=O.

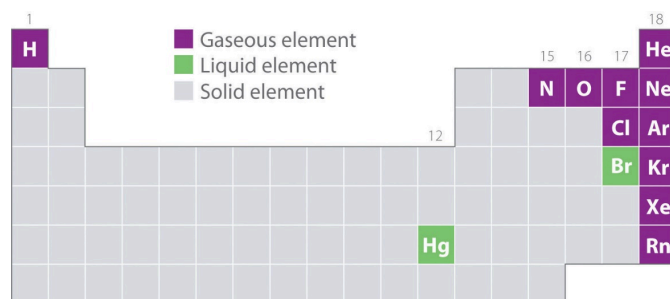
7.

- a. Forces de liaison et de dispersion de l'hydrogène
- b. Les forces de dispersion
- c. Forces d'attraction et de dispersion dipôle-dipôle

## 2.2 – LES GAZ ET LE TABLEAU PÉRIODIQUE

La structure géométrique et les propriétés physiques et chimiques des atomes, des ions et des molécules ne dépendent généralement *pas* de leur état physique ; les molécules d'eau individuelles dans la glace, l'eau liquide et la vapeur, par exemple, sont toutes identiques. En revanche, les propriétés macroscopiques d'une substance dépendent fortement de son état physique, qui est déterminé par les forces intermoléculaires et des conditions telles que la température et la pression.

La figure 2.2.1. montre les emplacements dans le tableau périodique des éléments que l'on trouve couramment à l'état gazeux, liquide et solide. À l'exception de l'hydrogène, les éléments qui se présentent naturellement sous forme de gaz se trouvent sur le côté droit du tableau périodique. Parmi ceux-ci, tous les gaz rares (groupe 18) sont des gaz monovalents, tandis que les autres éléments gazeux sont des molécules diatomiques ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  et  $Cl_2$ ). L'oxygène peut également former un second allotrope, la molécule triatomique hautement réactive ozone ( $O_3$ ), qui est également un gaz. En revanche, le brome (sous forme de  $Br_2$ ) et le mercure (Hg) sont des liquides dans des conditions normales (25 °C et 1,0 atm, communément appelés "température et pression ambiantes"). Le gallium (Ga), qui ne fond qu'à 29,76 °C, peut être transformé en liquide simplement en tenant un récipient à la main ou en le conservant dans une pièce non climatisée par une chaude journée d'été. Les autres éléments sont tous des solides dans des conditions normales.



**Figure 2.2.1.** Éléments qui se présentent naturellement sous forme de gaz, de liquides et de solides à 25 °C et 1 atm. Les gaz nobles et le mercure se présentent sous forme d'espèces monatomiques, tandis que tous les autres gaz et le brome sont des molécules diatomiques.

Tous les éléments gazeux (autres que les gaz nobles monatomiques) sont des molécules. Dans un même groupe (1, 15, 16 et 17), les éléments les plus légers sont des gaz. Toutes les substances gazeuses sont caractérisées par de faibles interactions entre les molécules ou les atomes qui les composent. Lorsque nous faisons référence aux éléments non gazeux, nous utilisons le terme de **vapeur**. Le terme vapeur fait référence à la forme gazeuse d'une substance qui est un liquide ou un solide dans des conditions normales. L'azote ( $N_2$ ) et l'oxygène ( $O_2$ ) sont donc appelés des gaz, mais l'eau gazeuse dans l'atmosphère est appelée *vapeur d'eau*.

**Questions****★ Questions**

1. Le néon, un gaz à température ambiante, se condense en un liquide à 25 K. Quelles sont les propriétés chimiques du néon qui sont affectées par ce changement de phase ?
2. Comme l'oxygène, le carbone existe aussi dans de multiples allotropes naturels. Certains d'entre eux sont-ils à l'état gazeux dans des conditions normales ?

**Réponses**

1. Aucune, les propriétés chimiques inhérentes à un élément restent inchangées lorsqu'il y a changement de phase.
2. Non. Les trois principales allotropes du carbone – le graphite, le diamant et les fullerènes – sont toutes solides dans des conditions normales.



## 2.3 – LA MESURE DES VARIABLES DES GAZ

---

### Pression

Tout objet, que ce soit votre ordinateur, une personne ou un échantillon de gaz, exerce une force sur toute surface avec laquelle il entre en contact. L'air dans un ballon, par exemple, exerce une force contre la surface intérieure du ballon, et un liquide injecté dans un moule exerce une force contre la surface intérieure du moule, tout comme une chaise exerce une force contre le sol en raison de sa masse et des effets de la gravité. Si l'air d'un ballon est chauffé, l'énergie cinétique accrue du gaz finit par faire éclater le ballon en raison de la **pression** accrue ( $P$ ) du gaz, la force ( $F$ ) par unité de surface ( $A$ ) de la surface :

$$P = \frac{\text{Force}}{\text{Aire}} = \frac{F}{A}$$

#### Équation 2.3.1 Relation entre la force de pression et l'aire ou surface

La pression dépend à la fois de la force exercée et de l'aire de la zone sur laquelle la force est appliquée. Nous savons, grâce à l'équation reliant la force, la surface et la pression, que l'application de la même force sur une surface plus petite produit une pression plus élevée. Lorsque nous utilisons un tuyau pour laver une voiture, par exemple, nous pouvons augmenter la pression de l'eau en réduisant la taille de l'ouverture du tuyau avec un pouce.

Les unités de pression sont dérivées des unités utilisées pour mesurer la force et la surface. L'unité SI de pression, dérivée des unités SI de force (newtons) et de surface (mètres carrés), est le newton par mètre carré ( $\text{N}/\text{m}^2$ ), appelé le **Pascal (Pa)**, du nom du mathématicien français Blaise Pascal (1623 – 1662) :

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}/\text{m}^2$$

Un pascal est une très petite pression ; dans de nombreux cas, il est plus pratique d'utiliser des unités de kilopascal ( $1 \text{ kPa} = 1000 \text{ Pa}$ ) ou de **barre** ( $1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$ ).

#### Exemple 2.3.1 – La pression exercée par un livre de poche

En supposant qu'un livre de poche ait une masse de 2,00 kg, une longueur de 27,0 cm, une largeur de 21,0 cm et une épaisseur de 4,5 cm, quelle pression exerce-t-il sur une surface si c'est le cas :

1. À plat?
2. Sur le côté dans une bibliothèque?

#### Solution

La force exercée par le livre ne dépend *pas* de son orientation. Rappelons que la force exercée par un objet est  $F = ma$ , où  $m$  est sa masse et  $a$  son accélération. Dans le champ gravitationnel de

la Terre, l'accélération est due à la gravité ( $9,8067 \text{ m/s}^2$  à la surface de la Terre). En unités SI, la force exercée par le livre est donc :

$$F = ma = 2,00 \text{ kg} \times 9,8067 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = 19,6 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} = 19,6 \text{ N}$$

Nous avons calculé la force comme étant de 19,6 N. Lorsque le livre est posé à plat, la surface est :

$$A = 0,270 \text{ m} \times 0,210 \text{ m} = 0,0567 \text{ m}^2$$

Si le livre se trouve à son extrémité ou sur son côté, la force reste la même, mais la surface diminue :

$$A = 21,0 \text{ cm} \times 4,5 \text{ cm} = 0,210 \text{ m} \times 0,045 \text{ m} = 9,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

B) La pression exercée par le texte à plat est donc :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{19,6 \text{ N}}{0,0567 \text{ m}^2} = 3,46 \times 10^2 \text{ Pa}$$

La pression exercée par le texte qui se trouve à son extrémité l'est donc :

$$P = \frac{19,6 \text{ N}}{9,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2} = 2,06 \times 10^3 \text{ Pa}$$

### Vérifiez votre apprentissage 2.3.2 – La pression exercée par un livre de poche

Quelle pression un étudiant de 60,0 kg exerce-t-il sur le sol :

- Lorsqu'il se tient à plat pieds dans le laboratoire dans une paire de chaussures de tennis (la surface des semelles est d'environ  $180 \text{ cm}^2$ ) ?
- Alors qu'elle marche le talon en premier sur une piste de danse avec des chaussures à talons hauts (la surface du talon =  $1,0 \text{ cm}^2$ ) ?

#### Réponse

- $3,27 \times 10^4 \text{ Pa}$
- $5,9 \times 10^6 \text{ Pa}$

### Pression atmosphérique

L'air qui entoure la terre est tiré vers la surface par la gravité de la même manière que le livre de poche dans l'exemple ci-dessus. Par conséquent, l'air exerce également une pression sur la surface. C'est ce qu'on appelle la **pression atmosphérique**.

La vidéo suivante montre la "puissance" de la pression atmosphérique. Une boîte métallique remplie d'eau est chauffée jusqu'à ce que l'eau à l'intérieur bout, créant ainsi une pression interne élevée. La boîte est ensuite placée à l'envers dans un bol d'eau glacée froide, ce qui provoque le refroidissement et la diminution du volume de la vapeur d'eau autrefois chaude. Ce refroidissement entraîne une diminution de la pression

interne de la boîte. La pression plus basse exerce moins de force sur la canette et ne peut plus contrer la pression atmosphérique provenant de l'extérieur de la canette, qui pousse vers l'intérieur, écrasant la canette. On peut également le voir sur la figure 2.3.1. à une échelle beaucoup plus grande.



**Figure 2.3.1.** Thomas le wagon-citerne est écrasé par la différence de pression.

Comme les vents peuvent ajouter de l'air ou en enlever de la colonne verticale au-dessus d'une zone donnée de la surface, la pression atmosphérique varie. La pression diminue également lorsque l'on se déplace vers des altitudes plus élevées. Les sommets de l'Himalaya, les plus hautes montagnes du monde à environ 8000 m (presque 5 miles), sont au-dessus de plus de la moitié de l'atmosphère. La pression plus basse à ces hauteurs rend la respiration très difficile – même le moindre effort laisse une personne haletante et faible. C'est pourquoi les avions à réaction, qui volent régulièrement à des altitudes de 8 à 10 km, sont équipés pour maintenir artificiellement la pression de l'air dans leur cabine.

Il est souvent pratique d'exprimer la pression en utilisant une unité qui est à peu près la même que la pression atmosphérique moyenne au niveau de la mer. Comme nous l'avons vu dans l'exemple 1, la pression atmosphérique est d'environ 101 kPa, et l'**atmosphère standard (atm)** est définie comme étant exactement 101,325 kPa. Comme cette unité est souvent utilisée, il est utile de rappeler que :

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa} = 1,01325 \text{ bar}$$

### Exemple 2.3.3 – Pression atmosphérique

La masse totale d'air directement au-dessus d'une section de 30 cm sur 140 cm de l'océan Atlantique était de  $4,34 \times 10^3$  kg le 27 juillet 1977. Calculer la pression exercée à la surface de l'eau par l'atmosphère.

#### Solution

Calculer d'abord la force d'attraction gravitationnelle sur l'air

$$F = ma = (4,34 \times 10^3 \text{ kg}) \times (9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}) = 4,26 \times 10^4 \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2} = 4,26 \times 10^4 \text{ N}$$

L'aire de la surface est

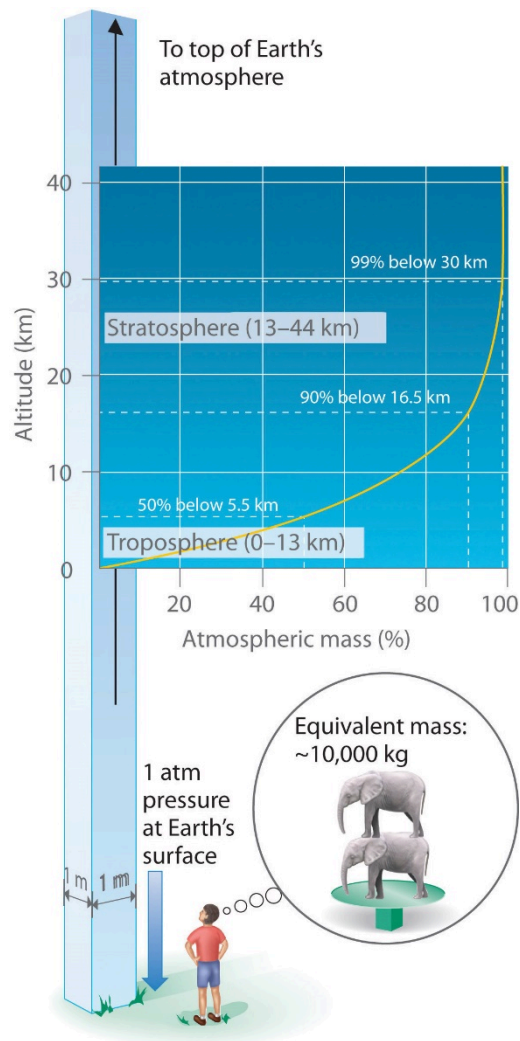
$$A = 30 \text{ cm} \times 140 \text{ cm} = 4200 \text{ cm}^2 \times \left(\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}\right)^2 = 0,42 \text{ m}^2$$

Ainsi, la pression est

$$P = \frac{F}{A} = \frac{4,26 \times 10^4 \text{ N}}{0,42 \text{ m}^2} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa} = 101 \text{ kPa}$$

### Pression barométrique

Tout comme nous exerçons une pression sur une surface en raison de la gravité, notre atmosphère en fait autant. Nous vivons au fond d'un océan de gaz qui devient progressivement moins dense à mesure que l'altitude augmente. Environ 99 % de la masse de l'atmosphère se trouve à moins de 30 km de la surface de la Terre (figure 2.3.2.). Chaque point de la surface de la Terre subit une pression nette appelée *pression barométrique*. La pression exercée par l'atmosphère est considérable : une colonne de 1 m<sup>2</sup>, mesurée du niveau de la mer au sommet de l'atmosphère, a une masse d'environ 10 000 kg, ce qui donne une pression d'environ 101 kPa. Cependant, nous ne percevons généralement pas cette pression car nous y sommes physiologiquement adaptés !



**Figure 2.3.2.** Pression barométrique. Chaque mètre carré de la surface de la Terre supporte une colonne d'air de plus de 200 km de haut et pesant environ 10 000 kg à la surface de la Terre.

La pression barométrique peut être mesurée à l'aide d'un **baromètre**, un appareil inventé en 1643 par un des étudiants de Galilée, Evangelista Torricelli (1608-1647). Comme le montre la figure 2.3.3, un baromètre peut être construit à partir d'un long tube de verre fermé à une extrémité. Il est rempli de mercure et placé à l'envers dans un plat de mercure sans laisser entrer d'air dans le tube. Une partie du mercure s'écoulera du tube, mais une colonne relativement haute restera à l'intérieur. Pourquoi tout le mercure ne s'écoule-t-il pas ? La gravité exerce certainement une force descendante sur le mercure dans le tube, mais elle est contrariée par la pression de l'atmosphère qui pousse vers le bas la surface du mercure dans le plat, ce qui a pour effet net de pousser le mercure vers le haut dans le tube. Comme il n'y a pas d'air au-dessus du mercure à l'intérieur du tube dans un baromètre correctement rempli (il contient un vide), il n'y a pas de pression qui pousse la colonne vers le bas. Ainsi, le mercure sort du tube jusqu'à ce que la pression exercée par la colonne de mercure elle-même équilibre exactement la pression de l'atmosphère. La pression exercée par la colonne de mercure peut être exprimée comme suit

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

$$P = \frac{mg}{A}$$

$$P = \frac{\rho V \cdot g}{A}$$

$$P = \frac{\rho \cdot Ah \cdot g}{A}$$

$$P = \rho gh$$

avec

$g$  est l'accélération gravitationnelle,

$m$  est la masse,

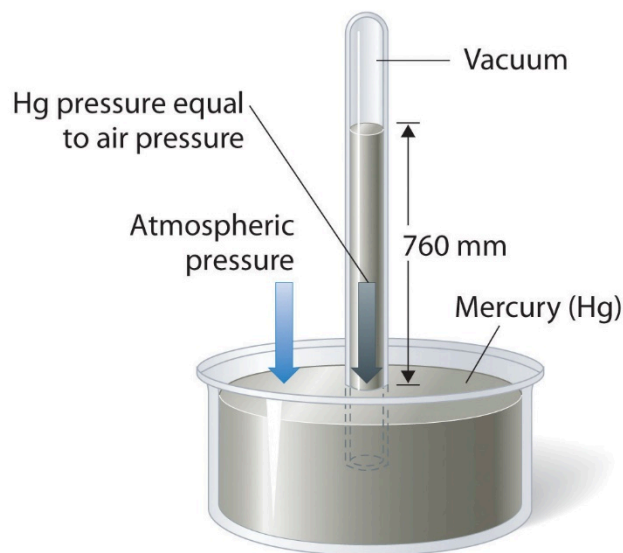
$\rho$  est la densité,

$V$  est le volume,

$A$  est la zone inférieure, et

$h$  est la hauteur de la colonne de mercure.

Dans des conditions météorologiques normales au niveau de la mer, les deux forces s'équilibrent lorsque le sommet de la colonne de mercure se trouve à environ 760 mm au-dessus du niveau du mercure dans la parabole, comme le montre la figure 2.3.3. Cette valeur varie en fonction des conditions météorologiques et de l'altitude. À Denver, dans le Colorado, par exemple, à une altitude d'environ 1 mile, ou 1609 m (5280 ft), la hauteur de la colonne de mercure est de 630 mm au lieu de 760 mm.



**Figure 2.3.3.** Un baromètre à mercure. La pression exercée par l'atmosphère à la surface du bassin de mercure soutient une colonne de mercure dans le tube d'environ 760 mm de hauteur. Comme le point d'ébullition du mercure est assez élevé (356,73 °C), la vapeur de mercure est négligeable dans l'espace au-dessus de la colonne de mercure.

Les baromètres à mercure sont utilisés depuis si longtemps pour mesurer la pression barométrique qu'ils ont leur propre unité de pression : le millimètre de mercure (mmHg), souvent appelé **Torr**, d'après Torricelli. La pression barométrique standard est la pression barométrique nécessaire pour supporter une colonne de mercure d'exactly 760 mm de hauteur ; cette pression est également appelée 1 atmosphère (atm). Ces unités sont également liées au pascal :

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mmHg} \\ &= 760 \text{ Torr} \\ &= 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \\ &= 101.325 \text{ kPa} \\ &= 1.01325 \text{ bar} \\ &= 14.6959 \text{ psi} \end{aligned}$$

Ainsi, une pression de 1 atm équivaut exactement à 760 mmHg.

Nous sommes tellement habitués à vivre sous cette pression que nous ne la remarquons jamais. Ce que nous remarquons, au contraire, ce sont les *changements de* pression, comme lorsque nos oreilles s'ouvrent dans les ascenseurs rapides des gratte-ciels ou dans les avions lors de changements rapides d'altitude. Nous utilisons la pression barométrique de nombreuses façons. Nous pouvons utiliser une paille à boire car le fait de la sucer enlève de l'air et réduit ainsi la pression à l'intérieur de la paille. La pression barométrique qui pousse le liquide dans le verre vers le bas force ensuite le liquide à monter dans la paille.

Pour en savoir plus sur le baromètre et son histoire, regardez la vidéo suivante.

#### **Exemple 2.3.4 – Pression barométrique**

Un professeur de chimie générale a visité le parc national des montagnes Rocheuses il y a plusieurs années. Après avoir quitté d'un aéroport situé au niveau de la mer dans l'est des États-Unis, il est arrivé à Denver (altitude 5280 ft), a loué une voiture et s'est rendu au sommet de l'autoroute à l'extérieur d'Estes Park (altitude 14 000 ft). Il a remarqué que même un léger effort était très difficile à cette altitude, où la pression barométrique n'est que de 454 mmHg. Convertissez cette pression en

1. atmosphères (atm).
2. bar.

#### **Solution**

1. A partir des facteurs de conversion, nous avons  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101,325 \text{ kPa}$ . La pression à 14 000 pieds en atm est donc

$$P = 454 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$

$$P = 0,597 \text{ atm}$$

2. La pression en bar est donnée par

$$P = 0,597 \text{ atm} \times \frac{1,01325 \text{ bar}}{1 \text{ atm}}$$

$$P = 0,605 \text{ bar}$$

### Vérifiez votre apprentissage 2.3.3 – Pression barométrique

Le mont Everest, à 29 028 pieds au-dessus du niveau de la mer, est la plus haute montagne du monde. La pression barométrique normale à cette altitude est d'environ 0,308 atm. Convertissez cette pression en

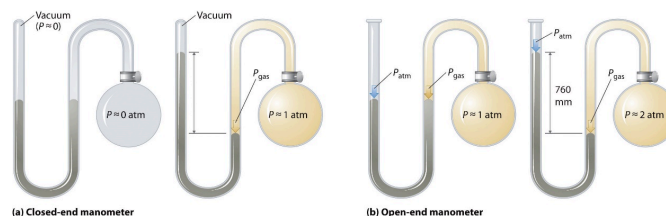
1. Millimètres de mercure
2. Bar
3. Pascals

### Réponse

1. 234 mmHg
2. 0,312 bar
3. 31 200 Pa

### Manomètres

Les baromètres mesurent la pression barométrique, mais les **manomètres** mesurent les pressions des échantillons de gaz contenus dans un appareil. La caractéristique principale d'un manomètre est un tube en forme de U contenant du mercure (ou parfois un autre liquide non volatil). Un manomètre fermé est représenté schématiquement à la figure 2.3.4(a). Lorsque l'ampoule ne contient pas de gaz (c'est-à-dire lorsque son intérieur est un quasi-vide), les hauteurs des deux colonnes de mercure de part et d'autre du tube en U sont identiques car l'espace au-dessus du mercure de gauche est également un quasi-vide (il ne contient que des traces de vapeur de mercure). Si un gaz est ajouté à l'ampoule de droite, il exercera une pression sur le mercure de la colonne de droite, et les deux colonnes de mercure ne seront plus de la même hauteur. La *différence* entre les hauteurs des deux colonnes est égale à la pression du gaz.



**Figure 2.3.4.** Les deux types de manomètre. (a) Dans un manomètre fermé, l'espace au-dessus de la



colonne de mercure à gauche (le bras de référence) est essentiellement un vide ( $P \approx 0$ ), et la différence de hauteur des deux colonnes donne directement la pression du gaz contenu dans l'ampoule. (b) Dans un manomètre à extrémité ouverte, le bras gauche (de référence) est ouvert à l'atmosphère ( $P \approx 1 \text{ atm}$ ), et la différence de hauteur des deux colonnes donne la *différence* entre la pression barométrique et la pression du gaz dans l'ampoule.

Si le tube est ouvert à l'atmosphère au lieu d'être fermé, comme dans le cas du manomètre à extrémité ouverte illustré à la figure 2.3.4(b). alors les deux colonnes de mercure ont la même hauteur uniquement si le gaz dans l'ampoule a une pression égale à la pression barométrique. Si le gaz dans l'ampoule a une pression *plus élevée*, le mercure dans le tube ouvert sera poussé vers le haut par le gaz qui pousse vers le bas le mercure dans l'autre bras du tube en forme de U. La pression du gaz dans l'ampoule est donc la somme de la pression barométrique (mesurée avec un baromètre) et de la différence de hauteur des deux colonnes. Si le gaz dans l'ampoule a une pression *inférieure* à celle de l'atmosphère, alors la hauteur du mercure sera plus grande dans le bras fixé à l'ampoule. Dans ce cas, la pression du gaz dans l'ampoule est la pression barométrique moins la différence entre les hauteurs des deux colonnes.

Pour en savoir plus sur les manomètres, regardez la vidéo suivante.

### Exemple 2.3.5 – Appliquer des théories : baromètres et manomètres

Supposons que vous vouliez construire un manomètre fermé pour mesurer des pressions de gaz dans la gamme 0,000-0,200 atm. En raison de la toxicité du mercure, vous décidez d'utiliser de l'eau plutôt que du mercure. De quelle hauteur de colonne d'eau avez-vous besoin ? (La densité de l'eau est de  $1,00 \text{ g/cm}^3$  ; la densité du mercure est de  $13,53 \text{ g/cm}^3$ ).

#### Solution

En millimètres de mercure, une pression de gaz de 0,200 atm est

$$P = 0,200 \text{ atm} \times \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 152 \text{ mmHg}$$

Pour utiliser un manomètre à mercure, il faudrait une colonne de mercure d'au moins 152 mm de haut.

L'eau étant moins dense que le mercure, il faut une colonne d'eau *plus haute* pour obtenir la même pression qu'une colonne de mercure donnée. La hauteur nécessaire pour une colonne remplie d'eau correspondant à une pression de 0,200 atm est proportionnelle au rapport entre la densité du mercure et la densité de l'eau

$$P = \rho_{\text{eau}} g h_{\text{eau}} = \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Hg}}$$

$$h_{\text{eau}} = h_{\text{Hg}} \times \frac{d_{\text{Hg}}}{d_{\text{eau}}} = 152 \text{ mm} \times \frac{13,53 \text{ g/cm}^3}{1,00 \text{ g/cm}^3} = 2070 \text{ mm}$$

La réponse est logique : il faut une colonne plus haute d'un liquide moins dense pour obtenir la même pression.

**Vérifiez votre apprentissage 2.3.4 – Appliquer des théories : baromètres et manomètres**

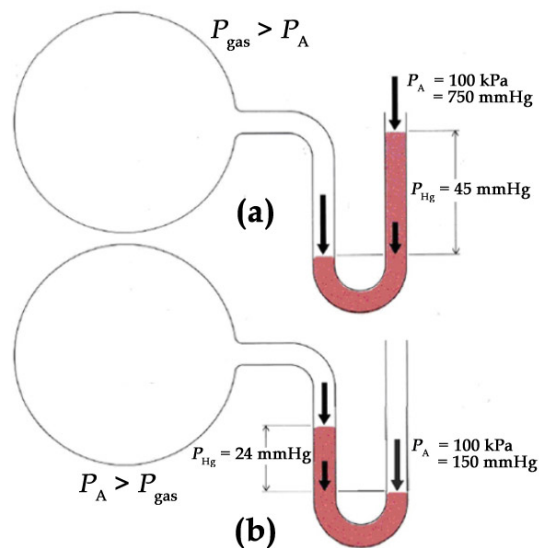
Supposons que vous vouliez concevoir un baromètre pour mesurer la pression barométrique dans un environnement qui est toujours plus chaud que 30 °C. Pour éviter d'utiliser du mercure, vous décidez d'utiliser du gallium, qui fond à 29,76 °C ; la densité du gallium liquide à 25 °C est de 6,114 g/cm<sup>3</sup>. De quelle hauteur de colonne de gallium avez-vous besoin si  $P = 1,00$  atm ?

**Réponse**

1.68 m

**Vérifiez votre apprentissage 2.3.5 – Appliquer des théories : baromètres et manomètres**

Considérez le manomètre ouvert suivant :



Que peut-on conclure sur la pression du gaz dans l'ampoule a) ? Ampoule b) ?

**Réponse**

La pression du gaz de l'ampoule a) est supérieure à celle de l'atmosphère. La pression du gaz de l'ampoule b) est inférieure à celle de l'atmosphère.

La formule dérivée de l'exemple 2.3.5 peut également nous aider dans d'autres domaines, comme l'hydrogéologie. Prenons par exemple le problème de la construction d'un puits pour obtenir de l'eau d'un aquifère souterrain. Nous pouvons appliquer une méthode similaire pour déterminer la profondeur maximale d'un puits si une simple pompe d'aspiration est utilisée pour extraire l'eau. Une pression barométrique externe de 1,00 atm correspondrait donc à une hauteur maximale de la colonne d'eau de :

$$h_{eau} = h_{Hg} \times \frac{d_{Hg}}{d_{eau}}$$

$$h_{eau} = 760 \text{ mmHg} \times \frac{13,53 \text{ g/cm}^3}{1,00 \text{ g/cm}^3}$$

$$h_{eau} = 1,03 \times 10^4 \text{ mm}$$

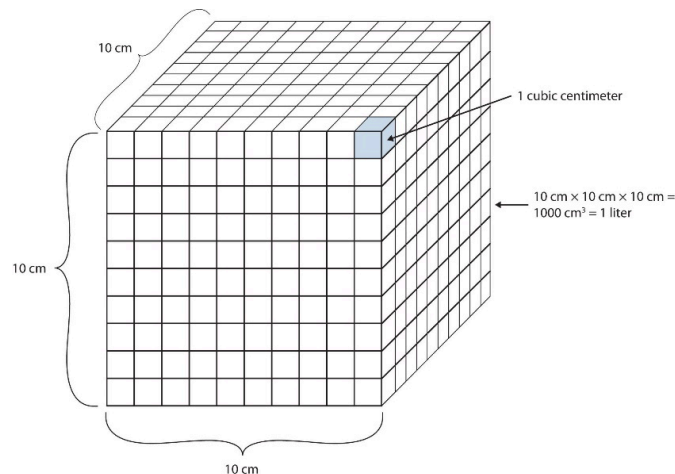
$$h_{eau} = 10,3 \text{ m}$$

Une pompe d'aspiration n'est qu'une version plus sophistiquée d'une paille : elle crée un vide au-dessus d'un liquide et s'appuie sur la pression barométrique pour faire monter le liquide dans un tube. Si une pression barométrique de 1,00 atm correspond à une colonne d'eau de 10,3 m, il est physiquement impossible que la pression barométrique fasse monter l'eau dans un puits plus haut que celui-ci. Jusqu'à l'invention des pompes électriques pour pousser mécaniquement l'eau à de plus grandes profondeurs, ce facteur limitait grandement les endroits où les gens pouvaient vivre, car il était difficile d'obtenir de l'eau de puits plus profonds que 33 pieds environ.

### Volume

Le volume est défini comme la longueur multipliée par la largeur multipliée par la hauteur. Il est donc exprimé en mètres  $\times$  mètres  $\times$  mètres ou en mètres<sup>3</sup> (m<sup>3</sup>), parfois appelés "mètres cubes". Le mètre cube est une unité assez grande, mais on définit une autre unité un peu plus facile à gérer : le litre (L). Un litre correspond à 1/1000<sup>ème</sup> (1  $\times$  10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>) d'un mètre cube et représente un peu plus d'un quart de volume (figure 2.3.5.). Des préfixes peuvent également être utilisés avec l'unité litre, on peut donc parler de millilitres (1 mL = 1  $\times$  10<sup>-3</sup> L = 1  $\times$  10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>), de microlitres (1  $\mu$ L = 1  $\times$  10<sup>-6</sup> L = 1  $\times$  10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup>), etc.

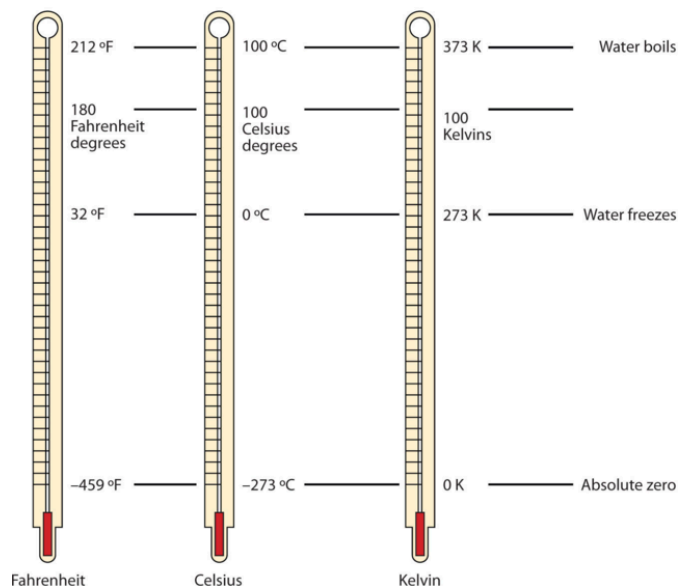
Une autre définition d'un litre est un dixième de mètre cube. Comme un dixième de mètre est de 10 cm, un litre est donc égal à 1000 cm<sup>3</sup> (figure 2.3.5.). Comme 1 L est égal à 1000 ml, nous concluons que 1 ml est égal à 1 cm<sup>3</sup> ; ces unités sont donc interchangeables.



**Figure 2.3.5.** La taille d'un litre. Un litre équivaut à 1 000 cm<sup>3</sup>, donc 1 cm<sup>3</sup> équivaut à 1 ml.

### Température

L'une des quantités fondamentales en science est la température, qui est une mesure de la quantité moyenne d'énergie de mouvement, ou *énergie cinétique*, que contient un système. Les températures sont exprimées à l'aide d'échelles qui utilisent des unités appelées degrés. Il existe trois échelles utilisées pour rendre compte des températures. La figure 2.3.6. compare les trois échelles de température.



**Figure 2.3.6.** Températures en Fahrenheit, Celsius et Kelvin. Une comparaison des trois échelles de température. Ces thermomètres ont un liquide de couleur rouge qui contient de l'alcool et du colorant alimentaire. Les thermomètres d'aspect argenté contiennent du mercure, qui est une neurotoxine. Aux États-Unis, l'échelle de température couramment utilisée est l'échelle **Fahrenheit** (symbolisée par °F et prononcée comme "degrés Fahrenheit"). Sur cette échelle, le point de congélation de l'eau liquide (la température à laquelle l'eau liquide se transforme en glace solide) est de 32 °F, et le point d'ébullition de l'eau (la température à laquelle l'eau liquide se transforme en vapeur) est de 212 °F.

Les scientifiques utilisent d'autres échelles pour exprimer la température. Par exemple, l'échelle Celsius (symbolisée par °C et appelée "degrés Celsius") définit 0 °C comme le point de congélation de l'eau et 100 °C comme le point d'ébullition de l'eau. Cette échelle est divisée en 100 divisions entre ces deux points de repère et s'étend aussi bien vers le haut que vers le bas. En comparant les échelles Fahrenheit et Celsius, on peut déterminer une conversion entre les deux échelles :

$$^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) \times \frac{5}{9}$$

$$^{\circ}\text{F} = \left(^{\circ}\text{C} \times \frac{9}{5}\right) + 32$$

Notez que la science utilise presque exclusivement les échelles Celsius et Kelvin ; pratiquement aucun

chimiste praticien n'exprime les températures mesurées en laboratoire avec l'échelle Fahrenheit, mais celle-ci est incluse ici dans un souci d'exhaustivité.

L'unité fondamentale de la température dans le SI est le Kelvin (K). L'échelle de température *Kelvin* (notez que le nom de l'échelle est en majuscules, mais l'unité elle-même est en minuscules) utilise des degrés de la même taille que le degré Celsius, mais l'échelle numérique est décalée de 273,15 unités vers le haut. C'est-à-dire que la conversion entre les échelles Kelvin et Celsius est la suivante :

$$K = \text{ }^{\circ}C + 273,15$$

Dans la plupart des cas, il est acceptable d'utiliser 273 au lieu de 273,15 lors de la conversion en Kelvin. Notez que l'échelle Kelvin n'utilise pas le mot “*degrés*” ; une température de 295 K est dite “deux cent quatre-vingt-quinze kelvins” et non “deux cent quatre-vingt-quinze degrés kelvins”.

La raison pour laquelle l'échelle Kelvin est définie de cette façon est qu'il existe une température minimale possible appelée **zéro absolu** (zéro kelvin). L'échelle de température Kelvin **zéro absolu** est définie de telle sorte que 0 K est le zéro absolu, et la température est comptée vers le haut à partir de là. La température ambiante normale est d'environ 295 K, comme on le voit dans l'exemple suivant.

### Exemple 2.3.6 – Température ambiante

Si la température ambiante normale est de 72,0 °F, quelle est la température ambiante en degrés Celsius et Kelvin ?

#### Solution

D'abord, nous déterminons la température en degrés Celsius :

$$\begin{aligned} \text{ }^{\circ}C &= (72,0 - 32) \times \frac{5}{9} \\ &= 40,0 \times \frac{5}{9} \\ &= 22,2 \text{ }^{\circ}C \end{aligned}$$

Ensuite, nous déterminons la température dans l'échelle Kelvin :

$$\begin{aligned} K &= 22,2 \text{ }^{\circ}C + 273,15 \\ &= 295,4 \text{ K} \end{aligned}$$

Ainsi, la température ambiante est d'environ 295 K.

### Questions

#### ★ Questions

1. Avant une plongée, une bouteille de plongée est remplie d'air jusqu'à ce que le manomètre indique 200,0 bars. Convertissez cette pression en :

- atm
- Pa et kPa

c. mmHg

2. Un ballon à fond rond d'un diamètre de 17,0 cm contient 1,00 mole d'hydrogène gazeux à une pression de 333 Torr. Quelle est la force, en Newtons, exercée sur les parois intérieures du ballon ?

3. Un contenant cubique mesurant 40,0 cm x 40,0 cm x 40,0 cm pèse 255,0 g lorsqu'il est évacué (vide). Lorsqu'il est rempli de xénon, la pression générée par le poids du récipient sur sa face inférieure est de 21,65 kPa. Quelle quantité de xénon, en moles, se trouve dans le contenant?

4. La pression barométrique est directement liée aux conditions météorologiques : une pression barométrique stable et élevée indique le beau temps, tandis qu'une pression en baisse avertit de l'approche d'un système dépressionnaire, apportant le mauvais temps. Au cours d'un après-midi, la pression barométrique au-dessus d'Ottawa passe de 102,27 kPa à 99,85 kPa. Quel est le changement de la quantité de force appliquée (en Newtons) sur la surface d'une table de pique-nique de 1,5 m x 2,5 m, lorsque la pression atmosphérique diminue ?

5. Sur le site de la Croix-Rouge canadienne, vous trouverez les conseils suivants sur ce qu'il faut faire si vous tombez à travers la glace sur une étendue d'eau gelée :

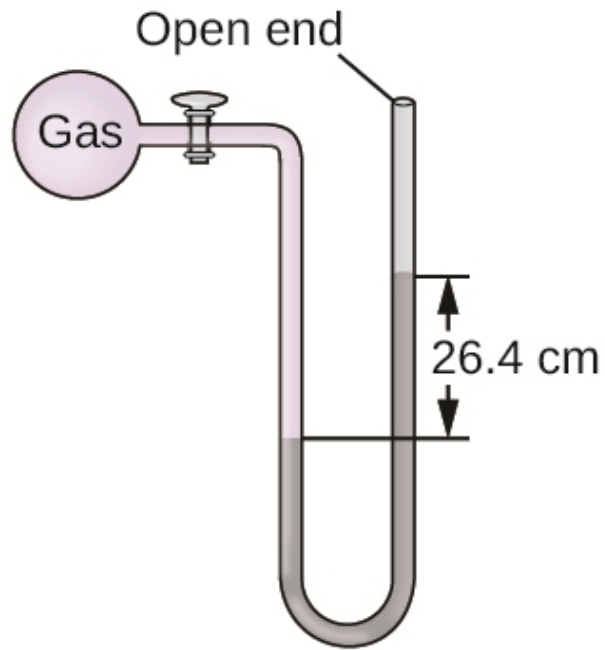
*“Tendre la main vers l'avant sur la glace brisée sans pousser vers le bas. Donner des coups de pied dans les jambes pour essayer de mettre le corps en position horizontale. Continuez à donner des coups de pied aux jambes et rampez sur la glace. Lorsque vous êtes de retour sur la glace, rampez sur le ventre ou éloignez-vous de la zone ouverte avec vos bras et vos jambes aussi loin que possible. Ne vous mettez pas debout ! Cherchez le rivage et assurez-vous que vous rampez dans la bonne direction”.*

Pourquoi est-il important de ramper ou de se rouler en dehors de l'espace ouvert, au lieu de se lever et de s'éloigner rapidement ?

6. Les baromètres et manomètres sont toujours fabriqués à l'aide de liquides non volatils pour mesurer la pression. Donnez une raison pour laquelle les liquides volatils seraient inappropriés.

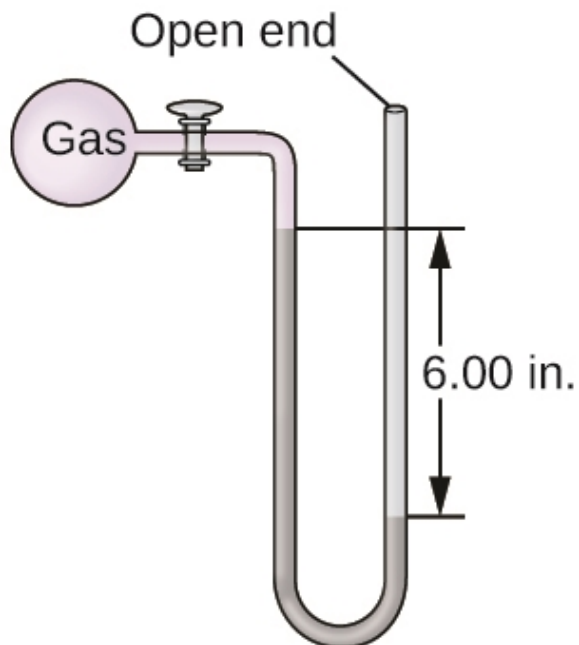
7. La pression d'un échantillon de gaz est mesurée au niveau de la mer avec un manomètre à bout fermé. Le liquide contenu dans le manomètre est du mercure. Déterminez la pression du gaz entrant :

- a. Torr
- b. Pa
- c. bar



8. La pression d'un échantillon de gaz est mesurée à l'aide d'un manomètre à extrémité ouverte, partiellement illustré à droite. Le liquide contenu dans le manomètre est du mercure. En supposant que la pression atmosphérique est de 1,010 atm, on détermine la pression du gaz dans le manomètre :

- a. Torr
- b. Pa
- c. bar



Lorsque vous prenez l'ascenseur jusqu'au dernier étage d'un gratte-ciel, vous pouvez remarquer la sensation de vos oreilles qui "claquent". Quel changement physiologique ressentez-vous ?

### Réponses

1.

a. 197,4 atm

b.  $2,000 \times 10^4$  kPa

c.  $1,50 \times 10^5$  mmHg

2.  $d = 0,17$  m,  $r = 0,085$  m, Aire ou surface de la sphère =  $0,0908$  m<sup>2</sup>,  $P(\text{en Pa}) = 4,44 \times 10^4$  N · m<sup>-2</sup>

$$F(\text{en N}) = P \times A = 4,03 \times 10^3 \text{ N}$$

3. 0.75 mol Xe

4. 9 075 N

5. En répartissant votre poids sur une plus grande surface, vous diminuez la pression appliquée sur la glace, ce qui réduit le risque de tomber à nouveau à travers la glace.

6. Si un liquide volatil était utilisé, il produirait une vapeur qui exercerait sa propre pression partielle contre la surface du liquide, ce qui entraînerait des mesures erronées.

7.

a. 264 Torr

b. 35,200 Pa

c. 0,352 bar

8.

a.  $P_{\text{gas}} = 615,2$  Torr

b.  $P(\text{en Pa}) = 8,20 \times 10^4$  Pa

c.  $P(\text{en bar}) = 0,820$  bar

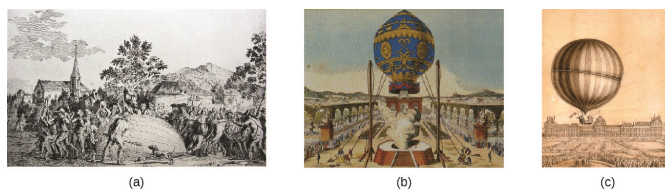
9. Au fur et à mesure que vous montez en altitude, la pression atmosphérique à l'extérieur de votre corps diminue. L'air emprisonné à l'intérieur de votre corps dans vos tubes d'Eustache se dilate, augmentant la pression dans votre oreille moyenne, jusqu'à ce que les tubes s'ouvrent soudainement. Lorsqu'ils s'ouvrent, la pression est égalisée et vos tympons bougent, créant la sensation de "pop".



## 2.4 – LOIS DES GAZ

---

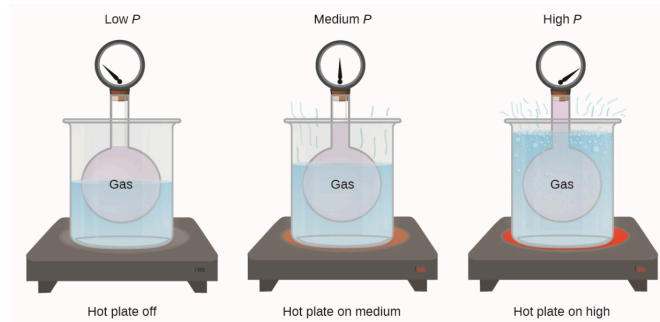
Au cours du XVII<sup>e</sup> et surtout du XVIII<sup>e</sup> siècle, animés à la fois par le désir de comprendre la nature et par la quête de fabriquer des ballons dans lesquels ils pourraient voler (figure 2.4.1.), un certain nombre de scientifiques ont établi les relations entre les propriétés physiques macroscopiques des gaz, c'est-à-dire la pression, le volume, la température et la quantité de gaz. Bien que leurs mesures ne soient pas précises selon les normes actuelles, ils ont pu déterminer les relations mathématiques entre des paires de ces variables (par exemple, pression et température, pression et volume) qui correspondent à un gaz *idéal* – une construction hypothétique dont les gaz réels se rapprochent dans certaines conditions. Finalement, ces lois individuelles ont été combinées en une seule équation – la *loi du gaz idéal* – qui relie les quantités de gaz pour les gaz et qui est assez précise pour les basses pressions et les températures modérées. Nous allons examiner les principaux développements des relations individuelles (pour des raisons pédagogiques qui ne sont pas tout à fait dans l'ordre historique), puis les rassembler dans la loi idéale du gaz.



**Figure 2.4.1.** En 1783, le premier (a) vol de ballon rempli d'hydrogène, (b) vol de ballon à air chaud habité, et (c) vol de ballon rempli d'hydrogène habité a eu lieu. Lorsque le ballon rempli d'hydrogène représenté en (a) a atterri, les villageois effrayés de Gonesse l'ont détruit avec des fourches et des couteaux. Le lancement de ce dernier a été vu par 400 000 personnes à Paris.

### **Pression et température : Loi d'Amontons / Gay-Lussac**

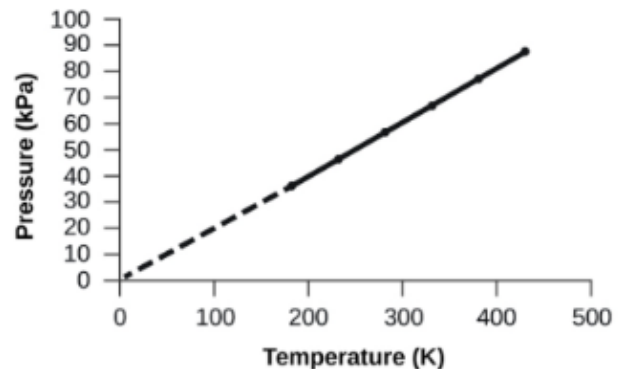
Imaginez que vous remplissiez de gaz un récipient rigide fixé à un manomètre et que vous le scelliez pour qu'aucun gaz ne puisse s'échapper. Si le conteneur est refroidi, le gaz à l'intérieur se refroidit également et on observe une diminution de sa pression. Comme le conteneur est rigide et hermétiquement fermé, le volume et le nombre de moles de gaz restent constants. Si l'on chauffe la sphère, le gaz à l'intérieur devient plus chaud (figure 2.4.2.) et la pression augmente.



**Figure 2.4.2.** L'effet de la température sur la pression du gaz : lorsque la plaque chauffante est éteinte, la pression du gaz dans la sphère est relativement faible. Au fur et à mesure que le gaz est chauffé, la pression du gaz dans la sphère augmente.

Cette relation entre la température et la pression est observée pour tout échantillon de gaz confiné à un volume constant. Un exemple de données expérimentales pression-température est présenté pour un échantillon d'air dans ces conditions à la figure 2.4.2. Nous constatons que la température et la pression sont linéairement liées, et si la température est sur l'échelle kelvin, alors  $P$  et  $T$  sont directement proportionnels (là encore, lorsque le *volume et les moles de gaz sont maintenus constants*) ; si la température sur l'échelle kelvin augmente d'un certain facteur, la pression du gaz augmente du même facteur.

Température (°C)	Température (K)	Pression (kPa)
-150	173	36.0
-100	223	46.4
-50	273	56.7
0	323	67.1
50	373	77.5
100	423	88.0



**Figure 2.4.3.** Pour un volume et une quantité d'air constants, la pression et la température sont directement proportionnelles, à condition que la température soit en kelvin. (Les mesures ne peuvent pas être effectuées à des températures plus basses en raison de la condensation du gaz). Lorsque cette ligne est extrapolée à des

pressions plus basses, elle atteint une pression de 0 à  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ce qui correspond à 0 sur l'échelle Kelvin et à la température la plus basse possible, appelée zéro absolu.

Guillaume Amontons a été le premier à établir empiriquement la relation entre la pression et la température d'un gaz (~1700), et Joseph Louis Gay-Lussac a déterminé la relation de façon plus précise (~1800). De ce fait, la relation  $P$ - $T$  pour les gaz est connue sous le nom de **loi d'Amontons** ou de **loi de Gay-Lussac**. Sous l'un ou l'autre nom, elle indique que *la pression d'une quantité donnée de gaz est directement proportionnelle à sa température sur l'échelle Kelvin lorsque le volume est maintenu constant*. Mathématiquement, cela peut s'écrire :

$$P \propto T \quad \text{ou} \quad P = \text{constant} \times T \quad \text{ou} \quad P = k \times T$$

où  $\propto$  signifie "est proportionnel à", et  $k$  est une constante de proportionnalité qui dépend de l'identité, de la quantité et du volume du gaz.

Pour un volume de gaz confiné et constant, le rapport  $P/T$  est donc constante (c'est-à-dire que  $PT = k$ ). Si le gaz est initialement en "condition 1" (avec  $P = P_1$  et  $T = T_1$ ), puis passe en "condition 2" (avec  $P = P_2$  et  $T = T_2$ ), on a  $P_1/T_1 = k$  et  $P_2/T_2 = k$ , qui se réduit à  $P_1/T_1 = P_2/T_2$ . Cette équation est utile pour les calculs de pression-température pour un gaz confiné à volume constant. Notez que les températures doivent être en kelvins pour tout calcul de la loi des gaz (0 sur l'échelle Kelvin et la plus basse température possible connue sous le nom de zéro absolu). Notez également qu'il y a au moins trois façons de décrire comment la pression d'un gaz varie en fonction de sa température : on peut utiliser un tableau de valeurs, un graphique ou une équation mathématique.

### Exemple 2.4.1 – Prévion des changements de pression en fonction de la température

Une bombe de laque pour cheveux est utilisée jusqu'à ce qu'elle soit vide, sauf pour le gaz propulseur, l'isobutane.

a. Sur la boîte de conserve se trouve l'avertissement "Ne conserver qu'à des températures inférieures à  $48,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $120\text{ }^{\circ}\text{F}$ ). Ne pas incinérer". Pourquoi ?

b. Le gaz contenu dans la canette est initialement à  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $360\text{ kPa}$ , et la canette a un volume de  $350\text{ ml}$ . Si le bidon est laissé dans une voiture qui atteint  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  par une journée chaude, quelle est la nouvelle pression dans le bidon ?

#### Solution

a. La boîte contient une quantité de gaz isobutane à volume constant, donc si la température est augmentée par chauffage, la pression augmentera proportionnellement. Une température élevée pourrait entraîner une pression élevée, ce qui provoquerait l'éclatement de la boîte. (De plus, l'isobutane est combustible, donc l'incinération pourrait faire exploser la boîte).

b. Nous cherchons un changement de pression dû à un changement de température à volume constant, nous utiliserons donc la loi d'Amontons / Gay-Lussac. En prenant  $P_1$  et  $T_1$  comme valeurs initiales,  $T_2$  comme température où la pression est inconnue et  $P_2$  comme pression inconnue, et en convertissant  $^{\circ}\text{C}$  en K, nous avons :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\frac{360 \text{ kPa}}{297 \text{ K}} = \frac{P_2}{323 \text{ K}}$$

Réorganiser et résoudre donne :

$$P_2 = \frac{360 \text{ kPa} \times 323 \text{ K}}{297 \text{ K}} = 390 \text{ kPa}$$

### Vérifiez votre apprentissage 2.4.1 – Prédiction des changements de pression en fonction de la température

Un échantillon d'azote,  $\text{N}_2$ , occupe 45,0 ml à 27 °C et 600 Torr. Quelle pression aura-t-il s'il est refroidi à -73 °C alors que le volume reste constant ?

#### Réponse

400 Torr

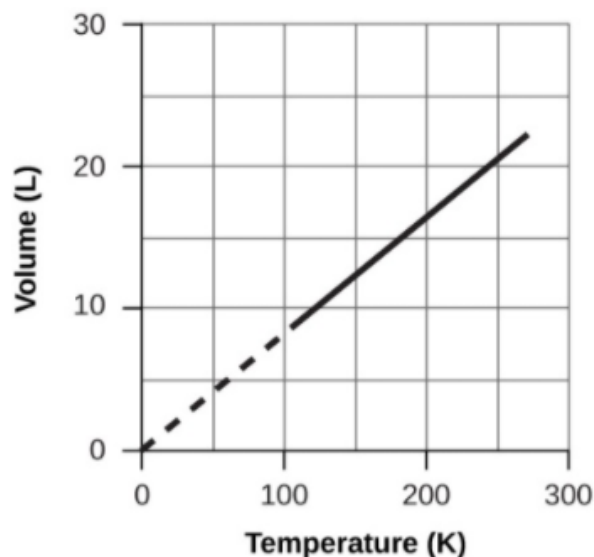
Pour voir la loi Amontons/Gay-Lussac en action, regardez cette vidéo.

## Volume et température : La loi de Charles

Si nous remplissons un ballon d'air et le scellons, le ballon contient une quantité d'air déterminée à la pression atmosphérique, disons 1 atm. Si nous mettons le ballon dans un réfrigérateur, le gaz à l'intérieur se refroidit et le ballon se rétrécit (bien que la quantité de gaz et sa pression restent constantes). Si nous rendons le ballon très froid, il se rétrécit beaucoup, et il se dilate à nouveau lorsqu'il se réchauffe. Regardez cette vidéo pour le voir en action.

Ces exemples de l'effet de la température sur le volume d'une quantité donnée d'un gaz confiné à pression constante sont généralement vrais : Le volume augmente lorsque la température augmente, et diminue lorsque la température diminue. Les données de volume-température pour un échantillon de méthane de 1 moles à 1 atm sont énumérées et représentées graphiquement à la figure 2.4.4.

Température (°C)	Température (K)	Volume (L)
-3	270	22
-23	250	21
-53	220	18
-162	111	9



**Figure 2.4.4.** Le volume et la température sont en relation linéaire pour 1 mole de méthane à une pression constante de 1 atm. Si la température est en kelvin, le volume et la température sont directement proportionnels. La ligne s'arrête à 111 K car le méthane se liquéfie à cette température ; une fois extrapolé, il coupe l'origine du graphique, représentant une température de zéro absolu.

La relation entre le volume et la température d'une quantité donnée de gaz à pression constante est connue sous le nom de loi Charles, en reconnaissance du scientifique français et pionnier du vol en ballon Jacques Alexandre César Charles. La **loi de Charles** stipule que *le volume d'une quantité donnée de gaz est directement proportionnel à sa température sur l'échelle Kelvin lorsque la pression est maintenue constante.*

Mathématiquement, cela peut s'écrire comme :

$$V \propto T \quad \text{ou} \quad V = \text{constant} \cdot T \quad \text{or} \quad V = k \cdot T \quad \text{ou} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$k$  étant une constante de proportionnalité qui dépend de la quantité et de la pression du gaz. Pour un échantillon de gaz confiné et à pression constante,  $V/T$  est constante (*c'est-à-dire* le rapport =  $k$ ), et comme on l'a vu avec la relation  $P$ - $T$ , cela conduit à une autre forme de loi de Charles :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

### Exemple 2.4.2 – Prédiction du changement de volume en fonction de la température

Un échantillon de dioxyde de carbone, le  $\text{CO}_2$ , occupe 0,300 L à 10 °C et 750 Torr. Quel sera le volume du gaz à 30 °C et 750 Torr ?

#### Solution

Parce que nous recherchons le changement de volume causé par un changement de

température à pression constante, c'est un travail pour la loi de Charles. En prenant  $V_1$  et  $T_1$  comme valeurs initiales,  $T_2$  comme température à laquelle le volume est inconnu et  $V_2$  comme volume inconnu, et en convertissant les °C en K, nous avons :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ ce qui veut dire } \frac{0,300 \text{ L}}{283 \text{ K}} = \frac{V_2}{303 \text{ K}}$$

Réorganiser et résoudre donne :

$$V_2 = \frac{0,300 \text{ L} \times 303 \text{ K}}{283 \text{ K}} = 0,321 \text{ L}$$

Cette réponse confirme notre attente de la loi de Charles, à savoir que l'augmentation de la température du gaz (de 283 K à 303 K) à une pression constante entraînera une augmentation de son volume (de 0,300 L à 0,321 L).

### Vérifiez votre apprentissage 2.4.2 – Prévion du changement de volume en fonction de la température

Un échantillon d'oxygène,  $O_2$ , occupe 32,2 ml à 30 °C et 452 Torr. Quel volume occupe-t-il à -70 °C et à la même pression ?

#### Réponse

21,6 ml

### Exemple 2.4.3 – Mesure de la température avec variation de volume

La température est parfois mesurée avec un thermomètre à gaz en observant le changement de volume du gaz lorsque la température change à pression constante. L'hydrogène d'un thermomètre à gaz particulier a un volume de 150,0  $cm^3$  lorsqu'il est immergé dans un mélange de glace et d'eau (0,00 °C). Lorsqu'il est immergé dans de l'ammoniac liquide en ébullition, le volume de l'hydrogène, à la même pression, est de 131,7  $cm^3$ . Trouvez la température de l'ammoniac en ébullition sur les échelles kelvin et Celsius.

#### Solution

Un changement de volume causé par un changement de température à pression constante signifie que nous devrions utiliser la loi de Charles. En prenant  $V_1$  et  $T_1$  comme valeurs initiales,  $T_2$  comme température à laquelle le volume est inconnu et  $V_2$  comme volume inconnu, et en convertissant °C en K nous avons :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{150,0 \text{ cm}^3}{273,15 \text{ K}} = \frac{131,7 \text{ cm}^3}{T_2}$$

Le réarrangement de l'équation donne

$$T_2 = \frac{131,7 \text{ cm}^3 \times 273,15 \text{ K}}{150,0 \text{ cm}^3} = 239 \text{ K}$$

En soustrayant 273,15 de 239,8 K, on constate que la température de l'ammoniac en ébullition sur l'échelle des Celsius est de  $-33,4^\circ\text{C}$ .

### Vérifiez votre apprentissage 2.4.3 – Mesure de la température avec variation de volume

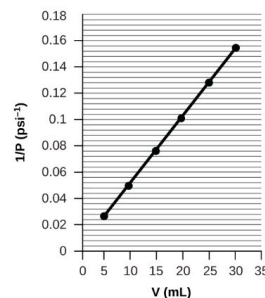
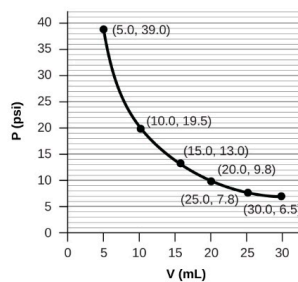
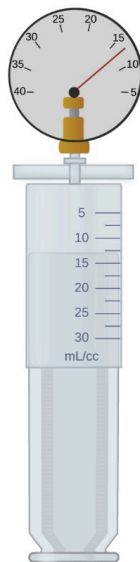
Quel est le volume d'un échantillon d'éthane à 467 K et 1,1 atm s'il occupe 405 ml à 298 K et 1,1 atm ?

**Réponse**

635 ml

## Volume et pression : la loi de Boyle

Si nous remplissons partiellement d'air une seringue hermétique, la seringue contient une quantité spécifique d'air à température constante, disons  $25^\circ\text{C}$ . Si nous enfonçons lentement le piston tout en maintenant une température constante, le gaz dans la seringue est comprimé en un volume plus petit et sa pression augmente ; si nous retirons le piston, le volume augmente et la pression diminue. Cet exemple de l'effet du volume sur la pression d'une quantité donnée d'un gaz confiné est vrai en général. La diminution du volume d'un gaz confiné augmente sa pression, et l'augmentation de son volume diminue sa pression. En fait, si le volume augmente d'un certain facteur, la pression diminue du même facteur, et vice versa. Les données de volume et de pression d'un échantillon d'air à température ambiante sont représentées graphiquement sur la figure 2.4.5.

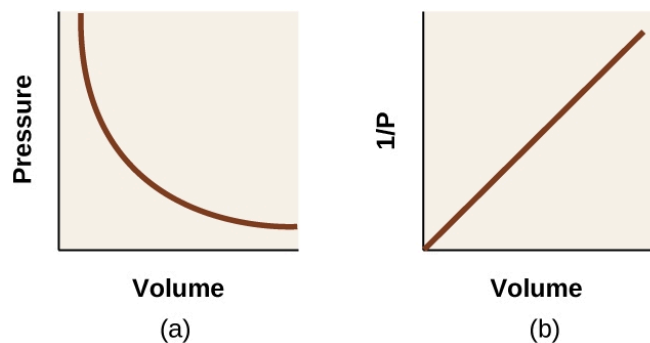


**Figure 2.4.5.** Lorsqu'un gaz occupe un plus petit volume, il exerce une pression plus élevée ; lorsqu'il occupe un plus grand volume, il exerce une pression plus faible (en supposant que la quantité de gaz et la température ne changent pas). Comme  $P$  et  $V$  sont inversement proportionnels, un graphique de  $1/P$  vs.  $V$  est linéaire.

Contrairement aux relations  $P$ - $T$  et  $V$ - $T$ , la pression et le volume ne sont pas directement proportionnels l'un à l'autre. Au contraire,  $P$  et  $V$  présentent une proportionnalité inverse : L'augmentation de la pression entraîne une diminution du volume du gaz. Mathématiquement, cela peut s'écrire :

$$P \propto 1/V \quad \text{ou} \quad P = k \cdot 1/V \quad \text{ou} \quad P \cdot V = k \quad \text{ou} \quad P_1 V_1 = P_2 V_2$$

avec  $k$  étant une constante. Graphiquement, cette relation est représentée par la ligne droite qui résulte du tracé de l'inverse de la pression ( $1/P$ ) par rapport au volume ( $V$ ), ou l'inverse du volume ( $1/V$ ) par rapport à la **pression ( $P$ )**. Les graphiques avec des lignes courbes sont difficiles à lire avec précision à des valeurs faibles ou élevées des variables, et ils sont plus difficiles à utiliser pour ajuster les équations et les paramètres théoriques aux données expérimentales. Pour ces raisons, les scientifiques essaient souvent de trouver un moyen de "linéariser" leurs données. Si nous traçons  $P$  en fonction de  $V$ , nous obtenons une hyperbole (voir figure 2.4.6.).



**Figure 2.4.6.** La relation entre la pression et le volume est inversement proportionnelle. (a) Le graphique de  $P$  vs.  $V$  est une hyperbole, tandis que (b) le graphique de  $(1/P)$  contre  $V$  est linéaire.

La relation entre le volume et la pression d'une quantité donnée de gaz à température constante a été publiée pour la première fois par le philosophe naturel anglais Robert Boyle il y a plus de 300 ans. Elle est résumée dans la déclaration connue aujourd'hui sous le nom de **loi de Boyle** : *Le volume d'une quantité donnée de gaz maintenu à température constante est inversement proportionnel à la pression sous laquelle il est mesuré.* Consultez cette expérience pour en savoir plus sur la loi de Boyle.

#### Exemple 2.4.4 – Volume d'un échantillon de gaz

L'échantillon de gaz de la figure 2.4.5. a un volume de 15,0 ml à une pression de 13,0 psi.

Déterminez la pression du gaz à un volume de 7,5 ml, en utilisant :

- le graphique  $P$ - $V$  de la figure 2.4.5.
- le  $(1/P)$  par rapport au graphique en  $V$  de la figure 2.4.5.
- l'équation de la loi de Boyle

Commenter la précision probable de chaque méthode.



**Solution**

(a) L'estimation du graphique  $P$ - $V$  donne une valeur pour  $P$  d'environ 27 psi.

b) Estimation à partir de la  $1/P$

Le graphique en  $V$  donne une valeur d'environ 26 psi.

(c) D'après la loi de Boyle, nous savons que le produit de la pression et du volume ( $PV$ ) pour un échantillon de gaz donné à une température constante est toujours égal à la même valeur. Nous avons donc  $P_1V_1 = k$  et  $P_2V_2 = k$ , ce qui signifie que  $P_1V_1 = P_2V_2$ . En utilisant  $P_1$  et  $V_1$  comme valeurs connues 13,0 psi et 15,0 ml,  $P_2$  comme pression à laquelle le volume est inconnu, et  $V_2$  comme volume inconnu, nous avons :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$13,0 \text{ psi} \times 15,0 \text{ mL} = P_2 \times 7,5 \text{ mL}$$

Résoudre :

$$P_2 = \frac{13,0 \text{ psi} \times 15,0 \text{ mL}}{7,5 \text{ mL}} = 26 \text{ psi}$$

Il a été plus difficile de l'estimer avec précision à partir du graphique  $P$ - $V$ , de sorte que (a) est probablement plus imprécis que (b) ou (c). Le calcul sera aussi précis que l'équation et les mesures le permettent.

**Vérifiez votre apprentissage 2.4.4 – Volume d'un échantillon de gaz**

L'échantillon de gaz de la figure 2.4.5. a un volume de 30,0 ml à une pression de 6,5 psi. Déterminez le volume du gaz à une pression de 11,0 psi, en utilisant :

(a) le graphique  $P$ - $V$  de la figure 2.4.5.

b) le  $1/P$  par rapport au graphique en  $V$  de la figure 2.4.5.

c) l'équation de la loi de Boyle

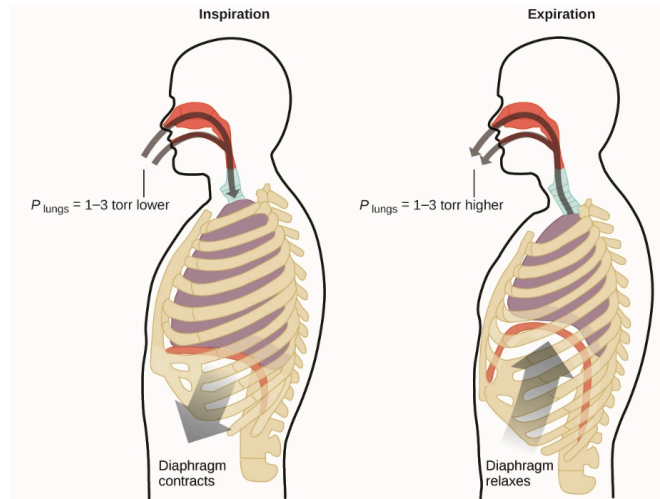
**Réponse**

(a) environ 17-18 ml ; (b) ~18 ml ; (c) 17,7 ml

**La respiration et la loi de Boyle**

Que faites-vous environ 20 fois par minute pendant toute votre vie, sans pause, et souvent sans même en avoir conscience ? La réponse, bien sûr, est la respiration, ou le souffle. Comment cela fonctionne-t-il ? Il s'avère que les lois sur les gaz s'appliquent ici. Vos poumons absorbent le gaz dont votre corps a besoin (oxygène) et se débarrassent des gaz résiduels (dioxyde de carbone). Les poumons sont constitués de tissus spongieux et extensibles qui se dilatent et se contractent lorsque vous respirez. Lorsque vous inhalez, votre diaphragme et vos muscles intercostaux (les muscles situés entre vos côtes) se contractent, ce qui élargit votre cage thoracique et augmente le volume de vos poumons. L'augmentation du volume entraîne une diminution de la pression (loi

de Boyle). L'air circule alors dans les poumons (de la haute pression à la basse pression). Lorsque vous expirez, le processus s'inverse : Les muscles de votre diaphragme et de vos côtes se détendent, votre cavité thoracique se contracte et le volume de vos poumons diminue, ce qui entraîne une augmentation de la pression (loi de Boyle à nouveau), et l'air sort des poumons (de la haute pression à la basse pression). Vous inspirez et expirez alors, encore et encore, en répétant ce cycle de la loi de Boyle pour le reste de votre vie (figure 2.4.7.).



**Figure 2.4.7.** La respiration se produit puisque l'expansion et la contraction du volume des poumons créent de petites différences de pression entre vos poumons et votre environnement, ce qui entraîne l'aspiration et l'expulsion de l'air de vos poumons.

Regardez la démonstration de Chris Hadfield dans un sous-marin pour en savoir plus sur la loi de Boyle.

### Moles de gaz et volume : La loi d'Avogadro

Le scientifique italien Amedeo Avogadro a avancé une hypothèse en 1811 pour expliquer le comportement des gaz, en affirmant que des volumes égaux de tous les gaz, mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules. Au fil du temps, cette relation a été étayée par de nombreuses observations expérimentales, comme l'exprime la **loi d'Avogadro** : *Pour un gaz confiné, le volume ( $V$ ) et le nombre de moles ( $n$ ) sont directement proportionnels si la pression et la température restent toutes deux constantes.*

Sous forme d'équation, cela s'écrit comme :

$$V \propto n \quad \text{ou} \quad V = k \times n \quad \text{ou} \quad \frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

Les relations mathématiques peuvent également être déterminées pour les autres paires de variables, telles que  $P$  par rapport à  $n$ , et  $n$  par rapport à  $T$ . Regardez l'animation suivante pour voir comment les lois du gaz sont affectées par les changements de pression, de température, de moles de gaz et de volume.

### La loi idéale des gaz

Jusqu'à présent, quatre lois distinctes ont été examinées, qui concernent la pression, le volume, la température et le nombre de moles de gaz :

- La loi de Boyle :  $PV = \text{constante}$  à  $T$  et  $n$  constants
- La loi Amontons / Gay-Lussac :  $\frac{P}{T} = \text{constante}$  à la constante  $V$  et  $n$
- La loi de Charles :  $\frac{V}{T} = \text{constante}$  à la constante  $P$  et  $n$
- La loi d'Avogadro :  $\frac{V}{n} = \text{constante}$  à  $P$  et  $T$  constants

La combinaison de ces quatre lois donne la **loi idéale du gaz**, une relation entre la pression, le volume, la température et le nombre de moles d'un gaz :

$$PV = nRT$$

où  $P$  est la pression d'un gaz,  $V$  est son volume,  $n$  est le nombre de moles du gaz,  $T$  est sa température sur l'échelle Kelvin, et  $R$  est une constante appelée **constante idéale du gaz** ou constante universelle du gaz. Les unités utilisées pour exprimer la pression, le volume et la température détermineront la forme appropriée de la constante de gaz comme l'exige l'analyse dimensionnelle, les valeurs les plus couramment rencontrées étant  $0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $8,314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Pour voir la constante de gaz exprimée en différentes unités, visitez ce site.

Les gaz dont les propriétés de  $P$ ,  $V$  et  $T$  sont décrites avec précision par la loi des gaz idéaux (ou les autres lois des gaz) sont réputés avoir un *comportement idéal* ou se rapprocher des caractéristiques d'un **gaz idéal**. Un gaz idéal est une construction hypothétique qui peut être utilisée avec la *théorie moléculaire cinétique* pour expliquer efficacement les lois des gaz, comme nous le verrons dans un module ultérieur de ce chapitre. Bien que tous les calculs présentés dans ce module supposent un comportement idéal, cette hypothèse n'est raisonnable que pour les gaz dans des conditions de pression relativement basse et de température élevée. Dans le dernier module de ce chapitre, une loi des gaz modifiée sera introduite qui tient compte du comportement *non idéal* observé pour de nombreux gaz à des pressions relativement élevées et à des températures basses.

L'équation du gaz idéal contient cinq termes, la constante de gaz  $R$  et les propriétés variables  $P$ ,  $V$ ,  $n$  et  $T$ . La spécification de quatre de ces termes permettra d'utiliser la loi du gaz idéal pour calculer le cinquième terme, comme le montrent les exemples d'exercices suivants.

#### Exemple 2.4.5 – Utiliser la loi du gaz idéal

Le méthane,  $\text{CH}_4$ , est envisagé comme carburant automobile de remplacement pour remplacer l'essence. Un gallon d'essence pourrait être remplacé par 655 g de  $\text{CH}_4$ . Quel est le volume de cette quantité de méthane à  $25^\circ\text{C}$  et 745 Torr ?

#### Solution

Nous devons réorganiser  $PV = nRT$  pour résoudre  $V$  :

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

Si nous choisissons d'utiliser  $R = 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , alors la quantité doit être en moles, la température doit être en kelvin et la pression doit être en atm.

Conversion dans les bonnes unités et résolution :

$$n = 655 \text{ g } CH_4 \times \frac{1 \text{ mol}}{16,043 \text{ g } CH_4} = 40,8 \text{ mol}$$

$$T = 25^\circ \text{C} + 273 = 298 \text{ K}$$

$$P = 745 \text{ Torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 0,980 \text{ atm}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(40,8 \text{ mol})(0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298 \text{ K})}{0,980 \text{ atm}} = 1,02 \times 10^3 \text{ L}$$

Il faudrait 1020 litres de méthane gazeux à environ 1 atm de pression pour remplacer 1 gallon d'essence. Il faut un grand contenant pour contenir suffisamment de méthane à 1 atm pour remplacer plusieurs gallons d'essence.

### Vérifiez votre apprentissage 2.4.5 – Utiliser la loi du gaz idéal

Calculer la pression en bar de 2520 moles d'hydrogène gazeux stocké à 27 °C dans le réservoir de 180 litres d'une voiture moderne à hydrogène.

#### Réponse

350 bar

Si le nombre de moles d'un gaz idéal est maintenu constant dans deux ensembles de conditions différentes, on obtient une relation mathématique utile appelée loi du gaz combiné :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

en utilisant les unités atm, L et K. Les deux ensembles de conditions sont égaux au produit de  $n \times R$  (où  $n$  = le nombre de moles du gaz et  $R$  est la constante de la loi du gaz idéal).

### Exemple 2.4.6 – Utilisation de la loi sur le gaz combiné

Lorsqu'elle est remplie d'air, une bouteille de plongée typique d'un volume de 13,2 L a une pression de 153 atm (figure 2.4.8.). Si la température de l'eau est de 27 °C, combien de litres d'air une telle bouteille fournira-t-elle aux poumons d'un plongeur à une profondeur d'environ 21 m dans l'océan où la pression est de 3,13 atm ?



**Figure 2.4.8.** Les plongeurs utilisent de l'air comprimé pour respirer sous l'eau. (crédit : KS Focsaneanu)

En laissant 1 représenter l'air dans la bouteille de plongée et 2 représenter l'air dans les

poumons, et en notant que la température du corps (la température de l'air dans les poumons) est de 37 °C, nous avons :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \rightarrow \frac{(153 \text{ atm})(13,2 \text{ L})}{300 \text{ K}} = \frac{(3,13 \text{ atm})(V_2)}{310 \text{ K}}$$

Résoudre le problème de la  $V_2$  :

$$V_2 = \frac{(153 \text{ atm})(13,2 \text{ L})(310 \text{ K})}{(300 \text{ K})(3,13 \text{ atm})} = 667 \text{ L}$$

(Remarque : il faut savoir que dans cet exemple particulier, l'hypothèse d'un comportement idéal du gaz n'est pas très raisonnable, car il s'agit de gaz à des pressions relativement élevées et à des températures basses. Malgré cette limitation, le volume calculé peut être considéré comme une bonne estimation "approximative").

#### **Vérifiez votre apprentissage 2.4.6 – Utilisation de la loi sur le gaz combiné**

Un échantillon d'ammoniac occupe 0,250 L dans des conditions de laboratoire de 27 °C et 0,850 atm. Trouvez le volume de cet échantillon à 0 °C et 1,00 atm.

#### **Réponse**

0,193 L

**L'interdépendance entre la profondeur et la pression de l'océan en plongée sous-marine**

Qu'ils fassent de la plongée à la Grande Barrière de Corail en Australie (voir figure 2.4.9.) ou dans les Caraïbes, les plongeurs doivent comprendre comment la pression affecte un certain nombre de questions liées à leur confort et à leur sécurité.



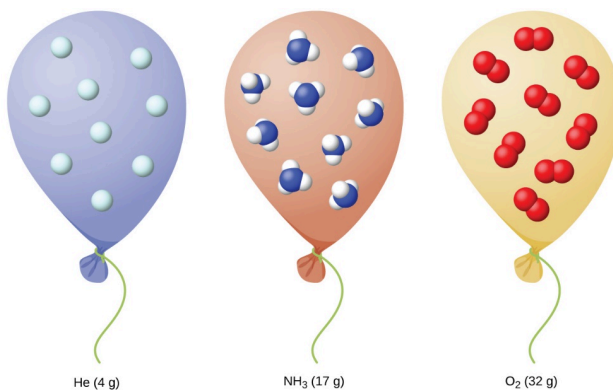
**Figure 2.4.9.** Les plongeurs doivent être constamment conscients de la flottabilité, de l'égalisation de la pression et du temps qu'ils passent sous l'eau, afin d'éviter les risques liés aux gaz sous pression dans le corps. (crédit : KS Focsaneanu)

La pression augmente avec la profondeur de l'océan, et la pression change le plus rapidement lorsque les plongeurs atteignent la surface. La pression qu'un plongeur subit est la somme de toutes les pressions au-dessus du plongeur (de l'eau et de l'air). La plupart des mesures de pression sont données en unités d'atmosphères, exprimées en "atmosphères absolues" ou ATA dans la communauté des plongeurs : Chaque 10 m d'eau salée représente 1 ATA de pression en plus de 1 ATA de pression de l'atmosphère au niveau de la mer. Lorsqu'un plongeur descend, l'augmentation de la pression provoque la compression des poches d'air du corps dans les oreilles et les poumons ; à la montée, la diminution de la pression provoque l'expansion de ces poches d'air, ce qui peut provoquer la rupture des tympons ou l'éclatement des poumons. Les plongeurs doivent donc subir une égalisation en ajoutant de l'air aux espaces d'air du corps à la descente en respirant normalement et en ajoutant de l'air au masque en expirant par le nez ou en ajoutant de l'air aux oreilles et aux sinus par des techniques d'égalisation ; le corollaire est également vrai à la montée, les plongeurs doivent libérer de l'air du corps pour maintenir l'égalisation. La flottabilité, ou la capacité à contrôler si un plongeur coule ou flotte, est contrôlée par le compensateur de flottabilité (BCD). Si un plongeur est en ascension, l'air dans son BCD se dilate en raison d'une pression plus basse selon la loi de Boyle (la diminution de la pression des gaz augmente le volume). L'air qui se dilate augmente la flottabilité du plongeur, et il commence à remonter. Le plongeur doit évacuer l'air de sa BCD ou risquer une ascension incontrôlée qui pourrait lui faire éclater les poumons. En descendant,

la pression accrue provoque la compression de l'air dans la BCD et le plongeur coule beaucoup plus rapidement ; le plongeur doit ajouter de l'air à la BCD ou risquer une descente incontrôlée, en faisant face à des pressions beaucoup plus élevées près du fond de l'océan. La pression a également une incidence sur la durée pendant laquelle un plongeur peut rester sous l'eau avant de remonter. Plus un plongeur plonge profondément, plus l'air qu'il respire est comprimé en raison de l'augmentation de la pression : si un plongeur plonge à 10 m, la pression est de 2 ATA et l'air serait comprimé à la moitié de son volume initial. Le plongeur utilise l'air disponible deux fois plus vite qu'à la surface.

### Conditions standard de température et de pression

Nous avons vu que le volume d'une quantité donnée de gaz et le nombre de molécules (moles) dans un volume de gaz donné varient en fonction des changements de pression et de température. Les chimistes font parfois des comparaisons avec une température et une pression standard (STP) pour rendre compte des propriétés des gaz : 273,15 K et 1 bar (100 kPa). À STP, une mole d'un gaz idéal a un volume d'environ 22,7 L – c'est ce qu'on appelle le **volume molaire standard** (figure 2.4.10).



**Figure 2.4.10.** Comme le nombre de moles dans un volume de gaz donné varie en fonction des variations de pression et de température, les chimistes utilisent la température et la pression standard (273,15 K et 1 bar ou 100 kPa) pour rendre compte des propriétés des gaz.





**Laboratoire CHM1311 | Expérience n°1 : Vérification des Lois des Gaz**

**Objet**

Avant de commencer votre première expérience du cours, vous vous organiserez d'abord en trouvant un partenaire de laboratoire, en rencontrant votre TA (démonstrateur de laboratoire) et en effectuant un examen des casiers du matériel de laboratoire mis à votre disposition. Vous vous familiariserez également avec le volet laboratoire du cours de chimie générale et avec toutes les questions logistiques qui s'y rapportent. Ces informations vous seront présentées brièvement lors de votre premier jour et sont toutes disponibles sur Brightspace dans la plateforme du cours de chimie générale du CHM1311.

Pour l'expérience actuelle, vous validerez deux des lois sur les gaz que vous avez vues dans cette section :

*Loi de Boyle* : à une température constante donnée, la pression d'une certaine quantité de gaz est inversement proportionnelle à son volume

$$P \propto 1/V$$

*Loi de Charles* : dans des conditions de pression constante, le volume d'une certaine quantité de gaz est directement proportionnel à sa température

$$V \propto T$$

**Principes**

La loi de Charles

La loi de Boyle

Comportement idéal du gaz

Détermination des paramètres expérimentaux

Validation des résultats expérimentaux

**Précautions de sécurité**

Portez un équipement de protection individuelle (EPI) approprié à tout moment dans le cadre du laboratoire – cela inclut votre blouse de laboratoire et vos lunettes de protection.

Vous travaillerez avec des objets chauds, notamment la plaque chauffante, le bain-marie bouillant et le flacon Erlenmeyer chauffé pendant la première partie de la validation de la loi de Charles. Veuillez prendre des précautions supplémentaires lors de la manipulation de ces objets et éviter tout contact direct avec eux. Des équipements tels que des pinces et des serre-joints sont à votre disposition pour les utiliser.

**Éléments à prendre en considération**

La notion et les propriétés d'un gaz idéal diffèrent de celles d'un gaz réel (voir les sections 2.6 et 2.8 sur les propriétés différentes des gaz idéal et réel). Notez que les deux lois des gaz que vous allez étudier supposent que l'air se comporte comme un gaz idéal, puisque ces deux lois constituent la loi du *gaz idéal*. Gardez cette hypothèse à l'esprit lorsque vous effectuerez votre analyse de données et que vous discuterez de vos conclusions dans votre rapport.

Lorsque vous réfléchissez aux sources d'erreur pour la validation des lois sur les gaz, prenez en compte l'existence des autres variables sur les gaz, ce qu'elles sont et comment elles peuvent ou non avoir affecté vos résultats.

*La loi de Charles*

Pourquoi était-il important de commencer chaque essai avec un erlenmeyer *sec* ?

Pourquoi l'expérience a-t-elle dû être relancée si des bulles d'air se sont échappées du flacon lorsque son goulot a été immergé dans le bain de glace ?

Si vous vous souvenez avoir joué dans l'eau lorsque vous étiez enfant, vous savez peut-être que si vous retournez un récipient, comme un seau de jouet, et que vous le plongez dans l'eau avec l'ouverture tournée vers le bas, l'air qui occupe l'intérieur reste emprisonné dans le récipient. Pouvez-vous donc expliquer pourquoi, dans cette expérience, l'eau est entrée dans le flacon ?

Quel était l'objectif de faire correspondre le niveau de l'eau dans le flacon au niveau de l'eau dans le bain de glace ?

*La loi de Boyle*

Quelles sont les variables indépendantes et dépendantes de votre expérience ? Comment allez-vous mesurer ces variables ? Quelles sont leurs unités de mesure ? Rappelez-vous que la variable indépendante est généralement celle que vous manipulez en premier et que vous pouvez manipuler, alors que la variable dépendante implique généralement des mesures qui *dépendent de* votre variable indépendante.

De combien de mesures avez-vous besoin ?

Pourquoi avez-vous mesuré le volume initial à deux reprises ? Réfléchissez aux raisons pour

lesquelles il est important de prendre plusieurs lectures de la variable dépendante pour la même valeur de la variable indépendante

Quel volume de lecture avez-vous choisi et pourquoi ? Veuillez à expliquer votre choix dans votre rapport.

Veuillez à corriger tous les volumes mesurés en ajoutant 0,8 ml pour atteindre la lecture ; cela tiendra compte de l'espace à l'intérieur du capteur de pression lui-même.

### Référence

Venkateswaran, R. Chimie générale – Manuel de laboratoire – CHM 1301/1311.

## Questions

### ★ Questions

- Déterminez le volume de 1 mole de gaz  $\text{CH}_4$  à 150 K et 1 atm, en utilisant la figure 2.4.4.
- Déterminez la pression du gaz dans la seringue indiquée à la figure 2.4.5. lorsque son volume est de 12,5 ml, en utilisant :
  - le graphique approprié
  - La loi de Boyle
- Une bombe aérosol est utilisée jusqu'à ce qu'elle soit vide, sauf pour le gaz propulseur, qui a une pression de 1344 Torr à 23 °C. Si la bombe est jetée dans un incendie ( $T = 475$  °C), quelle sera la pression dans la bombe chaude ?
- Un volume de 2,50 litres d'hydrogène mesuré à -196 °C est chauffé à 100 °C. Calculer le volume du gaz à la température la plus élevée, en supposant qu'il n'y a pas de changement de pression.
- Un ballon météorologique contient 8,80 moles d'hélium à une pression de 0,992 atm et une température de 25 °C au niveau du sol. Quel est le volume du ballon dans ces conditions ?
- L'iode,  $\text{I}_2$ , est un solide à température ambiante mais se sublime (se transforme d'un solide en gaz) lorsqu'il est chauffé. Quelle est la température d'une ampoule de 73,3 ml qui contient 0,292 g de vapeur de  $\text{I}_2$  à une pression de 0,462 atm ?
- Combien de grammes de gaz sont présents dans chacun des cas suivants ?
  - 0,100 L de  $\text{CO}_2$  à 307 Torr et 26 °C
  - 8,75 L de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , à 378,3 kPa et 483 K
  - 221 ml d'Ar à 0,23 Torr et -54 °C

### ★★ Questions

- Un ballon de haute altitude est rempli de  $1,41 \times 10^4$  L d'hydrogène à une température de 21 °C et à une pression de 745 Torr. Quel est le volume du ballon à une hauteur de 20 km, où la température est de -48 °C et la pression de 63,1 Torr ?
- Une bouteille d'oxygène médical a un volume de 35,4 L, et contient de l' $\text{O}_2$  à une pression de 151 atm et

une température de 25 °C. À quel volume d'O<sub>2</sub> cela correspond-il dans des conditions corporelles normales, c'est-à-dire à 1 atm et 37 °C ?

10. Une bouteille de 20,0 litres contenant 11,34 kg de butane, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, a été ouverte à l'atmosphère. Calculer la masse du gaz restant dans la bouteille si elle était ouverte et que le gaz s'échappait jusqu'à ce que la pression dans la bouteille soit égale à la pression atmosphérique, 0,983 atm, et une température de 27 °C.

11. Pour une quantité donnée de gaz présentant un comportement idéal, tracez des graphiques étiquetés de :

- La variation de  $P$  avec  $V$
- La variation de  $V$  avec  $T$
- La variation de  $P$  avec  $T$
- La variation de  $1/P$  avec  $V$

12. Un litre de méthane gazeux, CH<sub>4</sub>, à STP contient plus d'atomes d'hydrogène qu'un litre d'hydrogène gazeux pur, H<sub>2</sub>, à STP. En utilisant la loi d'Avogadro comme point de départ, expliquez pourquoi.

13. Si la température d'une quantité fixe d'un gaz est doublée à volume constant, qu'arrive-t-il à la pression ?

14. Si le volume d'une quantité fixe d'un gaz est triplé à température constante, qu'arrive-t-il à la pression ?

### Réponses

1. Environ 12,2 L

2. (a) 15,38 psi, (b) 15,6 psi

3.  $3,40 \times 10^3$  Torr

4. 12.1 L

5. 217 L

6. 358.5 K

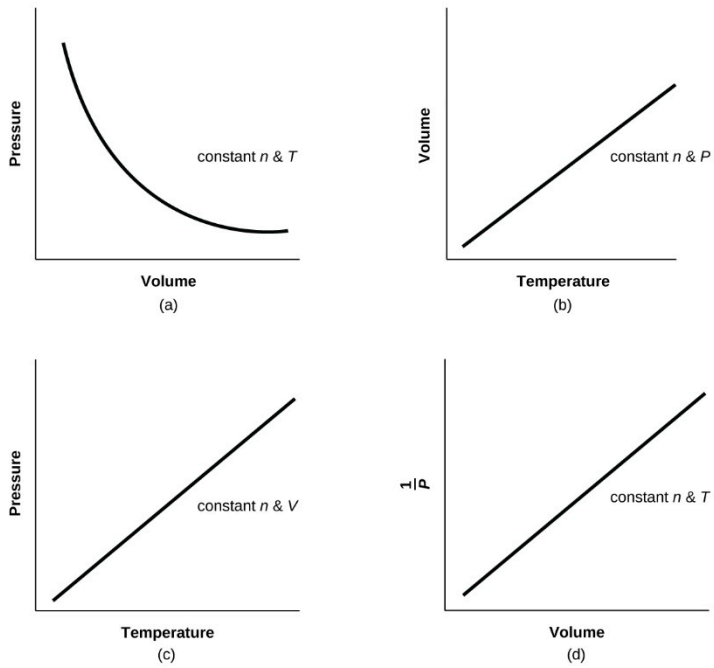
7. (a)  $7,24 \times 10^{-2}$  g ; (b) 23,1 g ; (c)  $1,5 \times 10^{-4}$  g

8.  $1,274 \times 10^5$  L

9. 5561 L

10. 46.4 g

11.



12. Une mole de gaz équivaut à 22,4 litres à la STP. Il y a donc deux fois plus d'atomes H dans le  $\text{CH}_4$  que dans le  $\text{H}_2$ , et par conséquent il y a plus d'atomes H dans l'échantillon de  $\text{CH}_4$ .

13.  $P_1/T_1 = P_2/T_2$ , donc  $P_1 = T_1(P_2)/2T_1$ ,  $2 \times P_1 = P_2$ , donc la pression double.

14. La pression diminue d'un facteur 3.

## 2.5 – MÉLANGES GAZEUX ET PRESSIONS PARTIELLES

Jusqu'à présent, dans notre utilisation de la loi du gaz idéal, nous nous sommes entièrement concentrés sur les propriétés des gaz purs avec une seule espèce chimique. Mais que se passe-t-il lorsque deux ou plusieurs gaz sont mélangés ? Dans cette section, nous décrivons comment déterminer la contribution de chaque gaz présent à la pression totale du mélange.

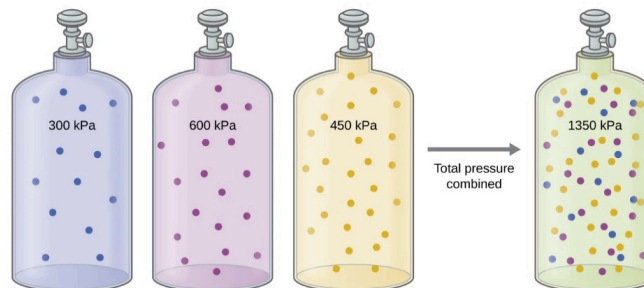
### La pression d'un mélange de gaz : La loi de Dalton

Dans les mélanges gazeux, chaque composant de la phase gazeuse peut être traité séparément. Chaque composant du mélange partage la même température et le même volume. (N'oubliez pas que les gaz se dilatent pour remplir le volume de leur récipient ; les gaz dans un mélange le font également). Cependant, chaque gaz a sa propre pression. À moins qu'ils ne réagissent chimiquement les uns avec les autres, les différents gaz d'un mélange de gaz n'affectent pas la pression des autres. Chaque gaz individuel d'un mélange exerce la même pression que celle qu'il exercerait s'il était présent seul dans le récipient (figure 2.5.1). La pression exercée par chaque gaz individuel dans un mélange est appelée sa **pression partielle**, dénommée  $P_i$ . Cette observation est résumée par la **loi des pressions partielles de Dalton** : *La pression totale d'un mélange de gaz idéaux est égale à la somme des pressions partielles des gaz qui le composent :*

$$P_{\text{Total}} = P_A + P_B + P_C + \dots = \sum_i P_i$$

#### Equation 2.5.1 La loi de Dalton sur les pressions partielles

Dans l'équation  $P_{\text{Total}}$  est la pression totale d'un mélange de gaz,  $P_A$  est la pression partielle du gaz A ;  $P_B$  est la pression partielle du gaz B ;  $P_C$  est la pression partielle du gaz C ; et ainsi de suite.



**Figure 2.5.1.** Si des bouteilles de même volume contenant du gaz A à une pression de 300 kPa, du gaz B à une pression de 600 kPa et du gaz C à une pression de 450 kPa sont toutes combinées dans une bouteille de même taille, la pression totale du mélange est de 1350 kPa.

Dans ce scénario de mélanges de gaz, le volume et la température sont maintenus constants parce que les gaz sont mélangés dans un même récipient (même volume fixe) dans le même environnement (même température). Dans ce cas, l'équation du gaz idéal peut être réarrangée pour montrer que la pression d'un échantillon de gaz est directement proportionnelle au nombre de moles de gaz présentes :

$$P = n \left( \frac{RT}{V} \right) = n \times \text{constant}$$

Rien dans l'équation ne dépend de la *nature du gaz* – seulement la quantité.

Ainsi, si nous avons, par exemple, un mélange de deux gaz idéaux, *A* et *B*, nous pouvons écrire une expression pour la pression totale comme :

$$P_{tot} = P_A + P_B = n_A \left( \frac{RT}{V} \right) + n_B \left( \frac{RT}{V} \right) = (n_A + n_B) \left( \frac{RT}{V} \right)$$

Plus généralement, pour un mélange de *n* gaz composants, la pression totale est donnée par

$$P_{tot} = (P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n) \left( \frac{RT}{V} \right)$$

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^n n_i \left( \frac{RT}{V} \right)$$

### Fractions molaires des mélanges gazeux

La pression partielle du gaz *A* est liée à la pression totale du mélange gazeux via sa **fraction molaire** (***X***), une unité de concentration définie comme le nombre de moles d'un composant d'une solution divisé par le nombre total de moles de tous les composants :

$$P_A = X_A \times P_{\text{Total}} \quad \text{où} \quad X_A = \frac{n_A}{n_{\text{Total}}}$$

où  $P_A$ ,  $X_A$  et  $n_A$  sont respectivement la pression partielle, la fraction molaire et le nombre de moles de gaz *A*, et  $n_{\text{Total}}$  est le nombre de moles de tous les composants du mélange.

#### Exemple 2.5.1 – La pression d'un mélange de gaz

Un récipient de 10,0 L contient  $2,50 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{H}_2$ ,  $1,00 \times 10^{-3}$  mol de He et  $3,00 \times 10^{-4}$  mol de Ne à 35 °C.

- Quelles sont les pressions partielles de chacun des gaz ?
- Quelle est la pression totale dans les atmosphères ?

#### Solution

Les gaz se comportent de manière indépendante, de sorte que la pression partielle de chaque gaz peut être déterminée à partir de l'équation du gaz idéal, en utilisant  $P = nRT/V$  :

$$P_{H_2} = \frac{(2,50 \times 10^{-3} \text{ mol})(0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(308 \text{ K})}{10,0 \text{ L}} = 6,32 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$P_{He} = \frac{(1,00 \times 10^{-3} \text{ mol})(0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(308 \text{ K})}{10,0 \text{ L}} = 2,53 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$P_{Ne} = \frac{(3,00 \times 10^{-4} \text{ mol})(0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(308 \text{ K})}{10,0 \text{ L}} = 7,58 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

La pression totale est donnée par la somme des pressions partielles :

$$P_T = P_{H_2} + P_{He} + P_{Ne} = (0,00632 + 0,00253 + 0,00076) \text{ atm} = 9,61 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

### Vérifiez votre apprentissage 2.5.1 – La pression d'un mélange de gaz

Un ballon de 5,73 litres à 25°C contient 0,0388 mol de N<sub>2</sub>, 0,147 mol de CO et 0,0803 mol de H<sub>2</sub>. Quelle est la pression totale dans le ballon en atmosphères ?

#### Réponse

1,14 atm

Voici un autre exemple de ce concept, mais portant sur le calcul des fractions molaires.

### Exemple 2.5.2 – La pression d'un mélange de gaz

Un mélange gazeux utilisé pour l'anesthésie contient 2,83 moles d'oxygène, O<sub>2</sub>, et 8,41 moles d'oxyde nitreux, N<sub>2</sub>O. La pression totale du mélange est de 192 kPa.

- Quelles sont les fractions molaires de O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>O ?
- Quelles sont les pressions partielles de l'O<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub>O ?

#### Solution

La fraction molaire est donnée par

$$X_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$$

et la pression partielle est  $P_A = X_A \times P_{Total}$ .

Pour l'O<sub>2</sub>,

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{total}} = \frac{2,83 \text{ mol}}{(2,83 + 8,41) \text{ mol}} = 0,252$$

et

$$P_{O_2} = X_{O_2} \times P_{total} = 0,252 \times 192 \text{ kPa} = 48,4 \text{ kPa}$$

Pour le N<sub>2</sub>O,

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{Total}} = \frac{8,41 \text{ mol}}{(2,83 + 8,41) \text{ mol}} = 0,748$$



et

$$P_{N_2} = X_{N_2} \times P_{total} = 0.748 \times 192 \text{ kPa} = 143.6 \text{ kPa}$$

### Vérifiez votre apprentissage 2.5.2 – La pression d'un mélange de gaz

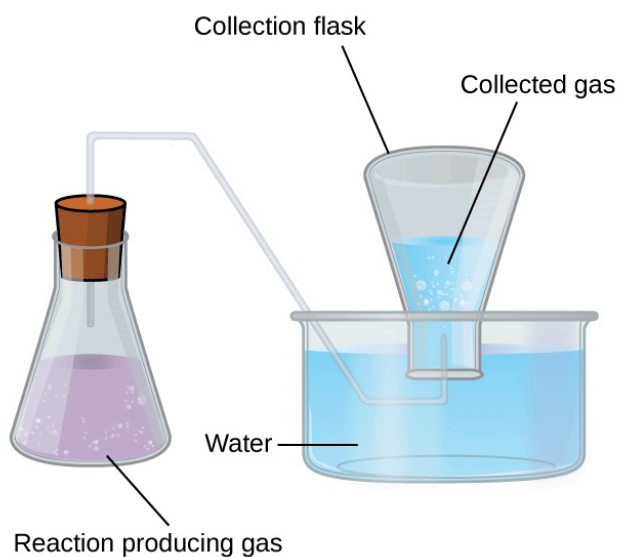
Quelle est la pression d'un mélange de 0,200 g de H<sub>2</sub>, 1,00 g de N<sub>2</sub> et 0,820 g de Ar dans un récipient d'un volume de 2,00 L à 20°C ?

**Répondez :**

1,87 atm

### Collecte de gaz sur l'eau

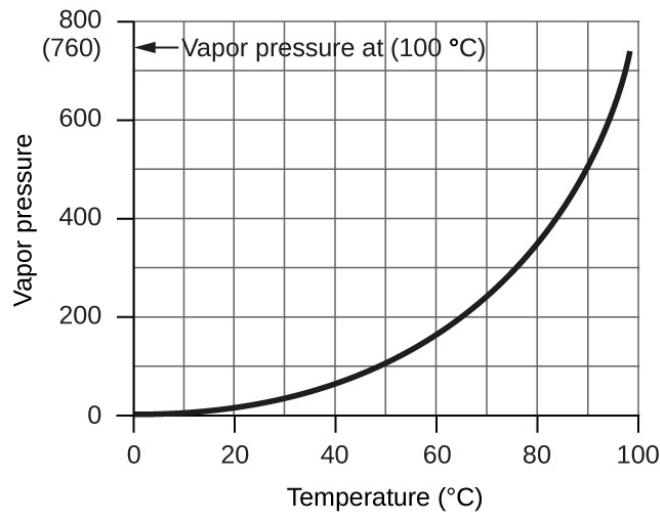
L'accumulation de gaz sur l'eau par le biais de bulles est l'une des principales raisons pour lesquelles nous devons apprendre et comprendre la loi des pressions partielles de Dalton. Cette méthode simple de collecte des gaz qui ne réagissent pas avec l'eau consiste à les capturer dans une bouteille remplie d'eau et à les inverser dans un plat rempli d'eau. La pression du gaz à l'intérieur de la bouteille peut être rendue égale à la pression de l'air à l'extérieur en soulevant ou en abaissant la bouteille. Lorsque le niveau d'eau est le même à l'intérieur et à l'extérieur de la bouteille (figure 2.5.2), la pression du gaz est égale à la pression atmosphérique, qui peut être mesurée à l'aide d'un baromètre.



**Figure 2.5.2.** Lorsqu'une réaction produit un gaz qui est recueilli au-dessus de l'eau, le gaz piégé est un mélange du gaz produit par la réaction et de la vapeur d'eau. Si le flacon de collecte est correctement positionné pour égaliser les niveaux d'eau à l'intérieur et à l'extérieur du flacon, la pression du mélange de gaz piégé sera égale à la pression atmosphérique à l'extérieur du flacon (voir la discussion précédente sur les manomètres).

Cependant, il y a un autre facteur dont nous devons tenir compte lorsque nous mesurons la pression du gaz par cette méthode. Les liquides, y compris l'eau, ont la propriété de s'évaporer constamment en une

vapeur jusqu'à ce que celle-ci atteigne une pression partielle caractéristique de la substance et de la température. Cette pression partielle est appelée pression de vapeur. L'eau s'évapore et il y a toujours de l'eau gazeuse (vapeur d'eau) au-dessus d'un échantillon d'eau liquide. Lorsqu'un gaz est recueilli au-dessus de l'eau, il devient saturé de vapeur d'eau et la pression totale du mélange est égale à la pression partielle du gaz plus la pression partielle de la vapeur d'eau. La pression du gaz pur est donc égale à la pression totale moins la pression de la vapeur d'eau – c'est ce que l'on appelle la pression du gaz "sec", c'est-à-dire la pression du gaz seul, sans vapeur d'eau. La **pression de vapeur de l'eau**, qui est la pression exercée par la vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide dans un récipient fermé, dépend de la température (figure 2.5.3) ; des informations plus détaillées sur la dépendance de la vapeur d'eau à la température figurent dans le tableau 2.5.1 ci-dessous la figure 2.5.3.



**Figure 2.5.3.** Ce graphique montre la pression de vapeur de l'eau au niveau de la mer en fonction de la température.

**Tableau 2.5.1.** Pression de vapeur de la glace et de l'eau à diverses températures au niveau de la mer

**Pression de vapeur de la glace et de l'eau à différentes températures au niveau de la mer\*.**

Température (°C)	Pression (Torr)	Température (°C)	Pression (Torr)	Température (°C)	Pression (Torr)
-10	1.95	18	15.48	30	31.82
-5	3.01	19	16.48	35	41.18
-2	3.88	20	17.54	40	55.32
0	4.58	21	18.65	50	92.51
2	5.29	22	19.83	60	149.38
4	6.10	23	21.07	70	233.7
6	7.01	24	22.38	80	355.1
8	8.04	25	23.76	90	525.76
10	9.21	26	25.21	95	633.90
12	10.52	27	26.74	99	733.24
14	11.99	28	28.35	100.0	760.00
16	13.63	29	30.04	101.0	787.57

\* Manuel de chimie et de physique du CRC, 65e édition. Cleveland, Ohio : CRC Press, 1984.

**Exemple 2.5.3 – Pression d'un gaz recueilli au-dessus de l'eau**

Si l'on recueille 0,200 L d'argon sur de l'eau à une température de 26 °C et à une pression de 750 Torr dans un système comme celui illustré à la figure 2.5.3, quelle est la pression partielle de l'argon ?

**Solution**

Selon la loi de Dalton, la pression totale dans la bouteille (750 Torr) est la somme de la pression partielle de l'argon et de la pression partielle de l'eau gazeuse :

$$P_T = P_{Ar} + P_{H_2O}$$

Réorganiser cette équation pour résoudre la pression de l'argon donne :

$$P_{\text{Ar}} = P_{\text{T}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

La pression de la vapeur d'eau au-dessus d'un échantillon d'eau liquide à 26 °C est d'environ 25,2 Torr (Annexe F), donc :

$$P_{\text{Ar}} = 750 \text{ Torr} - 25,2 \text{ Torr} = 725 \text{ Torr}$$

**Vérifiez votre apprentissage 2.5.3 – Pression d'un gaz recueilli au-dessus de l'eau**

Un échantillon d'oxygène prélevé sur de l'eau à une température de 29,0 °C et à une pression de 764 Torr a un volume de 0,560 L. Quel volume l'oxygène sec aurait-il dans les mêmes conditions de température et de pression ?

**Répondez :**

0,583 L

### Demande d'autorisation pour les aliments et boissons – boissons gazeuses

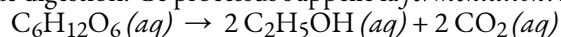
Les boissons gazeuses – sodas, bière, vins mousseux – ont un point commun : elles contiennent du gaz  $\text{CO}_2$  dissous en quantité telle qu'il affecte l'expérience de la boisson. La plupart des gens trouvent l'expérience de la boisson agréable – en fait, rien qu'au Canada, en 2016, environ 1/4 des personnes âgées de 5 à 19 ans ont déclaré avoir consommé quotidiennement des boissons sucrées. Les recherches montrent que les sodas, les boissons énergétiques et les boissons pour sportifs sont la principale source de calories chez les Nord-Américains âgés de 12 à 50 ans.



Toutes les boissons gazeuses sont fabriquées de deux manières. Premièrement, la boisson plate est soumise à une pression élevée de  $\text{CO}_2$  gazeux, qui force le gaz en solution. La boisson gazeuse est ensuite conditionnée dans un emballage hermétique (généralement une bouteille ou une canette) et vendue. Lorsque le récipient est ouvert, la pression de  $\text{CO}_2$  est libérée, ce qui provoque le fameux *sifflement*, et des bulles de  $\text{CO}_2$  sortent de la solution (figure 2.5.4). Cela doit être fait avec précaution : si le  $\text{CO}_2$  sort trop violemment, un gâchis peut se produire !

**Figure 2.5.4.** Si vous ne faites pas attention en ouvrant un récipient de boisson gazeuse, vous pouvez faire un gâchis car le  $\text{CO}_2$  sort soudainement de la solution. Source : “Champagne uncorking” par Niels Noordhoek est sous licence Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license.

La deuxième façon dont une boisson peut devenir gazeuse est par l'ingestion de sucre par la levure, qui génère alors du  $\text{CO}_2$  comme produit de digestion. Ce processus s'appelle la *fermentation*. La réaction globale est



Lorsque ce processus se produit dans un récipient fermé, le  $\text{CO}_2$  produit se dissout dans le liquide, pour être libéré de la solution lorsque le récipient est ouvert. La plupart des vins mousseux et champagnes fins sont transformés en boissons gazeuses de cette manière. Les vins mousseux moins chers sont fabriqués comme les sodas et la bière, avec une exposition à des pressions élevées de gaz  $\text{CO}_2$ .

\* Source : Fondation des maladies du cœur.

## Questions

### ★ Questions

1. Une bouteille d' $\text{O}_2 (g)$  utilisée pour la respiration des patients souffrant d'emphysème a un volume de 3,00

L à une pression de 10,0 atm. Si la température de la bouteille est de 28,0 °C, quelle est la masse (en grammes) d'oxygène dans la bouteille ?

2. Quelle est la masse molaire (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) d'un gaz si 0,0494 g de ce gaz occupe un volume de 0,100 L à une température de 26 °C et à une pression de 307 Torr ?

3. Comment pourriez-vous démontrer expérimentalement que la formule moléculaire du propène est  $\text{C}_3\text{H}_6$  et non  $\text{CH}_2$  ?

4. La densité d'un certain fluorure gazeux de phosphore est de 3,93 g/L à la STP (où  $P = 1,00$  bar,  $T = 273,15$  K, 1 mole = 22,7 L). Calculer la masse molaire (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de ce fluorure et de déterminer sa formule moléculaire.

5. Quelle est la formule moléculaire d'un composé qui contient 39% de C, 45% de N et 16% de H si 0,157 g du composé occupe 125 ml avec une pression de 99,5 kPa à 22 °C ?

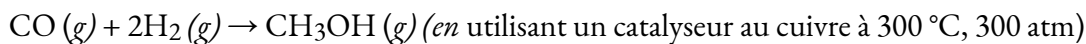
6. Une bouteille d'un mélange de gaz utilisée pour l'étalonnage des analyseurs de gaz du sang dans les laboratoires médicaux contient 5,0 % de  $\text{CO}_2$ , 12,0 % d' $\text{O}_2$  et le reste de  $\text{N}_2$  à une pression totale de 146 atm. Quelle est la pression partielle (en bars) de chaque composant de ce gaz (les pourcentages donnés indiquent le pourcentage de la pression totale qui est due à chaque composant) ?

7. Un échantillon de gaz isolé à partir de pétrole non raffiné contient 90,0 % de  $\text{CH}_4$ , 8,9 % de  $\text{C}_2\text{H}_6$  et 1,1 % de  $\text{C}_3\text{H}_8$  à une pression totale de 307,2 kPa. Quelle est la pression partielle (en bars) de chaque composant de ce gaz (les pourcentages donnés indiquent le pourcentage de la pression totale qui est due à chaque composant) ?

8. Un mélange de 0,200 g de  $\text{H}_2$ , 1,00 g de  $\text{N}_2$  et 0,820 g de Ar est stocké dans un récipient fermé à la STP (où  $P = 1,00$  bar,  $T = 273,15$  K, 1 mole = 22,7 L). Trouvez le volume du conteneur (en litres), en supposant que les gaz présentent un comportement idéal.

9. Calculer le volume (en litres) d'oxygène nécessaire pour brûler 12,00 L de gaz éthane,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau, si les volumes de  $\text{C}_2\text{H}_6$  et d' $\text{O}_2$  sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

10. Le méthanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , est produit industriellement par la réaction suivante :

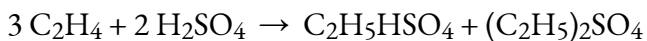


En supposant que les gaz se comportent comme des gaz idéaux, trouvez le rapport entre le volume total des réactifs et le volume final.

11. Un échantillon de 2,50 L d'un gaz incolore à la STP s'est décomposé pour donner 2,50 L de  $\text{N}_2$  et 1,25 L d' $\text{O}_2$  à la STP. Qu'est-ce que le gaz incolore ?

### ★★ Questions

12. L'éthanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , est produit industriellement à partir de l'éthylène,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , par la séquence de réactions suivante :



Quel volume (en litres) d'éthylène à la STP (où  $P = 1,00$  bar,  $T = 273,15$  K, 1 mole = 22,7 L) est

nécessaire pour produire 1 000 tonnes métriques (1000 kg) d'éthanol si le rendement global de l'éthanol est de 90,1% ?

### ★★★ Questions

13. Un échantillon d'un composé de xénon et de fluor a été confiné dans une ampoule avec une pression de 18 Torr. De l'hydrogène a été ajouté à l'ampoule jusqu'à ce que la pression soit de 72 Torr. Le passage d'une étincelle électrique à travers le mélange a produit du Xe et du HF. Après que le HF ait été éliminé par réaction avec du KOH solide, la pression finale du xénon et de l'hydrogène n'ayant pas réagi dans l'ampoule était de 36 Torr. Quelle est la formule empirique du fluorure de xénon dans l'échantillon original ? (Note : les fluorures de xénon ne contiennent qu'un seul atome de xénon par molécule).

### Réponses

1. 38.8 g

2. 30,0 g mol<sup>-1</sup>

3. En faisant une élévation du point d'ébullition et une dépression du point de congélation à titre expérimental, on peut trouver la masse moléculaire exacte. On peut ainsi déterminer la différence entre le propène et le CH<sub>2</sub>.

4. 88,1 g mol<sup>-1</sup> ; PF<sub>3</sub>

5. (a) Avec les compositions données en pourcentage, on peut supposer une masse de 40 g de C, 45 g de N et 16 g de H. En utilisant ces informations, la formule empirique peut être obtenue en trouvant les moles de chaque atome composant le composé. A partir de là, il faut diviser chaque valeur molaire par la plus petite quantité de moles pour obtenir la composition de la formule empirique. Calculer la masse moléculaire de la formule empirique en fonction de sa composition ainsi que la masse moléculaire de la formule moléculaire avec les valeurs données dans la question. Divisez la masse moléculaire de la formule moléculaire par celle de la formule empirique. Ce rapport déterminera si la composition doit être multipliée par ce facteur afin de déterminer la formule moléculaire ; b) CNH<sub>5</sub>

6. CO<sub>2</sub> = 7 atm, O<sub>2</sub> = 18 atm, N<sub>2</sub> = 120 atm

7. CH<sub>4</sub> : 276 kPa ; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : 27 kPa ; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : 3,4 kPa

8. 1,87 atm

9. 42,00 L

10. 3:1, si des quantités stoechiométriques sont utilisées

11. N<sub>2</sub>O

12. 5.40 × 10<sup>5</sup> L

13. XeF<sub>2</sub>

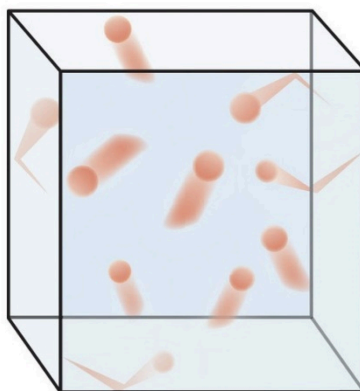
## 2.6 – THÉORIE CINÉTIQUE MOLÉCULAIRE (COMPORTEMENTS DES GAZ IDÉAUX)

---

Les lois du gaz que nous avons vues jusqu'à présent, ainsi que l'équation du gaz idéal, sont empiriques, c'est-à-dire qu'elles ont été dérivées d'observations expérimentales. Les formes mathématiques de ces lois décrivent étroitement le comportement macroscopique de la plupart des gaz à basse pression (*c'est-à-dire* moins de 1 ou 2 atm). Bien que les lois des gaz décrivent des relations qui ont été vérifiées par de nombreuses expériences, elles ne nous disent pas *pourquoi* les gaz suivent ces relations.

La **théorie cinétique moléculaire** (TCM) est un modèle microscopique simple qui explique efficacement les lois des gaz décrites dans les modules précédents de ce chapitre. Cette théorie est basée sur les cinq postulats suivants décrits ici. (Remarque : le terme "molécule" sera utilisé pour désigner les différentes espèces chimiques qui composent le gaz, bien que certains gaz soient composés d'espèces atomiques, par exemple, les gaz rares).

1. Les gaz sont composés de molécules qui sont en mouvement continu, se déplaçant en ligne droite et changeant de direction uniquement lorsqu'elles entrent en collision avec d'autres molécules ou avec les parois d'un récipient.
2. Les molécules qui composent le gaz sont négligeables par rapport aux distances qui les séparent.
3. La pression exercée par un gaz dans un récipient résulte des collisions entre les molécules de gaz et les parois du récipient.
4. Les molécules de gaz n'exercent aucune force d'attraction ou de répulsion les unes sur les autres ou sur les parois du récipient ; leurs collisions sont donc *élastiques* (n'entraînent pas de perte d'énergie).
5. L'énergie cinétique moyenne des molécules de gaz est proportionnelle à la température kelvin du gaz.





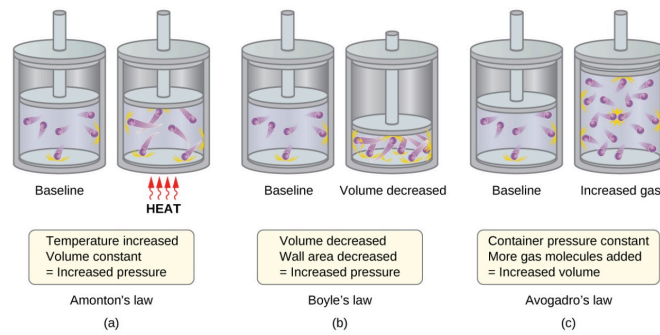
**Figure 2.6.1.** Visualisation du mouvement moléculaire. Les molécules d'un gaz sont en mouvement constant et entrent en collision les unes avec les autres et avec la paroi du récipient.

Le test du TCM et de ses postulats est sa capacité à expliquer et à décrire le comportement d'un gaz. Les différentes lois des gaz peuvent être dérivées des postulats du TCM, ce qui a conduit les chimistes à penser que les hypothèses de la théorie représentent avec précision les propriétés des molécules de gaz. Nous allons d'abord examiner les différentes lois des gaz (lois de Boyle, Charles, Amontons, Avogadro et Dalton) d'un point de vue conceptuel pour voir comment le TCM les explique. Ensuite, nous examinerons plus attentivement les relations entre les masses moléculaires, les vitesses et les énergies cinétiques et la température, et nous expliquerons la loi de Graham.

### **La théorie cinétique et moléculaire explique le comportement des gaz, partie I**

En rappelant que la pression du gaz est exercée par des molécules de gaz en mouvement rapide et dépend directement du nombre de molécules frappant une unité de surface de la paroi par unité de temps, on voit que la TCM explique conceptuellement le comportement d'un gaz comme suit :

- *La loi Amontons / Gay-Lussac.* Si la température est augmentée, la vitesse moyenne et l'énergie cinétique des molécules de gaz augmentent. Si le volume est maintenu constant, l'augmentation de la vitesse des molécules de gaz entraîne des collisions plus fréquentes et plus violentes avec les parois du récipient, ce qui augmente la pression (figure 2.6.2(a)).
- *La loi de Charles.* Si la température d'un gaz est augmentée, une pression constante ne peut être maintenue que si le volume occupé par le gaz augmente. Cela entraînera une augmentation des distances moyennes parcourues par les molécules pour atteindre les parois du récipient, ainsi qu'une augmentation de la surface des parois. Ces conditions réduiront à la fois la fréquence des collisions entre les parois des molécules et le nombre de collisions par unité de surface, dont les effets combinés compensent l'effet des forces de collision accrues dues à l'énergie cinétique plus importante à la température plus élevée.
- *La loi de Boyle.* Si le volume de gaz diminue, la surface de la paroi du réservoir diminue et la fréquence de collision entre les parois des molécules augmente, ce qui augmente la pression exercée par le gaz (figure 2.6.2(b)).
- *La loi d'Avogadro.* À pression et température constantes, la fréquence et la force des collisions entre les parois des molécules sont constantes. Dans de telles conditions, l'augmentation du nombre de molécules gazeuses nécessitera une augmentation proportionnelle du volume du récipient afin d'obtenir une diminution du nombre de collisions par unité de surface pour compenser la fréquence accrue des collisions (figure 2.6.2(c)).
- *La loi Dalton.* En raison des grandes distances qui les séparent, les molécules d'un gaz dans un mélange bombardent les parois du récipient avec la même fréquence, que d'autres gaz soient présents ou non, et la pression totale d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions (partielles) des différents gaz.

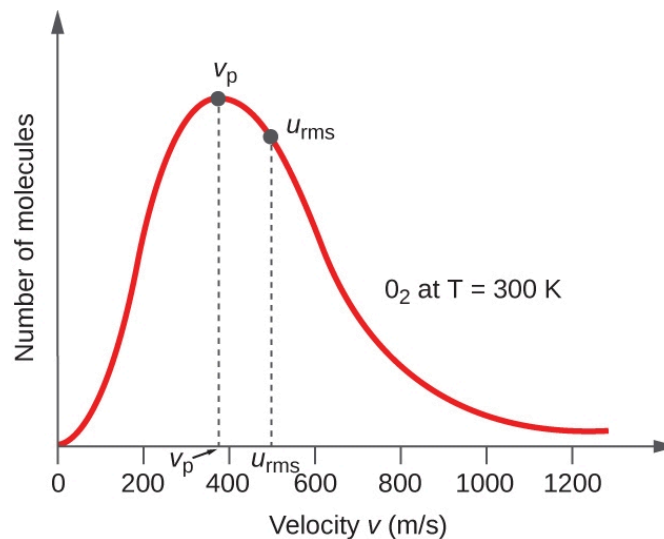


**Figure 2.6.2.** (a) Lorsque la température du gaz augmente, la pression du gaz augmente en raison de l'augmentation de la force et de la fréquence des collisions moléculaires. (b) Lorsque le volume diminue, la pression du gaz augmente en raison de la fréquence accrue des collisions moléculaires. (c) Lorsque la quantité de gaz augmente à une pression constante, le volume augmente pour donner un nombre constant de collisions par unité de surface de paroi par unité de temps.

### Vitesses moléculaires et énergie cinétique

La discussion précédente a montré que le TCM explique qualitativement les comportements décrits par les différentes lois sur les gaz. Les postulats de cette théorie peuvent être appliqués de manière plus quantitative pour dériver ces lois individuelles. Pour ce faire, nous devons d'abord examiner les vitesses et les énergies cinétiques des molécules de gaz, ainsi que la température d'un échantillon de gaz.

Dans un échantillon de gaz, les molécules individuelles ont des vitesses très variables ; cependant, en raison du *grand* nombre de molécules et de collisions impliquées, la distribution de la vitesse moléculaire et la vitesse moyenne sont constantes. Cette distribution de la vitesse moléculaire est connue sous le nom de distribution de *Maxwell-Boltzmann*, et elle représente le nombre relatif de molécules dans un échantillon de gaz en vrac qui possède une vitesse donnée (figure 2.6.3.).



**Figure 2.6.3.** La distribution de la vitesse moléculaire de l'oxygène gazeux à 300 K est illustrée ici. Très peu

de molécules se déplacent à des vitesses très faibles ou très élevées. Le nombre de molécules ayant des vitesses intermédiaires augmente rapidement jusqu'à un maximum, qui est la vitesse la plus probable, puis diminue rapidement. Notez que la vitesse la plus probable,  $v_p$ , est d'un peu moins de 400 m/s, tandis que la vitesse moyenne quadratique,  $u_{rms}$ , est plus proche de 500 m/s.

L'énergie cinétique ( $E_k$ ) d'une particule de masse ( $m$ ) et de vitesse ( $u$ ) est donnée par :

$$E_k = \frac{1}{2} m u^2$$

### Équation 2.6.1 Énergie cinétique par rapport à la vitesse et à la masse

En exprimant la masse en kilogrammes et la vitesse en mètres par seconde, on obtient des valeurs énergétiques en unités de joules ( $J = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ ). Pour traiter une grande population de molécules de gaz, nous utilisons des moyennes à la fois pour la vitesse et l'énergie cinétique. Dans le TCM, la **vitesse moyenne quadratique** d'une particule,  $u_{rms}$ , est définie comme la racine carrée de la moyenne des carrés des vitesses avec  $n$  = le nombre de particules :

$$u_{rms} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + \dots}{n}}$$

### Équation 2.6.2 Moyenne quadratique d'une particule

Notez que cette valeur est mathématiquement différente de la moyenne arithmétique de la population de gaz, et ne correspond *pas non plus* à la vitesse moléculaire la plus probable ( $v_p$ ).

L'énergie cinétique moyenne pour une mole de particules,  $E_{k \text{ moy}}$ , est alors égale à (où  $M$  est la masse moyenne des particules, exprimée en kilogrammes) :

$$E_{k \text{ moy}} = \frac{1}{2} M u_{rms}^2$$

### Équation 2.6.3 Énergie cinétique moyenne d'une mole de particules

L' $E_{k \text{ moy}}$  d'une mole de molécules de gaz est également directement proportionnelle à la température du gaz et peut être décrite par l'équation (pour étendre votre apprentissage, consultez la dérivation de l' $E_{k \text{ moy}}$  ici) :

$$E_{k \text{ moy}} = \frac{3}{2} RT$$

### Équation 2.6.4 Énergie cinétique moyenne par rapport à la température

où  $R$  est la constante du gaz et  $T$  la température kelvin. Lorsqu'elle est utilisée dans cette équation, la forme

appropriée de la constante de gaz est  $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  ( $8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Ces deux équations distinctes pour  $E_{k \text{ moy}}$  peuvent être combinées et réorganisées pour obtenir une relation entre la vitesse moléculaire et la température :

$$\frac{1}{2} M u_{rms}^2 = \frac{3}{2} RT$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

### Équation 2.6.5 Vitesse moléculaire en fonction de la température

#### Exemple 2.6.1 – Calcul des $u_{rms}$

Calculer la vitesse moyenne quadratique d'une molécule d'azote à  $30^\circ\text{C}$ .

#### Solution

Convertissez la température en Kelvin :

$$30^\circ\text{C} + 273 = 303 \text{ K}$$

Déterminez la masse molaire de l'azote en kilogrammes :

$$\frac{28,0 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,028 \text{ kg/mol}$$

Remplacer les variables et les constantes dans l'équation de la vitesse moyenne quadratique, en remplaçant les Joules par l'équivalent en  $\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  :

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{m}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3(8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(303 \text{ K})}{(0,028 \text{ kg/mol})}} = \sqrt{2,70 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}} = 519 \text{ m/s}$$

#### Vérifiez votre apprentissage 2.6.1 – Calcul des $u_{rms}$

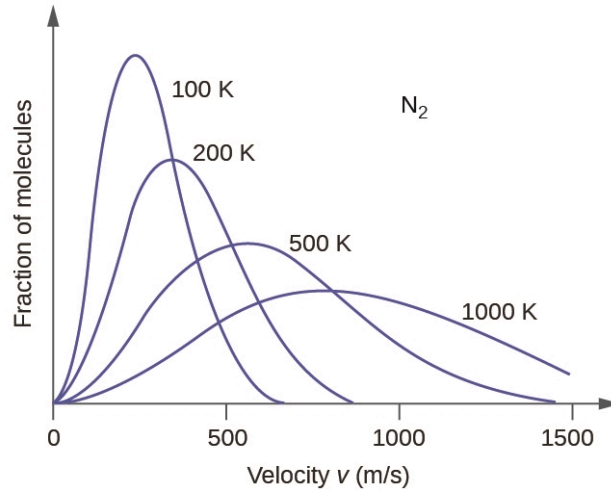
Calculer la vitesse moyenne quadratique d'une mole de molécules d'oxygène à  $-23^\circ\text{C}$ .

#### Réponse

441 m/s

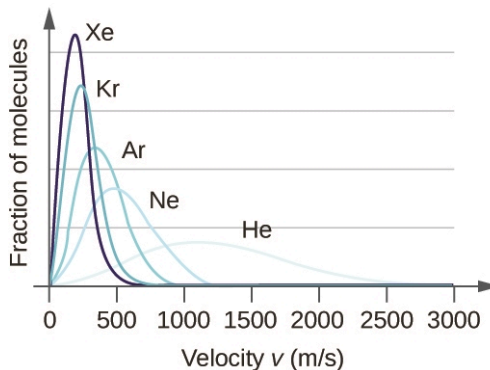
Si la température d'un gaz augmente, son  $E_{k \text{ moy}}$  augmente, plus de molécules ont des vitesses plus élevées et moins de molécules ont des vitesses plus faibles, et la distribution s'étend vers des vitesses plus élevées dans l'ensemble, c'est-à-dire vers la droite (notez que la courbe passe toujours par l'origine, ce

qui signifie qu'il y a toujours quelques particules qui se déplacent lentement). Si la température diminue,  $E_{k\ moy}$  diminue, plus de molécules ont une vitesse plus faible et moins de molécules ont une vitesse plus élevée, et la distribution se déplace vers des vitesses plus faibles dans l'ensemble, c'est-à-dire vers la gauche. Ce comportement est illustré pour l'azote gazeux dans la figure 2.6.4.



**Figure 2.6.4.** La distribution de la vitesse moléculaire de l'azote gazeux ( $N_2$ ) se déplace vers la droite et s'aplatit lorsque la température augmente ; elle se déplace vers la gauche et s'accroît lorsque la température diminue.

À une température donnée, tous les gaz ont la même  $E_{k\ moy}$  pour leurs molécules. Les gaz composés de molécules plus légères ont plus de particules à grande vitesse et donc un plus grand nombre d' $u_{rms}$ , avec une distribution de vitesse qui atteint son maximum à des vitesses relativement plus élevées. Les gaz composés de molécules plus lourdes ont plus de particules à faible vitesse, donc un nombre d' $u_{rms}$  plus faible, et une distribution de vitesse qui culmine à des vitesses relativement plus faibles. Cette tendance est démontrée par les données relatives à une série de gaz rares présentées à la figure 2.6.5.



**Figure 2.6.5.** La vitesse moléculaire est directement liée à la masse moléculaire. À une température donnée, les molécules légères se déplacent en moyenne plus vite que les molécules lourdes.

Le simulateur de gaz peut être utilisé pour examiner l'effet de la température sur les vitesses

moléculaires. Examinez les “histogrammes d’énergie” (distributions des vitesses moléculaires) et les “informations sur les espèces” (qui donnent les valeurs moyennes des vitesses) du simulateur pour des molécules de différentes masses à différentes températures.

### Questions

#### ★ Questions

1. En utilisant les postulats de la théorie moléculaire cinétique, expliquez pourquoi un gaz remplit uniformément un récipient de n’importe quelle forme.

2. La vitesse d’une molécule donnée dans un gaz peut-elle doubler à température constante? Expliquez votre réponse.

3. Décrivez ce qui arrive à l’énergie cinétique moyenne des molécules de gaz idéal lorsque les conditions sont modifiées comme suit :

- La pression du gaz est augmentée en réduisant le volume à température constante.
- La pression du gaz est augmentée en augmentant la température à volume constant.
- La vitesse moyenne des molécules est multipliée par 2.

4. Quel est le rapport entre l’énergie cinétique moyenne d’une molécule de  $\text{SO}_2$  et celle d’une molécule d’ $\text{O}_2$  dans un mélange de deux gaz ? Quel est le rapport des vitesses moyennes quadratiques,  $u_{\text{rms}}$ , des deux gaz ?

5. Un échantillon de 1 L de CO initialement à la STP est chauffé à 546 K, et son volume est porté à 2 L.

- Quel effet ces changements ont-ils sur le nombre de collisions des molécules du gaz par unité de surface de la paroi du récipient ?
- Quel est l’effet sur l’énergie cinétique moyenne des molécules ?
- Quel est l’effet sur la vitesse moyenne quadratique des molécules ?

6. La vitesse moyenne quadratique des molécules de  $\text{H}_2$  à 25 °C est d’environ 1,6 km/s. Quelle est la vitesse moyenne quadratique d’une molécule de  $\text{N}_2$  à 25 °C ?

#### ★★ Questions

7. Répondez aux questions suivantes sur une montgolfière :

- La pression du gaz dans la montgolfière indiquée à l’ouverture de ce chapitre est-elle supérieure, inférieure ou égale à celle de l’atmosphère à l’extérieur de la montgolfière ?
- La densité du gaz dans la montgolfière indiquée à l’ouverture de ce chapitre est-elle supérieure, inférieure ou égale à celle de l’atmosphère à l’extérieur du ballon ?
- À une pression de 1 atm et une température de 20 °C, l’air sec a une densité de 1,2256 g/L. Quelle est la masse molaire (moyenne) de l’air sec?
- La température moyenne du gaz dans une montgolfière est de  $1,30 \times 10^2$  °F. Calculez sa densité, en supposant que la masse molaire est égale à celle de l’air sec.
- La capacité de levage d’un ballon à air chaud est égale à la différence entre la masse de l’air

froid déplacé par le ballon et la masse du gaz dans le ballon. Quelle est la différence entre la masse de 1,00 L d'air froid dans la partie (c) et la masse d'air chaud dans la partie (d)?

f. Un ballon moyen a un diamètre de 60 pieds et un volume de  $1,1 \times 10^5$  pieds<sup>3</sup>. Quelle est la puissance de levage d'un tel ballon? Si le poids du ballon et de son fret est de 500 livres, quelle est sa capacité à transporter des passagers et du fret?

g. Un ballon transporte 40,0 gallons de propane liquide (densité 0,5005 g/L). Quel volume de gaz CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O est produit par la combustion de ce propane ?

h. Un vol en montgolfière peut durer environ 90 minutes. Si tout le carburant est brûlé pendant ce temps, quel est le taux approximatif de perte de chaleur (en kJ/min) de l'air chaud dans le sac pendant le vol ?

8. Montrer que le rapport entre la vitesse de diffusion du gaz 1 et la vitesse de diffusion du gaz 2,  $R_1/R_2$ , est la même à 0 °C et à 100 °C.

### Réponses

1. Les gaz sont composés de molécules qui sont en mouvement continu, voyageant en ligne droite et ne déviant qu'une fois en collision avec d'autres molécules. La pression exercée par un gaz dans un récipient résulte des collisions entre les molécules de gaz et les parois. Les molécules de gaz sont de taille négligeable par rapport aux distances qui les séparent.

2. Oui. À tout instant, il existe une gamme de valeurs de vitesses moléculaires dans un échantillon de gaz. Une seule molécule peut accélérer ou ralentir lorsqu'elle entre en collision avec d'autres molécules. La vitesse moyenne de toutes les molécules est constante à température constante.

3. (a) l'énergie cinétique moyenne reste inchangée, (b) l'augmentation de  $P$  entraîne une augmentation de l'énergie cinétique moyenne, (c) le doublement de la vitesse entraîne un quadruplement de l'énergie cinétique

4. (a) Le rapport des énergies cinétiques moyennes est de 1, (b) 0,71

5. (a) Le nombre de collisions par unité de surface de la paroi du contenant est constant. (b) L'énergie cinétique moyenne double. (c) La vitesse quadratique moyenne augmente à  $\sqrt{2}$  fois sa valeur initiale ; l' $u_{rms}$  est proportionnelle à  $\sqrt{E_{kmoy}}$ .

6. (a) 1,92 km/s

7. (a) égal ; (b) inférieur à ; (c) 29,48 g mol<sup>-1</sup> ; (d) 1,0966 g L<sup>-1</sup> ; (e) 0,129 g/L ; (f)  $4,01 \times 10^5$  g ; capacité de levage nette = 384 lb ; (g) 270 L ; (h) 39,1 kJ min<sup>-1</sup>

$$8. \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{m}}$$

9. Dans l'hypothèse d'un système de gaz 1 et de gaz 2 avec des masses  $m_1$  et  $m_2$ , la vitesse de diffusion dépend uniquement de la masse et non de la température. Par conséquent, la vitesse de diffusion restera constante à différentes températures.

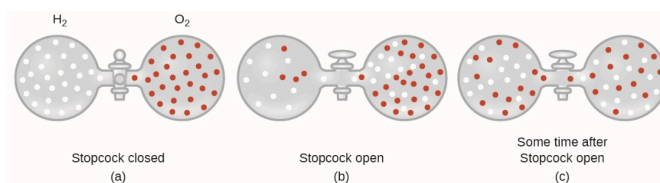
## 2.7 – DIFFUSION ET EFFUSION

*Tu es avec tes amis en attendant qu'une pizza arrive. On sonne à la porte, et l'un de tes amis se lève pour ouvrir la porte et recevoir la bonne humeur. Quelques secondes après et peut-être même avant que la porte ne s'ouvre, vous pouvez déjà sentir son incroyable arôme. La vitesse rapide à laquelle l'arôme se propage de la porte à votre nez est due à la nature des gaz – les molécules gazeuses peuvent se répandre rapidement dans une pièce. Dans cette section, nous abordons le processus de diffusion et d'effusion des gaz comme une application du TCM.*

### Diffusion

Bien que les molécules gazeuses se déplacent à des vitesses énormes (des centaines de mètres par seconde), elles entrent en collision avec d'autres molécules gazeuses et se déplacent dans de nombreuses directions différentes avant d'atteindre la cible souhaitée. À température ambiante, une molécule gazeuse subira des milliards de collisions par seconde. Le **trajet libremoyen** est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions. Le libre parcours moyen augmente avec la diminution de la pression ; en général, le libre parcours moyen d'une molécule gazeuse sera des centaines de fois plus grand que le diamètre de la molécule.

En général, nous savons que lorsqu'un échantillon de gaz est introduit dans une partie d'un récipient fermé, ses molécules se dispersent très rapidement dans le récipient ; ce processus par lequel les molécules se dispersent dans l'espace en réponse à des différences de concentration est appelé **diffusion** (voir figure 2.7.1). Les atomes ou molécules gazeux ne connaissent bien sûr aucun gradient de concentration, ils se déplacent simplement au hasard – les régions de plus forte concentration contiennent plus de particules que les régions de plus faible concentration, et il se produit donc un mouvement net des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration. Dans un environnement fermé, la diffusion se traduira en fin de compte par des concentrations égales de gaz partout, comme le montre la figure 2.7.1. Les atomes et les molécules gazeuses continuent à se déplacer, mais comme leurs concentrations sont les mêmes dans les deux ampoules, les taux de transfert entre les ampoules sont égaux (il n'y a pas de transfert *net* de molécules).



**Figure 2.7.1.** (a) Deux gaz,  $H_2$  et  $O_2$ , sont initialement séparés. (b) Lorsque le robinet est ouvert, ils se mélangent. Le gaz le plus léger,  $H_2$ , traverse l'ouverture plus rapidement que  $O_2$ , de sorte que juste après l'ouverture du robinet, plus de molécules de  $H_2$  se déplacent vers le côté  $O_2$  que de molécules de  $O_2$  se déplacent vers le côté  $H_2$ . (c) Après un court laps de temps, les molécules d' $O_2$  se déplaçant plus lentement et les molécules d' $H_2$  se déplaçant plus rapidement se sont réparties de manière égale des deux côtés du récipient.



Nous nous intéressons souvent au **taux de diffusion**, à la quantité de gaz passant dans une zone donnée par unité de temps :

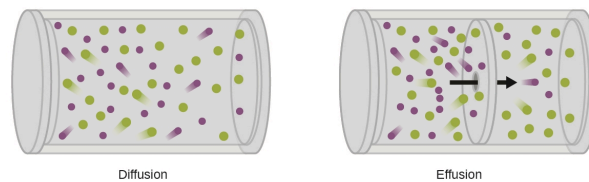
$$\text{Taux de diffusion} = \frac{\text{quantité de gaz passant dans une zone}}{\text{unité de temps}}$$

### Équation 2.7.1 Taux de diffusion

La vitesse de diffusion dépend de plusieurs facteurs : le gradient de concentration (l'augmentation ou la diminution de la concentration d'un point à un autre), la surface disponible pour la diffusion et la distance que les particules de gaz doivent parcourir. Notez également que le temps nécessaire pour que la diffusion se produise est inversement proportionnel à la vitesse de diffusion, comme le montre l'équation de la vitesse de diffusion.

#### Effusion

Un processus impliquant le déplacement d'espèces gazeuses similaire à la diffusion est l'**effusion**, l'échappement de molécules de gaz par un minuscule trou tel qu'un trou d'épingle dans un ballon dans un vide (figure 2.7.2). Bien que les taux de diffusion et d'effusion dépendent tous deux de la masse molaire du gaz concerné, leurs taux ne sont pas égaux ; cependant, les rapports de leurs taux sont les mêmes.



**Figure 2.7.2.** La diffusion se produit lorsque les molécules de gaz se dispersent dans un récipient. L'effusion se produit lorsqu'un gaz passe par une ouverture plus petite que le trajet libre moyen des particules, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue entre les collisions. En fait, cela signifie qu'une seule particule passe à travers à la fois.

Si deux gaz de masses de particules différentes sont placés dans des chambres fermées séparées, chacune avec une paroi contenant un seul trou d'épingle, les deux gaz s'écouleront progressivement par la petite ouverture dans la paroi. Toutefois, le gaz le plus léger passe plus rapidement (à un rythme plus élevé) par la petite ouverture que le plus lourd (figure 2.7.3). En 1832, Thomas Graham a étudié les taux d'effusion de différents gaz et a formulé la **loi d'effusion de Graham** : *Le taux d'effusion d'un gaz est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse de ses particules :*

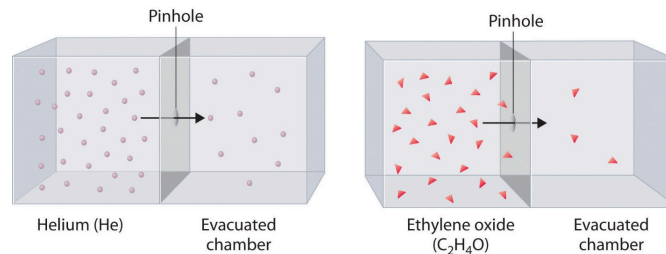
$$\text{taux d'effusion} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

### Équation 2.7.2 Taux d'effusion

Cela signifie que si deux gaz A et B sont à la même température et à la même pression, le rapport de leurs taux d'effusion est inversement proportionnel au rapport des racines carrées des masses de leurs particules :

$$\frac{\text{taux d'effusion de A}}{\text{taux d'effusion de B}} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}}$$

Notez que, lorsque la loi de Graham est utilisée sous cette forme, vous pouvez utiliser des masses molaires exprimées soit en kg/mol, soit en g/mol, car les unités s'annulent. De même, d'autres unités qui sont directement proportionnelles à la masse du gaz, comme la densité, peuvent également être utilisées.



**Figure 2.7.3.** Les atomes He plus légers ( $M = 4,00$  g/mole) s'écoulent par le petit trou plus rapidement que les molécules d'oxyde d'éthylène ( $C_2H_4O$ ) plus lourdes ( $M = 44,0$  g/mole), comme le prédit la loi de Graham.

### La théorie cinétique et moléculaire explique le comportement des gaz, partie II

Selon la loi de Graham (dont il sera question plus loin dans cette section), les molécules d'un gaz sont en mouvement rapide et les molécules elles-mêmes sont petites. La distance moyenne entre les molécules d'un gaz est grande par rapport à la taille des molécules. En conséquence, les molécules de gaz peuvent se déplacer facilement les unes par rapport aux autres et se diffuser à des vitesses relativement rapides. La vitesse d'effusion d'un gaz dépend directement de la vitesse (moyenne) de ses molécules :

$$\text{effusion} \propto u_{rms}$$

En utilisant cette relation, et l'équation reliant la vitesse moléculaire à la masse, la loi de Graham peut être facilement dérivée comme montré ici :

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$M = \frac{3RT}{u_{rms}^2} = \frac{3RT}{\underline{u^2}}$$

$$\frac{\text{Taux d'effusion de A}}{\text{Taux d'effusion de B}} = \frac{u_{rms A}}{u_{rms B}} = \frac{\sqrt{\frac{3RT}{M}}}{\sqrt{\frac{3RT}{M}}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

Le rapport des taux d'effusion est donc inversement proportionnel au rapport des racines carrées de leurs masses. C'est la même relation observée expérimentalement et exprimée par la loi de Graham. Regardez cette vidéo pour mieux visualiser les taux d'effusion.

### Exemple 2.7.1 – Application de la loi de Graham aux taux d'effusion

Calculer le rapport entre la vitesse d'effusion de l'hydrogène et la vitesse d'effusion de l'oxygène, en utilisant a) les masses molaires ; et b) les densités de gaz.

#### Solution

Utilisation de la loi de Graham et application des masses molaires :

$$\frac{\text{Taux d'effusion de l'hydrogène}}{\text{Taux d'effusion de l'oxygène}} = \frac{\sqrt{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\sqrt{2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = \frac{\sqrt{16}}{\sqrt{1}} = \frac{4}{1}$$

Les densités de l'oxygène et de l'hydrogène à la STP sont respectivement de 1,43 g/L et 0,0899 g/L. En recalculant la loi de Graham avec les densités, on obtient un résultat numérique identique :

$$\frac{\text{Taux d'effusion de l'hydrogène}}{\text{Taux d'effusion de l'oxygène}} = \frac{\sqrt{1,43 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}}{\sqrt{0,0899 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}} = \frac{1,20}{0,300} = \frac{4}{1}$$

L'hydrogène s'écoule quatre fois plus vite que l'oxygène.

### Vérifiez votre apprentissage 2.7.1 – Application de la loi de Graham aux taux d'effusion

À une pression et température donnée, l'azote gazeux s'échappe à un taux de 79 mL/s. En utilisant le même appareil à la même température et à la même pression, à quelle vitesse le dioxyde de soufre s'effuse ?

#### Réponse

52 mL/s

Voici un autre exemple, qui montre en quoi les temps déterminants diffèrent des taux déterminants.

### Exemple 2.7.2 – Calculs du temps d'effusion

Il faut 243 s pour que  $4,46 \times 10^{-5}$  mol Xe s'écoulent par un minuscule trou. Dans les mêmes conditions, combien de temps faudra-t-il pour que  $4,46 \times 10^{-5}$  mol Ne s'effuse ?

#### Solution

Il est important de résister à la tentation d'utiliser directement les temps, et de se rappeler comment le taux est lié au temps aussi bien qu'à la masse. Rappelez-vous la définition de la vitesse effusion :

$$\text{Taux d'effusion} = \frac{\text{quantité de gaz transféré}}{\text{temps}}$$

et le combiner avec la loi de Graham :

$$\frac{\text{Taux d'effusion du gaz Xe}}{\text{Taux d'effusion du gaz Ne}} = \frac{\sqrt{M_{Ne}}}{\sqrt{M_{Xe}}}$$

Pour obtenir :

$$\frac{\frac{\text{quantité de Xe transféré}}{\text{temps pour Xe}}}{\frac{\text{quantité de Ne transféré}}{\text{temps pour Ne}}} = \frac{\sqrt{M_{Ne}}}{\sqrt{M_{Xe}}}$$

Noter que la *quantité de A = quantité de B*, et résoudre pour le *temps pour Ne* :

$$\frac{\frac{\text{quantité de Xe transféré}}{\text{temps pour Xe}}}{\frac{\text{quantité de Ne transféré}}{\text{temps pour Ne}}} = \frac{\text{temps pour Ne}}{\text{temps pour Xe}} = \frac{\sqrt{M_{Ne}}}{\sqrt{M_{Xe}}}$$

et des valeurs de substitution :

$$\frac{\text{temps pour Ne}}{243 \text{ s}} = \sqrt{\frac{20,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{131,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 0,392$$

Enfin, résolvez pour la quantité désirée :

$$\text{temps pour Ne} = 0,392 \times 243 \text{ s} = 95,3 \text{ s}$$

Notez que cette réponse est raisonnable : Comme Ne est plus léger que Xe, le taux d'effusion de Ne sera plus important que celui de Xe, ce qui signifie que le temps d'effusion de Ne sera plus court que celui de Xe.

### Vérifiez votre apprentissage 2.7.2 – Calculs du temps d'effusion

Un ballon de fête rempli d'hélium se dégonfle pour  $\frac{2}{3}$  de son volume original en 8,0 heures. Combien de temps faudra-t-il à un ballon identique rempli du même nombre de moles d'air ( $M_m = 28,2 \text{ g/mol}$ ) pour se dégonfler à  $\frac{1}{2}$  de son volume original ?

#### Réponse

32 h

Enfin, voici un autre exemple montrant comment calculer la masse molaire à partir de données sur le taux d'effusion.

**Exemple 2.7.3 – Déterminer la masse molaire à l'aide de la loi de Graham**

Un gaz inconnu s'échappe environ 1,21 fois plus rapidement que le CO<sub>2</sub>. Quelle est la masse molaire du gaz inconnu ? Parmi les 5 gaz suivants, lequel correspond le mieux à l'identité du gaz inconnu ?

Ne      NO      CH<sub>4</sub>      C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> SO<sub>2</sub>

**Solution**

De la loi de Graham, nous avons :

$$\frac{\text{taux d'effusion de l'inconnu}}{\text{taux d'effusion du CO}_2} = \frac{\sqrt{M_{\text{CO}_2}}}{\sqrt{M_{\text{inc}}}}$$

Branchez les données connues :

$$\frac{1,21}{1} = \frac{\sqrt{M_{\text{CO}_2}}}{\sqrt{M_{\text{inc}}}}$$

Résoudre :

$$M_{\text{inc}} = \frac{44,0 \text{ g/mol}}{(1,21)^2} = 30,0 \text{ g/mol}$$

Les masses molaires des cinq composés gazeux répertoriés sont :

Ne	CH <sub>4</sub>	NO	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	SO <sub>2</sub>
20,18 g/mol	16,04 g/mol	30,01 g/mol	44,09 g/mol	64,06 g/mol

Parmi les cinq composés, le NO, également appelé monoxyde d'azote, a une masse molaire de 30,01 g/mole. Par conséquent, parmi les choix proposés, le gaz est le NO.

**Vérifiez votre apprentissage 2.7.3 – Déterminer la masse molaire à l'aide de la loi de Graham**

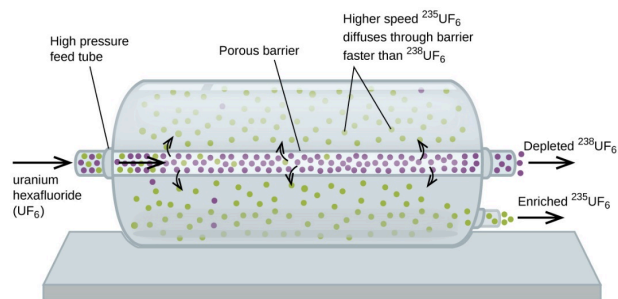
L'hydrogène gazeux s'échappe à travers un récipient poreux 8,97 fois plus vite qu'un gaz inconnu. Estimez la masse molaire du gaz inconnu.

**Réponse**

163 g/mol

### Au cas où vous seriez intéressé... Utilisation de la diffusion pour des applications dans le domaine de l'énergie nucléaire : Enrichissement de l'uranium

La diffusion gazeuse a été utilisée pour produire de l'uranium enrichi destiné aux centrales nucléaires et aux armes. L'uranium naturel ne contient que 0,72% de  $^{235}\text{U}$ , le type d'uranium "fissile", c'est-à-dire capable d'entretenir une réaction de fission nucléaire en chaîne. Les réacteurs nucléaires ont besoin d'un combustible contenant 2 à 5 % de  $^{235}\text{U}$  et les bombes nucléaires ont besoin de concentrations encore plus élevées. Une façon d'enrichir l'uranium aux niveaux souhaités est de tirer parti de la loi de Graham. Dans une usine d'enrichissement par diffusion gazeuse, l'hexafluorure d'uranium ( $\text{UF}_6$ , le seul composé d'uranium suffisamment volatil pour fonctionner) est lentement pompé à travers de grandes cuves cylindriques appelées diffuseurs, qui contiennent des barrières poreuses avec des ouvertures microscopiques. Il s'agit d'un processus de diffusion car l'autre côté de la barrière n'est pas évacué. Les molécules de  $^{235}\text{UF}_6$  ont une vitesse moyenne plus élevée et diffusent à travers la barrière un peu plus vite que les molécules plus lourdes de  $^{238}\text{UF}_6$ . Le gaz qui a traversé la barrière est donc légèrement enrichi en  $^{235}\text{UF}_6$  et le gaz résiduel est légèrement appauvri. La faible différence de poids moléculaire entre le  $^{235}\text{UF}_6$  et le  $^{238}\text{UF}_6$  n'entraîne qu'un enrichissement d'environ 0,4 % par diffuseur (figure 2.7.4). Mais en connectant plusieurs diffuseurs dans une séquence d'étapes (appelée cascade), le niveau d'enrichissement souhaité peut être atteint.



**Figure 2.7.4.** Dans un diffuseur, l' $\text{UF}_6$  gazeux est pompé à travers une barrière poreuse qui sépare partiellement le  $^{235}\text{UF}_6$  du  $^{238}\text{UF}_6$ . L' $\text{UF}_6$  doit passer à travers de nombreuses grandes unités de diffusion pour obtenir un enrichissement suffisant en  $^{235}\text{U}$ .

La séparation à grande échelle des gaz  $^{235}\text{UF}_6$  et  $^{238}\text{UF}_6$  a été réalisée pour la première fois pendant la Seconde Guerre mondiale, à l'installation d'énergie atomique d'Oak Ridge, Tennessee, dans le cadre du projet Manhattan (développement de la première bombe atomique). Bien que la théorie soit simple, il a fallu surmonter de nombreux défis techniques de taille pour la mettre en pratique. La barrière doit avoir des trous minuscules et uniformes (environ 10-6 cm de diamètre) et être suffisamment poreuse pour produire des débits élevés. Tous les matériaux (la barrière, les tubes, les revêtements de surface, les lubrifiants et les joints) doivent pouvoir contenir l' $\text{UF}_6$ , hautement réactif et corrosif, mais ne doivent pas réagir avec lui.

Comme les installations de diffusion gazeuse nécessitent de très grandes quantités d'énergie (pour comprimer le gaz aux pressions élevées requises et le faire passer à travers la cascade de diffuseurs, pour éliminer la chaleur produite lors de la compression, etc.

## Questions

### ★ Questions

1. Un ballon rempli d'hélium prend 6 heures pour se dégonfler à 50 % de son volume initial. Combien

de temps faudra-t-il (temps) pour qu'un ballon identique rempli du même volume de gaz hydrogène (au lieu d'hélium) diminue son volume de 50% (en heures) ?

2. Expliquez pourquoi les nombres de molécules ne sont pas identiques dans les ampoules de gauche et de droite de l'illustration centrale de la figure 2.7.1.

3. En commençant par la définition de la vitesse d'effusion et la découverte de Graham mettant en relation la vitesse et la masse molaire, montrez comment dériver l'équation de la loi de Graham, mettant en relation les vitesses relatives d'effusion de deux gaz avec leurs masses moléculaires.

4. L'eau lourde, D<sub>2</sub>O (masse molaire = 20,03 g mol<sup>-1</sup>), peut être séparée de l'eau ordinaire, H<sub>2</sub>O (masse molaire = 18,01), en raison de la différence des vitesses relatives de diffusion des molécules dans la phase gazeuse. Calculer les taux de diffusion relatifs de H<sub>2</sub>O et de D<sub>2</sub>O.

5. Parmi les gaz suivants, lequel se diffuse plus lentement que l'oxygène ? F<sub>2</sub>, Ne, N<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NO, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S

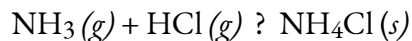
### ★★ Questions

6. Lors de la discussion sur la diffusion gazeuse pour l'enrichissement de l'uranium, il a été affirmé que le <sup>235</sup>UF<sub>6</sub> diffuse 0,4% plus vite que le <sup>238</sup>UF<sub>6</sub>. Montrez le calcul qui soutient cette valeur. La masse molaire du <sup>235</sup>UF<sub>6</sub> = 235,043930 + 6 × 18,998403 = 349,034348 g/mol, et la masse molaire du <sup>238</sup>UF<sub>6</sub> = 238,050788 + 6 × 18,998403 = 352,041206 g/mol.

7. Calculer la vitesse de diffusion relative de <sup>1</sup>H<sub>2</sub> (masse molaire 2,0 g/mol) par rapport à celle de <sup>2</sup>H<sub>2</sub> (masse molaire 4,0 g/mol) et la vitesse de diffusion relative de O<sub>2</sub> (masse molaire 32 g/mol) par rapport à celle de O<sub>3</sub> (masse molaire 48 g/mol).

8. Un gaz d'identité inconnue se diffuse à un taux de 83,3 mL/s dans un appareil de diffusion dans lequel le dioxyde de carbone se diffuse à un taux de 102 mL/s. Calculer la masse moléculaire (g·mol<sup>-1</sup>) du gaz inconnu.

9. Lorsque deux bouchons de coton, l'un humidifié à l'ammoniac et l'autre à l'acide chlorhydrique, sont simultanément insérés dans les extrémités opposées d'un tube de verre de 87,0 cm de long, un anneau blanc de NH<sub>4</sub>Cl se forme là où le NH<sub>3</sub> gazeux et le HCl gazeux entrent en contact pour la première fois.



À quelle distance approximative du bouchon humidifié à l'ammoniac cela se produit-il ? (Conseil : calculez les taux de diffusion du NH<sub>3</sub> et du HCl, et découvrez à quelle vitesse le NH<sub>3</sub> diffuse plus rapidement que le HCl).

### Réponses

1. 4,2 heures

2. Dans la figure centrale, on voit qu'il y a plus de H<sub>2</sub> présent du côté droit que du côté gauche. Cela s'explique par le taux d'épanchement. L'H<sub>2</sub> a un taux d'effusion plus rapide que l'O<sub>2</sub> car il a une masse moléculaire plus petite. Cela signifie que H<sub>2</sub> passera à travers le trou à un rythme plus rapide que O<sub>2</sub>, ce qui crée cette distribution inégale des particules comme le montre la figure 2.7.1.

3. L'effusion peut être définie comme le processus par lequel un gaz s'échappe par un trou d'épingle dans un

vide. La loi de Graham stipule qu'avec un mélange de deux gaz A et B :  $\left(\frac{\text{taux A}}{\text{taux B}}\right) = \left(\frac{\text{masse molaire de B}}{\text{masse molaire de A}}\right)^{\frac{1}{2}}$ . A et B se trouvent tous deux dans le même récipient à la même température et auront donc la même énergie cinétique :

$$E_{k,A} = E_{k,B} \quad E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

Par conséquent,

$$\frac{1}{2}m_A v_A^2 = \frac{1}{2}m_B v_B^2$$

$$\frac{v_A^2}{v_B^2} = \frac{m_B}{m_A}$$

$$\left(\frac{v_A}{v_B}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{v_A}{v_B} = \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{\frac{1}{2}}$$

4.  $\frac{r_1}{r_2} = 1,05$

5. F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S

6.

$$\frac{r_1 \text{ de } ^{235}\text{UF}_6}{r_2 \text{ de } ^{236}\text{UF}_6} = \sqrt{\frac{MM \text{ de } ^{236}\text{UF}_6}{MM \text{ de } ^{235}\text{UF}_6}}$$

$$\frac{r_1 \text{ de } ^{235}\text{UF}_6}{r_2 \text{ de } ^{236}\text{UF}_6} = \sqrt{\frac{352,041206 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{349,034348 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$

$$r_1 \text{ de } ^{235}\text{UF}_6 = 1,004 \cdot r_2 \text{ de } ^{236}\text{UF}_6$$

7. 1.4; 1.2

8. 65,99 g mol<sup>-1</sup>

9. 51,7 cm



## 2.8 – COMPORTEMENTS DES GAZ RÉELS/ NON-IDÉAUX

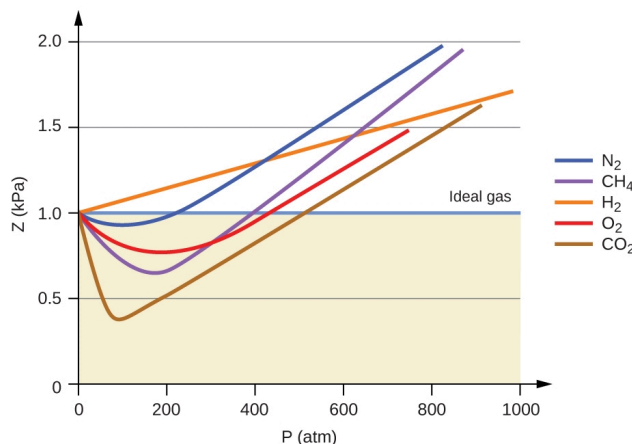
Jusqu'à présent, la loi du gaz idéal,  $PV = nRT$ , a été appliquée à différents types de problèmes, allant de la stœchiométrie des réactions et des problèmes de formules empiriques et moléculaires à la détermination de la densité et de la masse molaire d'un gaz. Cependant, comme mentionné dans les modules précédents de ce chapitre, le comportement d'un gaz est souvent non idéal, ce qui signifie que les relations observées entre sa pression, son volume et sa température ne sont pas décrites avec précision par les lois des gaz. Dans cette section, les raisons de ces écarts par rapport au comportement idéal du gaz sont examinées.

Une façon de juger de la précision de  $PV = nRT$  consiste à comparer le volume réel d'une mole de gaz (son volume molaire,  $V_m$ ) au volume molaire d'un gaz idéal à la même température et à la même pression. Ce rapport est appelé le **facteur de compressibilité (Z)** avec :

$$Z = \frac{\text{volume molaire du gaz à même } T \text{ et } P}{\text{volume molaire du gaz idéal à même } T \text{ et } P} = \left( \frac{PV_m}{RT} \right)_{\text{mesuré}}$$

### Équation 2.8.1 Facteur de compressibilité

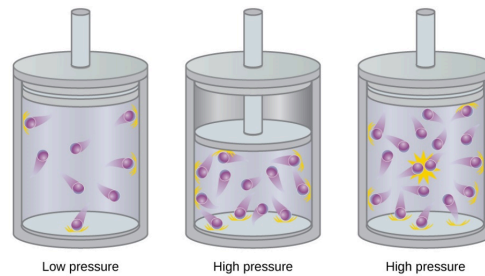
Le comportement idéal du gaz est donc indiqué lorsque ce rapport est égal à 1, et tout écart par rapport à 1 est une indication de comportement non idéal. La figure 2.8.1. montre des graphiques de Z sur une large gamme de pression pour plusieurs gaz courants.



**Figure 2.8.1.** Un graphique du facteur de compressibilité (Z) en fonction de la pression montre que les gaz peuvent présenter des écarts importants par rapport au comportement prévu par la loi des gaz idéaux. Pour examiner ce comportement plus près de l'origine, consultez la page 3 des notes de cours suivantes.

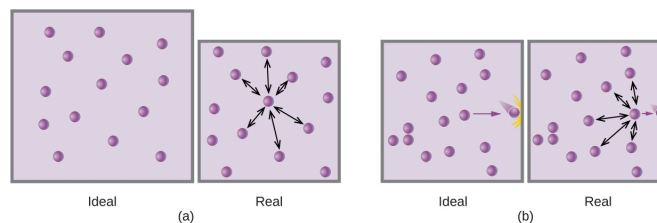
Comme le montre la figure 2.8.1., la loi du gaz idéal ne décrit pas bien le comportement du gaz à des pressions relativement élevées. Pour en déterminer la raison, il faut considérer les différences entre les propriétés réelles du gaz et ce que l'on attend d'un gaz idéal hypothétique.

Les particules d'un gaz idéal hypothétique n'ont pas de volume significatif et ne s'attirent ni ne se repoussent. En général, les gaz réels se rapprochent de ce comportement à des pressions relativement basses et à des températures élevées. Cependant, à des pressions élevées, les particules d'un gaz sont plus proches les unes des autres et l'espace vide entre les particules est réduit. À ces pressions plus élevées, le volume des particules de gaz elles-mêmes devient appréciable par rapport au volume total occupé par le gaz (figure 2.8.2.). Le gaz devient donc moins compressible à ces hautes pressions, et bien que son volume continue à diminuer avec l'augmentation de la pression, cette diminution n'est pas *proportionnelle* comme le prédit la loi de Boyle.



**Figure 2.8.2.** L'augmentation de la pression d'un gaz augmente la fraction de son volume qui est occupée par les particules de gaz et rend le gaz moins compressible. Ici, l'augmentation de la pression est obtenue soit (b) en diminuant le volume du récipient, soit (c) en augmentant la quantité de gaz dans le récipient. Dans les deux cas, des écarts par rapport au comportement idéal peuvent apparaître.

À des pressions relativement basses, les particules de gaz n'ont pratiquement aucune attraction les unes pour les autres car elles sont (en moyenne) très éloignées les unes des autres et elles ont tendance à se comporter comme les particules d'un gaz idéal. À des pressions plus élevées, cependant, la force d'attraction n'est plus insignifiante non plus. Cette force rapproche un peu plus les particules les unes des autres, en diminuant légèrement la pression (si le volume est constant) ou en diminuant le volume (si la pression est constante) (figure 2.8.3.). Ce changement est plus prononcé à basse température, car les particules ont un  $E_k$  plus faible par rapport aux forces d'attraction, et elles sont donc moins efficaces pour surmonter ces attractions après être entrées en collision les unes avec les autres.



**Figure 2.8.3.** (a) Les attractions entre les particules de gaz servent à diminuer le volume de gaz à pression constante par rapport à un gaz idéal dont les particules ne subissent aucune force d'attraction. (b) Ces forces

d'attraction diminuent la force des collisions entre les particules et les parois du récipient, réduisant ainsi la pression exercée par rapport à un gaz idéal.

Il existe plusieurs équations différentes qui se rapprochent davantage du comportement du gaz que ne le fait la loi idéale du gaz. La première, et la plus simple, a été développée par le scientifique néerlandais Johannes van der Waals en 1879. L'**équation de van der Waals** améliore la loi idéale du gaz en ajoutant deux termes : un facteur de correction pour tenir compte du volume des particules de gaz et un autre pour les forces d'attraction entre elles.

$$PV = nRT \longrightarrow \left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Correction for molecular attraction
Correction for volume of molecules

### Équation 2.8.2 Van der Waals

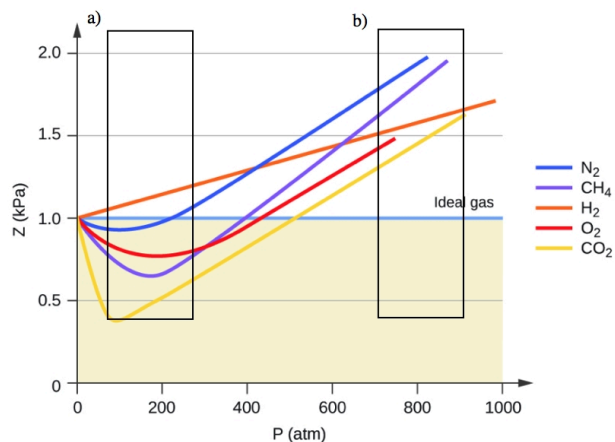
La constante  $a$  correspond à la force de l'attraction entre les particules d'un gaz particulier, et la constante  $b$  correspond à la taille des particules d'un gaz particulier. La correction du terme de pression dans la loi du gaz idéal est  $\frac{n^2 a}{V^2}$  et la correction du volume est  $nb$ . Notez que lorsque  $V$  est relativement grand et  $n$  est relativement petit, ces deux termes de correction deviennent négligeables, et l'équation de van der Waals se réduit à la loi idéale du gaz,  $PV = nRT$ . Une telle condition correspond à un gaz dans lequel un nombre relativement faible de particules occupe un volume relativement important, c'est-à-dire un gaz à une pression relativement basse. Les valeurs expérimentales des constantes de van der Waals de certains gaz courants sont données dans le tableau 2.8.1.

**Tableau 2.8.1** Constantes de Van der Waals. Pour plus de constantes de van der Waals, suivez le lien suivant.

## Valeurs des constantes de van der Waals pour certains gaz courants

Gaz	$a$ (L <sup>2</sup> atm/mol <sup>2</sup> )	$b$ (L/mol)
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391
O <sub>2</sub>	1.36	0.0318
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427
H <sub>2</sub> O	5.46	0.0305
He	0.0342	0.0237
CCl <sub>4</sub>	20.4	0.1383

À basse pression, la correction pour l'attraction intermoléculaire,  $a$ , est plus importante que celle pour le volume moléculaire,  $b$ . À haute pression et petits volumes, la correction pour le volume des particules devient importante parce que les particules elles-mêmes sont incompressibles et constituent une fraction appréciable du volume total. À une certaine pression intermédiaire, les deux corrections ont des influences opposées et le gaz semble suivre la relation donnée par  $PV = nRT$  sur une petite plage de pressions. Ce comportement se reflète dans les “creux” de plusieurs des courbes de compressibilité présentées à la figure 2.8.4. La force d'attraction entre les particules rend initialement le gaz plus compressible qu'un gaz idéal, à mesure que la pression augmente ( $Z$  diminue avec l'augmentation de  $P$ ). À des pressions très élevées, le gaz devient moins compressible ( $Z$  augmente avec  $P$ ), car les particules de gaz commencent à occuper une fraction de plus en plus importante du volume total du gaz.



**Figure 2.8.4.** Un graphique du facteur de compressibilité ( $Z$ ) en fonction de la pression montre que les gaz peuvent présenter des écarts importants par rapport au comportement prévu par la loi du gaz idéal. a) montre où l'attraction intermoléculaire ( $a$ ) a le plus d'impact sur l'équation du gaz idéal, et b) montre où le volume des particules ( $b$ ) a le plus d'impact sur l'équation du gaz idéal

À proprement parler, l'équation du gaz idéal fonctionne bien lorsque les attractions intermoléculaires entre les particules de gaz sont négligeables et que les particules de gaz elles-mêmes n'occupent pas une partie appréciable du volume total. Ces critères sont satisfaits dans des conditions de *basse pression et de haute température*. Dans ces conditions, on dit que le gaz se comporte idéalement et que les écarts par rapport aux lois du gaz sont suffisamment faibles pour qu'ils puissent être ignorés – ce qui n'est cependant pas souvent le cas.

### Exemple 2.8.1 – Comparaison de la loi du gaz idéal et de l'équation de van der Waals

Un ballon de 4,25 litres contient 3,46 moles de  $\text{CO}_2$  à 229 °C. Calculez la pression de cet échantillon de  $\text{CO}_2$  :

- de la loi idéale sur le gaz
- de l'équation de van der Waals
- Expliquez la ou les raisons de la différence.

#### Solution

(a) De la loi idéale sur le gaz :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(3,46 \text{ mol})(0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(502 \text{ K})}{4,25 \text{ L}} = 33,5 \text{ atm}$$

(b) De l'équation de van der Waals :

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

$$P = \frac{(3,46 \text{ mol})(0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(502 \text{ K})}{(4,25 \text{ L} - 3,46 \text{ mol} \times 0,0427 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})} - \frac{(3,46 \text{ mol})^2 \times 3,59 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}}{(4,25 \text{ L})^2}$$

Cela donne finalement  $P = 32,4 \text{ atm}$ .

(c) Cette valeur n'est pas très différente de celle de la loi idéale des gaz car la pression n'est pas très élevée et la température n'est pas très basse. La valeur est quelque peu différente parce que les particules de  $\text{CO}_2$  ont un certain volume et des attractions entre les particules, et la loi du gaz idéal suppose qu'elles n'ont pas de volume ou d'attractions.

### Vérifiez votre apprentissage 2.8.1 – Comparaison de la loi du gaz idéal et de l'équation de van der Waals

Un ballon de 560 ml contient 21,3 g de  $\text{N}_2$  à 145 °C. Calculez la pression de  $\text{N}_2$  :

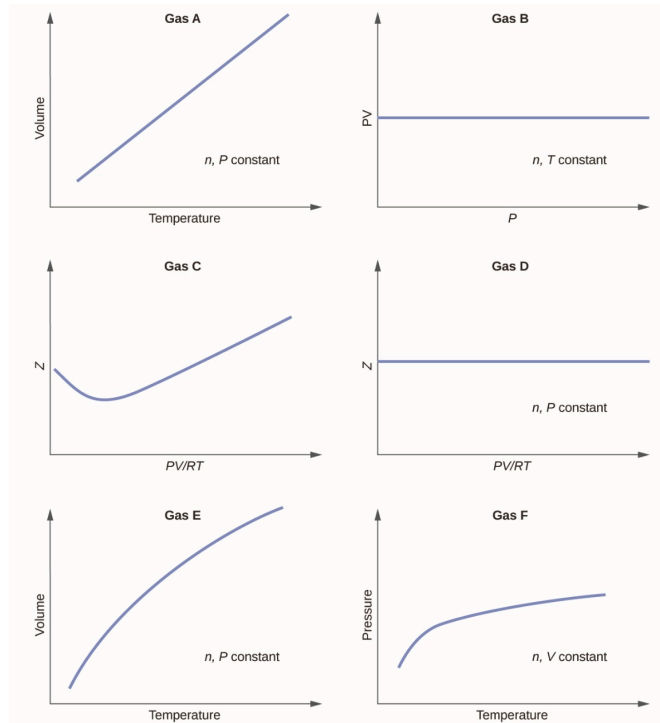
- de la loi idéale sur le gaz
- de l'équation de van der Waals
- Expliquez la ou les raisons de la différence.

**Réponse**

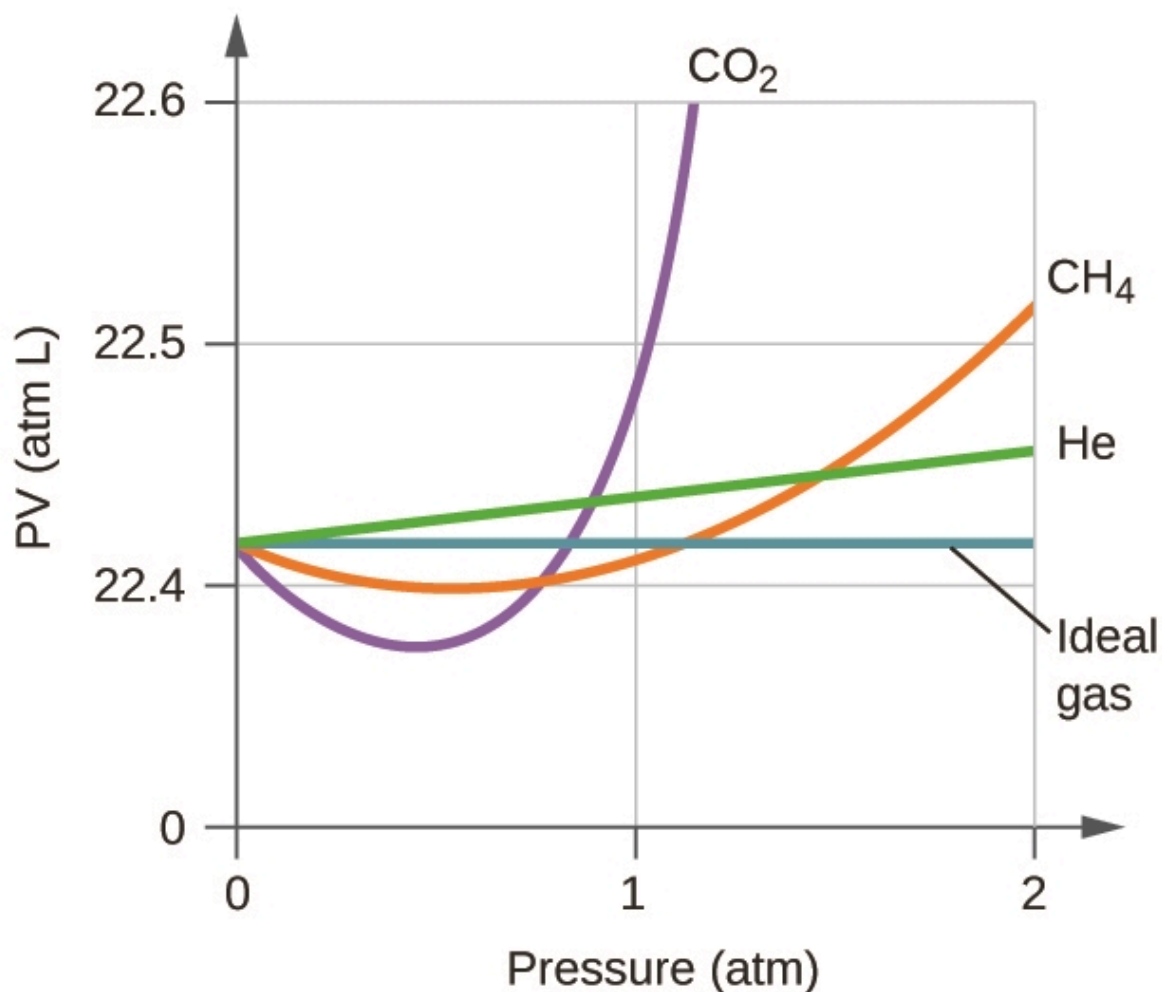
(a) 46,562 atm ; (b) 46,594 atm ; (c) L'équation de van der Waals prend en compte le volume des particules de gaz elles-mêmes ainsi que les attractions intermoléculaires.

**Questions****★ Questions**

1. Les graphiques suivants montrent le comportement de plusieurs gaz différents. Lesquels de ces gaz ont un comportement significativement différent de celui attendu pour les gaz idéaux ?



2. Expliquez pourquoi le tracé de la  $PV$  pour le  $\text{CO}_2$  diffère de celui d'un gaz idéal.



3. Dans quelles conditions un gaz réel se comporte-t-il le plus comme un gaz idéal, et dans quelles conditions un gaz réel devrait-il s'écarter de son comportement idéal? Expliquez.

- haute pression, petit volume
- haute température, basse pression
- basse température, haute pression

4. Décrire les facteurs responsables de la déviation du comportement des gaz réels par rapport à celui d'un gaz idéal.

5. Pour lequel des gaz suivants la correction pour le volume moléculaire devrait être la plus importante : CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He, NH<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>?

6. Un ballon de 0,245 L contient 0,467 mol de CO<sub>2</sub> à 159 °C. Calculer la pression :

- utiliser la loi idéale sur le gaz
- en utilisant l'équation de van der Waals
- Expliquez la raison de cette différence.
- Identifiez quelle correction (celle pour  $P$  ou  $V$ ) est dominante et pourquoi.

### ★★ Questions

7. Répondez aux questions suivantes :

- Si XX se comportait comme un gaz idéal, à quoi ressemblerait son graphique de  $Z$  contre  $P$  ?
- Pour la plus grande partie de ce chapitre, nous avons effectué des calculs en considérant les gaz comme idéaux. Cela était-il justifié ?
- Quel est l'effet du volume des molécules de gaz sur  $Z$ ? Dans quelles conditions cet effet est-il faible ? Quand est-il important ? Expliquez à l'aide d'un diagramme approprié.
- Quel est l'effet des attractions intermoléculaires sur la valeur de  $Z$ ? Dans quelles conditions cet effet est-il faible ? Quand est-il important ? Expliquez à l'aide d'un diagramme approprié.
- En général, dans quelles conditions de température s'attendriez-vous à ce que  $Z$  présente les plus grands écarts par rapport à  $Z$  pour un gaz idéal ?

### Réponses

- Gaz C, E et F
- Le  $\text{CO}_2$  interagit de manière intermoléculaire avec d'autres molécules et occupe un volume dans l'espace. Les molécules de  $\text{CO}_2$  repoussent donc d'autres molécules et créent une pression par le biais de collisions, ce qui entraîne une relation non linéaire entre  $PV$  et  $P$ .
- Le comportement du gaz le plus proche d'un gaz idéal se produira dans les conditions décrites au point (b). Les molécules ont des vitesses élevées et se déplacent sur de plus grandes distances entre les collisions ; elles ont également des temps de contact plus courts et les interactions sont moins probables. Des écarts se produisent dans les conditions décrites aux points (a) et (c). Dans les conditions de (a), certains gaz peuvent se liquéfier. Dans les conditions de (c), la plupart des gaz se liquéfieront.
- On suppose qu'un gaz idéal n'a pas de volume ou d'interaction intermoléculaire. Les molécules qui décrivent le comportement réel du gaz montrent une attraction entre d'autres molécules, ce qui entraîne une déviation du comportement idéal du gaz. Les gaz réels ne présentent un comportement idéal qu'à des températures élevées et des pressions basses.
- $\text{SF}_6$
- (a) 66,2 atm, (b) 60,5 atm, (c) van der Waals tient compte des facteurs de gaz non idéaux (forces répulsives et occupation du volume) que la loi du gaz idéal ne prend pas en compte, (d) Le facteur de correction de pression utilisé dans le van der Waals est dominant dans les cas de basse pression. Pour les volumes plus importants, la pression est également plus élevée.
- (a) Une ligne droite horizontale à 1,0 ; (b) Lorsque les gaz réels sont à basse pression et à haute température, ils se comportent suffisamment près des gaz idéaux pour être approximés comme tels, cependant, dans certains cas, on constate qu'à une pression et une température élevée, l'approximation du gaz idéal se décompose et est sensiblement différente de la pression calculée par l'équation du gaz idéal (c) Plus la compressibilité est grande, plus le volume importe. À basse pression, le facteur de correction des attractions intermoléculaires est plus important, et l'effet du volume des molécules de gaz sur  $Z$  serait une légère baisse de la compressibilité. À des pressions plus élevées, l'effet du volume des molécules de gaz elles-mêmes sur  $Z$  augmenterait la compressibilité (d) Une fois de plus, à basse pression, l'effet des attractions intermoléculaires



sur  $Z$  serait plus important que le facteur de correction du volume des molécules de gaz elles-mêmes, bien qu'il soit peut-être encore faible. À des pressions plus élevées et à des températures plus basses, l'effet des attractions intermoléculaires serait plus important. e) basses températures



# CHAPITRE 3



# 3.1 – INTRODUCTION À LA THERMOCHEMIE

---

Plus de 90 % de l'énergie que nous utilisons provient du soleil. Chaque jour, le soleil fournit à la terre près de 10 000 fois la quantité d'énergie nécessaire pour répondre à tous les besoins énergétiques de la planète pour cette journée. Notre défi consiste à trouver des moyens de convertir et de stocker l'énergie solaire entrante afin qu'elle puisse être utilisée dans des réactions ou des processus chimiques à la fois pratiques et non polluants. Les plantes et de nombreuses bactéries captent l'énergie solaire par photosynthèse. Nous libérons l'énergie stockée dans les plantes lorsque nous brûlons du bois ou des produits végétaux tels que l'éthanol. Nous utilisons également cette énergie pour alimenter notre corps en mangeant des aliments qui proviennent directement des plantes ou des animaux qui ont obtenu leur énergie en mangeant des plantes. La combustion du charbon et du pétrole libère également l'énergie solaire stockée : Ces combustibles sont des matières végétales et animales fossilisées.

Ce chapitre présente les idées de base d'un domaine scientifique important qui concerne la quantité de chaleur absorbée ou libérée lors de changements chimiques et physiques – un domaine appelé **thermochimie**. Les concepts présentés dans ce chapitre sont largement utilisés dans presque tous les domaines scientifiques et techniques. Les scientifiques de l'alimentation les utilisent pour déterminer le contenu énergétique des aliments. Les biologistes étudient l'énergie des organismes vivants, comme la combustion métabolique du sucre en dioxyde de carbone et en eau. Les industries du pétrole, du gaz et des transports, les fournisseurs d'énergie renouvelable et bien d'autres encore s'efforcent de trouver de meilleures méthodes pour produire de l'énergie pour nos besoins commerciaux et personnels. Les ingénieurs s'efforcent d'améliorer l'efficacité énergétique, de trouver de meilleurs moyens de chauffer et de refroidir nos maisons, de réfrigérer nos aliments et nos boissons, et de répondre aux besoins en énergie et en refroidissement des ordinateurs et des appareils électroniques, entre autres applications. La compréhension des principes thermochimiques est essentielle pour les chimistes, les physiciens, les biologistes, les géologues, tous les types d'ingénieurs et presque tous ceux qui étudient ou pratiquent une quelconque science.

## Qu'est-ce que l'énergie ?

**L'énergie** peut être définie comme la capacité à produire de la chaleur ou à effectuer un travail. Un type de **travail ( $W$ )** est le processus qui consiste à faire bouger la matière contre une force opposée. Par exemple, nous effectuons un travail lorsque nous gonflons un pneu de vélo : nous déplaçons la matière (l'air de la pompe) contre la force opposée de l'air déjà présent dans le pneu.



(b)

Comme la matière, l'énergie se présente sous différentes formes. Un schéma classe l'énergie en deux types : **l'énergie potentielle, l'énergie qu'un objet possède en raison de sa position relative, de sa composition ou de son état**, et **l'énergie cinétique, l'énergie qu'un objet possède en raison de son mouvement**. L'eau au sommet d'une chute ou d'un barrage possède de l'énergie potentielle en raison de sa position ; lorsqu'elle coule vers le bas à travers des générateurs, elle possède de l'énergie cinétique qui peut être utilisée pour effectuer des travaux et produire de l'électricité dans une centrale hydroélectrique (figure 3.1. 1). Une batterie a de l'énergie potentielle parce que les produits chimiques qu'elle contient peuvent produire de l'électricité qui peut être utilisée pour des travaux.

**Figure 3.1.1.** (a) L'eau qui est plus élevée en altitude, par exemple au sommet des chutes du Niagara, a une énergie potentielle plus élevée que l'eau à une altitude plus basse. Lorsque l'eau tombe, une partie de son énergie potentielle est convertie en énergie cinétique. (b) Si l'eau passe par des générateurs au pied d'un barrage, comme les centrales hydroélectriques Sir Adam Beck à Niagara Falls, Ontario, montrées ici, son énergie cinétique est convertie en énergie électrique. (crédit a : Photo par Ivan Torres de Pexels ; crédit b : Le complexe Adam Beck de l'Ontario Power Generation a été modifié (recadré) et est utilisé sous une licence CC BY 2.0).

L'énergie peut être convertie d'une forme à une autre, mais toute l'énergie présente avant un changement existe toujours sous une forme quelconque après le changement. Cette observation est exprimée dans la loi de la conservation de l'énergie : lors d'un changement chimique ou physique, l'énergie ne peut être ni créée ni détruite, bien qu'elle puisse être modifiée dans sa forme. (C'est également une version de la première loi de la thermodynamique, comme vous l'apprendrez plus tard).

Lorsqu'une substance est convertie en une autre, il y a toujours une conversion associée d'une forme d'énergie en une autre. La chaleur est généralement libérée ou absorbée, mais parfois la conversion implique de la lumière, de l'énergie électrique ou une autre forme d'énergie. Par exemple, l'énergie chimique (un type d'énergie potentielle) est stockée dans les molécules de sucre comme le saccharose. Lorsque les molécules de sucre réagissent avec l'O<sub>2</sub> à l'aide d'un agent réducteur (par exemple, le chlorate de potassium, KClO<sub>3</sub>), la réaction chimique entraîne la libération de l'énergie chimique stockée dans les liaisons moléculaires et sa conversion en d'autres formes d'énergie, notamment en chaleur (la combustion étant un processus exothermique) et en lumière (voir l'encadré "Combustion des ours en gélatine").

### Combustion d'oursengélatine

Regardez cette vidéo de démonstration expérimentale\* où un ours en gélatine est brûlé en utilisant du chlorate de potassium fondu comme agent réducteur. Le chlorate de potassium est ajouté et chauffé jusqu'à ce qu'il soit fondu (observé à 1h07). Remarquez ce qui se passe lorsque l'ours en gélatine vert est ajouté au chlorate de potassium fondu vers 1h18.

\* [C pour Chimie]. (2010, 13 février). "Expérience de l'ours en guimauve" avec du chlorate de potassium fondu [fichier vidéo]. Consulté sur <https://www.youtube.com/watch?v=7Xu2YZzufTM>

Selon la loi de conservation de la matière (voir un chapitre précédent), il n'y a pas de changement détectable de la quantité totale de matière lors d'une modification chimique. Lorsque des réactions chimiques se produisent, les changements d'énergie sont relativement modestes et les changements de masse sont trop faibles pour être mesurés, de sorte que les lois de conservation de la matière et de l'énergie tiennent bien la route. Cependant, dans les réactions nucléaires, les changements d'énergie sont beaucoup plus importants (par millions environ), les changements de masse sont mesurables et les conversions matière-énergie sont importantes. Afin d'englober à la fois les changements chimiques et nucléaires, nous combinons ces lois en une seule déclaration : La quantité totale de matière et d'énergie dans l'univers est fixe.

### Unités d'énergie

Historiquement, l'énergie était mesurée en unités de **calories (cal)**. Une calorie est la quantité d'énergie nécessaire pour faire augmenter la température d'un gramme d'eau de 1°C (1 kelvin). Cependant, cette quantité dépend de la pression atmosphérique et de la température de départ de l'eau. La facilité de mesure des changements énergétiques en calories a fait que la calorie est encore fréquemment utilisée. La calorie (avec un C majuscule), ou grande calorie/nutritionnelle, couramment utilisée pour quantifier le contenu énergétique des aliments, est une kilocalorie (1 kcal), ou 1000 cal (voir l'encadré "Mesurer les calories nutritionnelles si vous êtes intéressé"). L'unité SI de chaleur, de travail et d'énergie est le joule. Un **joule (J)** est défini comme la quantité d'énergie utilisée lorsqu'une force de 1 newton déplace un objet d'un mètre. Il est nommé en l'honneur du physicien anglais James Prescott Joule. Un joule équivaut à  $1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$ , ce qui est également appelé 1 newton-mètre. Un kilojoule (kJ) équivaut à 1000 joules. Pour uniformiser sa définition, 1 calorie a été fixée à 4,184 joules.

$$1 \text{ calorie} = 4,184 \text{ J}$$

Une grande partie des problèmes que vous traiterez dans cette unité exprimeront l'énergie en joules, cependant, il est très important de se rappeler comment convertir entre joules et calories. Malgré la prédominance du joule dans le temps comme unité SI officielle pour l'énergie, l'unité calorique est encore largement utilisée dans le secteur industriel aujourd'hui et de nombreuses données tabulaires pour les composés expriment encore des valeurs en termes de calories. Soyez donc conscient des unités d'énergie avec lesquelles vous travaillez et ayez la possibilité d'effectuer des conversions d'unités lorsque cela est nécessaire.

**Mesure des calories nutritionnelles**



Dans votre vie quotidienne, vous êtes peut-être plus familier avec l'énergie donnée en Calories, ou calories nutritionnelles, qui servent à quantifier la quantité d'énergie contenue dans les aliments. Une calorie (cal) = exactement 4,184 joules, et une calorie (notez la majuscule) = 1 000 cal, ou 1 kcal. (C'est approximativement la quantité d'énergie nécessaire pour chauffer 1 kg d'eau à 1°C).

Les macronutriments présents dans les aliments sont les protéines, les glucides et les graisses ou huiles. Les protéines fournissent environ 4 calories par gramme, les hydrates de carbone fournissent également environ 4 calories par gramme, et les graisses et les huiles fournissent environ 9 calories/g. Les étiquettes nutritionnelles sur les emballages des aliments indiquent la teneur en calories d'une portion de l'aliment, ainsi que la répartition en calories de chacun des trois macronutriments (figure 3.1. 2).

**Figure 3.1.2** (a) Le macaroni au fromage contient de l'énergie sous forme de macronutriments dans les aliments. (b) Les informations nutritionnelles de l'aliment sont indiquées sur l'étiquette de l'emballage. Au Canada (et aux États-Unis), le contenu énergétique est indiqué en Calories ; le reste du monde utilise généralement des kilojoules. (crédit a : modification du travail par "Rex Roof"/Flickr)



(a)

Sample label for macaroni & cheese

Nutrition Facts	
① Start here	Serving Size 1 cup (228g) Servings Per Container 2
② Check Calories	Amount Per Serving Calories 250 Calories from Fat 110
③ Limit these nutrients	% Daily Value*
	Total Fat 12g 18%
	Saturated Fat 3g 15%
	Trans Fat 3g
	Cholesterol 30mg 10%
	Sodium 470mg 20%
	Total Carbohydrates 31g 10%
	Dietary Fiber 0g 0%
	Sugars 5g
	Protein 5g
④ Get enough of these nutrients	Vitamin A 4%
	Vitamin C 2%
	Calcium 20%
	Iron 4%
⑤ Footnote	*Percent Daily Values are based on a 2,000 calorie diet. Your Daily Values may be higher or lower depending on your calorie needs.
	Calories 2,000 2,500
	Total Fat Less than 65g 89g
	Sat Fat Less than 20g 25g
	Cholesterol Less than 300mg 300mg
	Sodium Less than 2,400mg 2,400mg
	Total Carbohydrate 300g 375g
	Dietary Fiber 25g 30g

⑥ Quick guide to % DV  
• 5% or less is low  
• 20% or more is high

(b)

Dans l'exemple présenté au point b), l'énergie totale par portion de 228 g est calculée par :  
 $(5 \text{ g de protéines} \times 4 \text{ Calories/g}) + (31 \text{ g de glucides} \times 4 \text{ Calories/g}) + (12 \text{ g de lipides} \times 9 \text{ Calories/g}) = 252 \text{ Calories}$

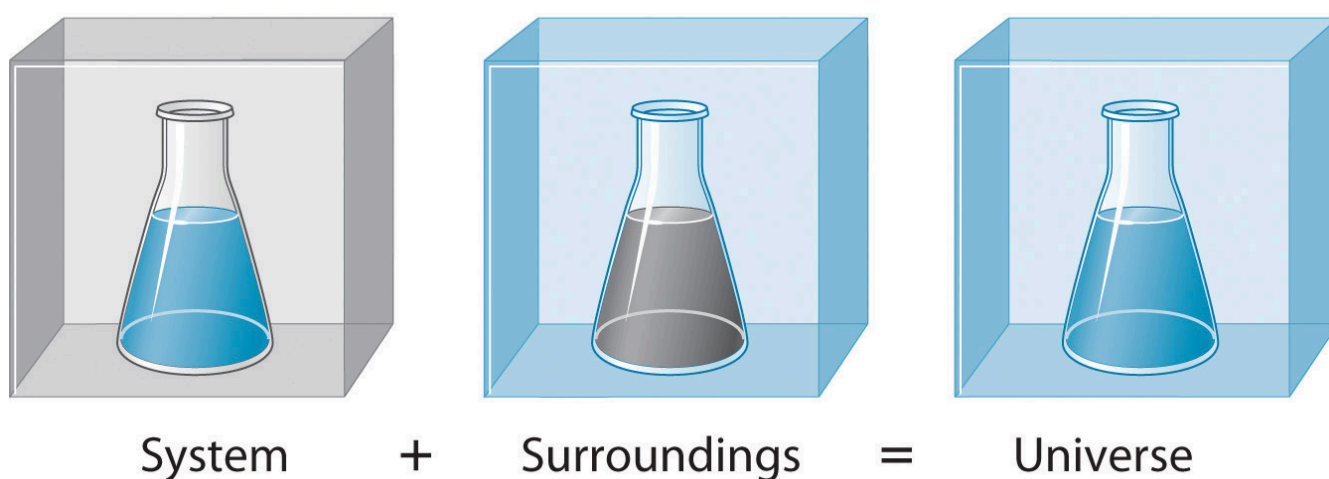
Ainsi, vous pouvez utiliser les étiquettes des aliments pour compter vos calories. Mais d'où viennent ces valeurs ? Et quelle est leur précision ? Le contenu calorique des aliments peut être déterminé en utilisant la calorimétrie à la bombe, c'est-à-dire en brûlant les aliments et en mesurant l'énergie qu'ils contiennent. Un échantillon d'aliment est pesé, mélangé dans un mixeur, lyophilisé, réduit en poudre et comprimé en un pellet. Le pellet est brûlé dans un calorimètre à bombe, et le changement de température mesuré est converti en énergie par gramme de nourriture (la calorimétrie à bombe est traitée de manière beaucoup plus détaillée dans la section "Calorimétrie").

Aujourd'hui, le contenu calorique sur les étiquettes des aliments est calculé selon une méthode appelée système Atwater qui utilise le contenu calorique moyen des différents composants chimiques des aliments, à savoir les protéines, les glucides et les graisses. Les quantités moyennes sont celles indiquées dans l'équation et sont dérivées des différents résultats donnés par la calorimétrie à la bombe des aliments entiers. La quantité de glucides est déduite d'une certaine quantité pour la teneur en fibres, qui est un glucide non-digérable. Pour déterminer le contenu énergétique des aliments, les quantités de glucides, de protéines et de lipides sont multipliées par la moyenne des calories par gramme pour chacun des produits et additionnées pour obtenir l'énergie totale.

## L'énergie dans l'univers

Avant de pouvoir commencer à étudier et à comprendre le flux d'énergie dans le contexte d'une réaction chimique, nous devons faire la distinction entre un **système**, la petite partie bien définie de l'univers qui nous intéresse (comme une réaction chimique), et son **environnement**, qui est l'environnement immédiat (comme la cuve de réaction, la paillasse, etc.). L'univers est défini comme étant tout, à la fois l'environnement et le système (figure 3.1.3). Dans la discussion qui suit, le mélange de substances chimiques qui subit une réaction est toujours le système, et le flux de chaleur peut aller du système vers l'environnement ou inversement.

**Figure 3.1.3.** Le système est la partie de l'univers que nous souhaitons étudier, comme une réaction chimique à l'intérieur d'un flacon. L'environnement est le reste de l'univers, y compris le récipient dans lequel la réaction a lieu.



Trois types de systèmes sont importants en chimie. Un **système ouvert** peut échanger à la fois de la matière et de l'énergie avec son environnement. Une casserole d'eau bouillante est un système ouvert car un brûleur fournit de l'énergie sous forme de chaleur, et la matière sous forme de vapeur d'eau est perdue lorsque l'eau bout. Un **système fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de la matière avec son environnement. Le sachet scellé d'un plat cuisiné que l'on fait tomber dans une casserole d'eau bouillante est un système fermé car l'énergie thermique est transférée au système à partir de l'eau bouillante mais aucune matière n'est échangée (sauf si le sachet fuit, auquel cas il ne s'agit plus d'un système fermé). Un **système isolé** n'échange ni énergie ni matière avec l'environnement. L'énergie est toujours échangée entre un système et son environnement, bien que ce processus puisse se dérouler très lentement. Un système véritablement isolé n'existe pas réellement. Un thermos isolé contenant du café chaud ressemble à un système isolé, mais le café finit par se refroidir à mesure que la chaleur est transférée à l'environnement. Dans tous les cas, la quantité de chaleur perdue par un système est égale à la quantité de chaleur gagnée par son environnement et vice versa. En d'autres termes, comme nous l'avons dit précédemment dans notre introduction à l'énergie : *l'énergie totale d'un système plus son environnement (c'est-à-dire l'univers) est constante/fixe*, ce qui doit être vrai si l'énergie est conservée.

## Questions

## ★ Questions

1. Le berceau de Newton, une décoration de bureau qui consiste en 5 sphères métalliques suspendues à des fils qui peuvent se balancer librement les uns dans les autres, démontre la conservation de l'énergie en montrant que l'énergie peut être transférée à travers chaque sphère pour en faire bouger une à plusieurs centimètres de distance. Ce phénomène devrait pouvoir se répéter à l'infini, mais il finit par s'arrêter. Est-ce une violation de la loi sur la conservation de l'énergie ? Si non, où l'énergie est-elle allée?
2. L'idée des machines à mouvement perpétuel (machines théoriques qui continuent à fonctionner pour toujours en recyclant toute leur énergie) fascine les humains depuis des siècles. Pourquoi cela n'est-il pas possible en pratique?
3. Une tasse de fraises contient 53 Cal (calories nutritionnelles). Combien d'énergie cela représente-t-il en Joules?
4. Vous venez de faire cuire un gâteau dans votre four. Identifiez le système, l'environnement et l'univers.

## Réponses

1. Cela n'enfreint pas la loi sur la conservation de l'énergie, car l'énergie est transférée à différents types d'appareils plutôt que de rester sous la forme dont le système a strictement besoin. Dans ce cas, elle peut se transformer en énergie sonore, thermique, etc. Cela l'empêche de se perpétuer.
2. La machine à mouvement perpétuel est un cas similaire à la question 1. Il est impossible d'isoler un système pour s'assurer que le transfert d'énergie reste ce qu'il est censé être. La machine finira par s'arrêter car elle implique la transformation d'énergies en d'autres qui ne sont pas nécessaires à ce système, comme le son, l'énergie thermique, etc.
3.  $1.3 \times 10^4 \text{ J}$
4. Système = gâteau, environnement = four, univers = gâteau et four

## 3.2 – TYPES D'ÉNERGIE

---

La thermochimie est une branche de la **thermodynamique chimique**, la science qui traite des relations entre la chaleur, le travail et les autres formes d'énergie dans le contexte des processus chimiques et physiques. En nous concentrant sur la thermochimie dans ce chapitre, nous devons considérer certains concepts largement utilisés de la thermodynamique.

Les substances agissent comme des réservoirs d'énergie, ce qui signifie qu'on peut leur ajouter ou leur retirer de l'énergie. L'énergie est stockée dans une substance lorsque l'énergie cinétique de ses atomes ou molécules est augmentée. L'énergie cinétique plus importante peut prendre la forme de translations accrues (déplacements ou mouvements linéaires), de vibrations ou de rotations des atomes ou des molécules. Lorsque l'énergie thermique est perdue, l'intensité de ces mouvements diminue et l'énergie cinétique baisse. Le total de toutes les sortes d'énergie possibles présentes dans une substance est appelé l'**énergie interne (U)**, parfois symbolisée par  $E$ .

### Énergie interne

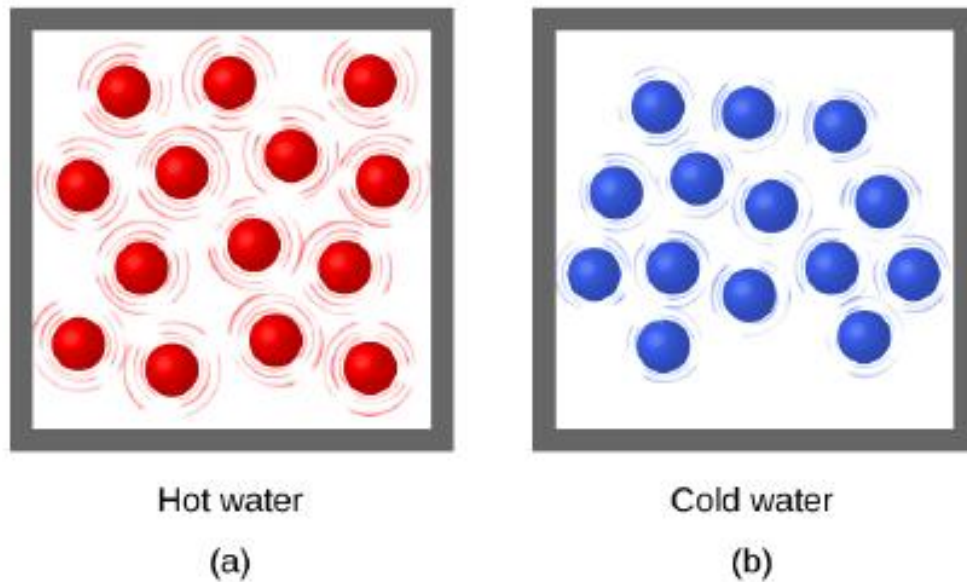
L'énergie interne d'un système est identifiée par le mouvement aléatoire et désordonné des molécules ; l'énergie totale (interne) d'un système comprend l'énergie potentielle et cinétique. L'énergie interne d'un système est identifiée par le mouvement aléatoire et désordonné des molécules ; l'énergie totale (interne) d'un système comprend l'énergie potentielle et l'énergie cinétique, contrairement à l'énergie externe qui est fonction de l'échantillon par rapport à l'environnement extérieur (par exemple l'énergie cinétique si l'échantillon est en mouvement ou l'énergie potentielle si l'échantillon est à une certaine hauteur du sol, etc.

). Le symbole du changement d'énergie interne est  $\Delta U$  et peut être calculé à l'aide de l'équation suivante où  $U_1$  est l'énergie interne initiale du système et  $U_2$  est l'énergie interne finale du système:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

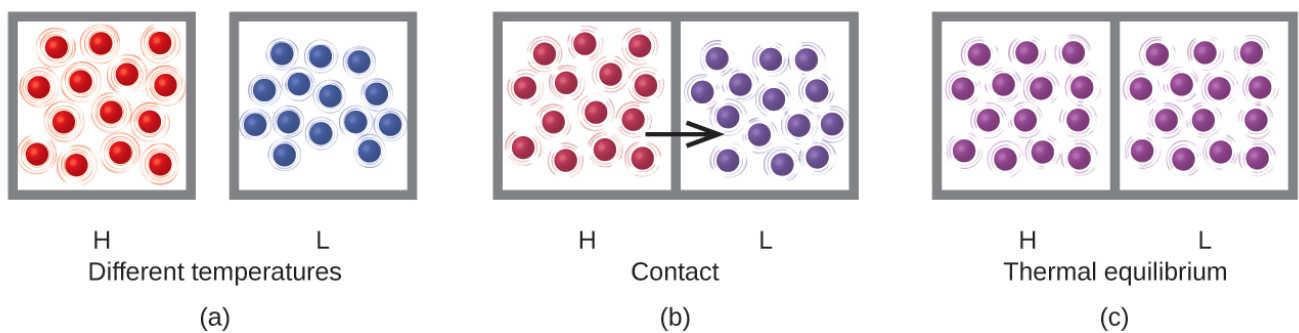
### Chaleur

L'**énergie thermique** est l'énergie cinétique associée au mouvement aléatoire des atomes et des molécules. La **température** est une mesure quantitative du "chaud" ou du "froid". Lorsque les atomes et les molécules d'un objet se déplacent ou vibrent plus rapidement, ils ont une énergie cinétique moyenne ( $\overline{Ek}$ ) plus élevée, et on dit que l'objet est "chaud". Lorsque les atomes et les molécules se déplacent plus lentement, ils ont une énergie cinétique moyenne ( $\overline{Ek}$ ) plus faible, et nous disons que l'objet est "froid" (figure 3.2.1.). En supposant qu'aucune réaction chimique ou changement de phase (comme la fusion ou la vaporisation) ne se produise, l'augmentation de la quantité d'énergie thermique dans un échantillon de matière entraînera une augmentation de sa température. Et, en supposant qu'aucune réaction chimique ou changement de phase (comme la condensation ou la congélation) ne se produise, une diminution de la quantité d'énergie thermique dans un échantillon de matière entraînera une baisse de sa température.



**Figure 3.2.1.** (a) Les molécules d'un échantillon d'eau chaude se déplacent plus rapidement que (b) celles d'un échantillon d'eau froide.

**La chaleur ( $q$ )** est le transfert d'énergie thermique entre deux corps à des températures différentes. Le flux de chaleur (un terme redondant, mais couramment utilisé) augmente l'énergie thermique d'un corps et diminue l'énergie thermique de l'autre. Supposons que nous ayons initialement une substance (H) à haute température (et à haute énergie thermique) et une substance (L) à basse température (et à faible énergie thermique). Les atomes et les molécules de H ont un  $Ek$  moyen plus élevé que ceux de L. Si nous mettons la substance H en contact avec la substance L, l'énergie thermique passera spontanément de la substance H à la substance L. La température de la substance H diminuera, tout comme le  $Ek$  moyen de ses molécules ; la température de la substance L augmentera, tout comme le  $Ek$  moyen de ses molécules. Le flux de chaleur se poursuivra jusqu'à ce que les deux substances soient à la même température (figure 3.2.2.).



**Figure 3.2.2.** (a) Les substances H et L sont initialement à des températures différentes, et leurs atomes ont des énergies cinétiques moyennes différentes. (b) Lorsqu'elles sont mises en contact l'une avec l'autre, les collisions entre les molécules entraînent un transfert d'énergie cinétique (thermique) de la matière la plus chaude vers la plus froide. (c) Les deux objets atteignent un "équilibre thermique" lorsque les deux substances sont à la même température et que leurs molécules ont la même énergie cinétique moyenne.

La matière qui subit des réactions chimiques et des changements physiques peut libérer ou absorber

de la chaleur. Un changement qui libère de la chaleur est appelé un **processus exothermique**. Par exemple, la réaction de combustion qui se produit lors de l'utilisation d'une torche à oxyacétylène est un processus exothermique – ce processus libère également de l'énergie sous forme de lumière, comme le montre la flamme de la torche (figure 3.2.3. a). Une réaction ou un changement qui absorbe de la chaleur est un **processus endothermique**. Une poche froide utilisée pour traiter les entorses musculaires est un exemple de processus endothermique. Lorsque les substances contenues dans la poche froide (eau et nitrate d'ammonium) sont réunies, le processus qui en résulte absorbe de la chaleur, ce qui entraîne une sensation de froid.



(a)

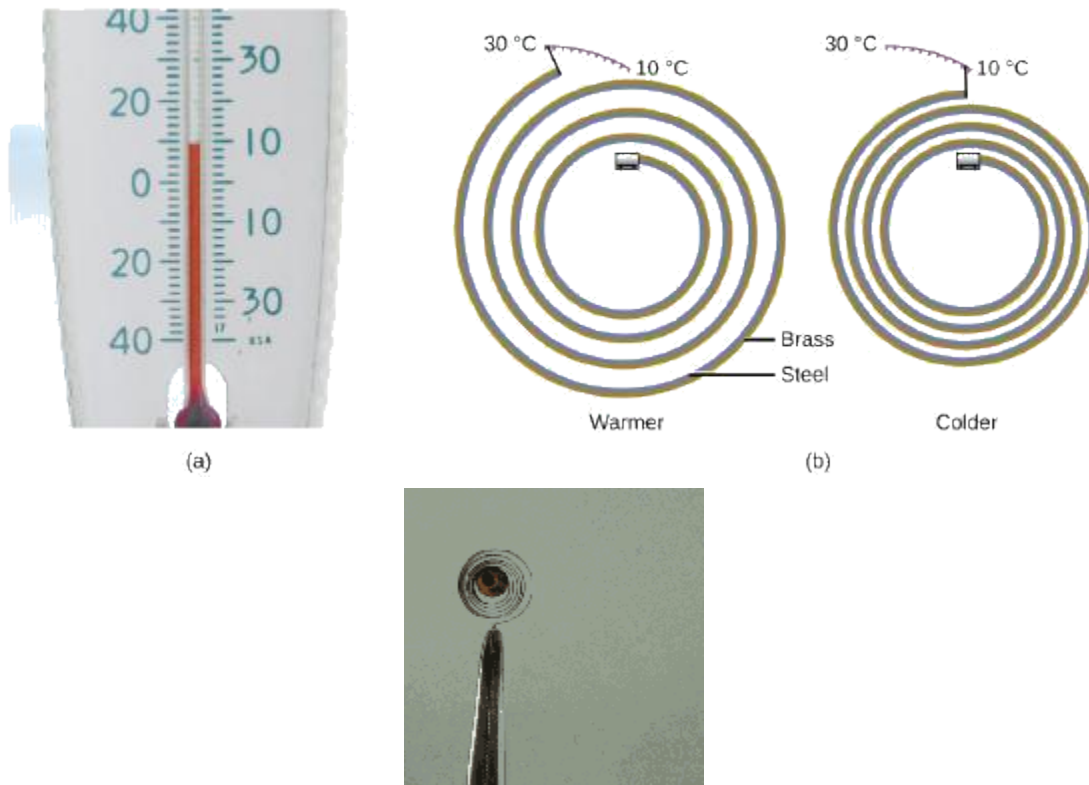


(b)

**Figure 3.2.3.** (a) Un chalumeau oxyacétylénique produit de la chaleur par la combustion d'acétylène dans l'oxygène. L'énergie libérée par cette réaction exothermique chauffe puis fait fondre le métal coupé. Les étincelles sont de minuscules morceaux du métal fondu qui s'envolent. (b) Une poche de froid utilise un processus endothermique pour créer la sensation de froid. (crédit a : modification du travail par "Skatebiker"/Wikimedia commons).

### La chaleur peut faire plus qu'augmenter la température

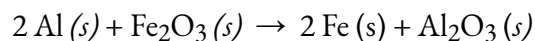
La plupart des substances se dilatent lorsque leur température augmente et se contractent lorsque leur température diminue. Cette propriété peut être utilisée pour mesurer les changements de température, comme le montre la figure 3.2.4. Le fonctionnement de nombreux thermomètres dépend de la dilatation et de la contraction des substances en réponse aux changements de température.



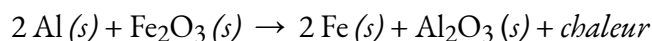
**Figure 3.2.4.** (a) Dans un thermomètre à alcool ou à mercure, le liquide (teinté en rouge pour la visibilité) se dilate lorsqu'il est chauffé et se contracte lorsqu'il est refroidi, beaucoup plus que le tube de verre qui contient le liquide. (b) Dans un thermomètre bimétallique, deux métaux différents (tels que le laiton et l'acier) forment une bande à deux couches. Lorsqu'il est chauffé ou refroidi, l'un des métaux (le laiton) se dilate ou se contracte plus que l'autre (l'acier), ce qui provoque l'enroulement ou le déroulement de la bande. Les deux types de thermomètres ont une échelle calibrée qui indique la température. (crédit a : modification du travail par "dwestucke"/Flickr). (c) La démonstration permet d'observer les effets du chauffage et du refroidissement d'une bande bimétallique enroulée. Une bobine bimétallique provenant d'un thermomètre réagit à la chaleur d'un briquet, en se déroulant puis en s'enroulant à nouveau lorsque le briquet est retiré. Animation utilisée avec la permission de Hustvedt (via Wikipedia)

### Direction du flux de chaleur : procédés endothermiques et exothermiques

La réaction de l'aluminium en poudre avec l'oxyde de fer(III), connue sous le nom de réaction thermité, génère une énorme quantité de chaleur – suffisamment, en fait, pour faire fondre l'acier. L'équation chimique équilibrée de la réaction est la suivante :



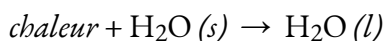
On peut aussi écrire cette équation chimique comme :



pour indiquer que la chaleur est l'un des produits. Les équations chimiques dans lesquelles la chaleur est indiquée comme un réactif ou un produit sont appelées *équations thermochimiques*. Dans cette réaction, le système est constitué d'atomes d'aluminium, de fer et d'oxygène ; tout le reste, y compris le récipient, constitue

l'environnement. Au cours de la réaction, il se produit une telle quantité de chaleur que le fer se liquéfie. Finalement, le système se refroidit ; le fer se solidifie à mesure que la chaleur est transférée à l'environnement. Un processus dans lequel la chaleur ( $q$ ) est transférée d'un système à son environnement est décrit comme exothermique. Par convention,  $q < 0$  pour une réaction exothermique. Regardez cette vidéo pour voir la réaction ci-dessus en action.

Lorsque vous tenez un glaçon dans votre main, la chaleur de l'environnement (y compris votre main) est transférée au système (la glace), ce qui fait fondre la glace et refroidit votre main. Nous pouvons décrire ce processus par l'équation thermochimique suivante :



Lorsque la chaleur est transférée à un système à *partir de* son environnement, le processus est endothermique. Par convention,  $q > 0$  pour une réaction endothermique.

*En résumé, par convention,  $q < 0$  pour une réaction exothermique et  $q > 0$  pour une réaction endothermique.*

### Exemple 3.2.1 – Réactions exothermiques vs. endothermiques

Décider si les procédés suivants sont endothermiques ou exothermiques

- L'eau s'évapore d'une porte de douche
- Un comprimé d'acide est ajouté à une piscine et l'eau environnante se réchauffe
- Le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est dissous dans l'eau et la solution refroidit
- La combustion d'une bûche dans un feu de camp

#### Solution

- Endothermique
- Exothermique
- Endothermique
- Exothermique

Techniquement, il n'est pas acceptable d'avoir de la chaleur dans la réaction chimique comme dans les équations décrites ci-dessus, car ce n'est pas une véritable espèce dans la réaction. Cependant, il s'agit d'une approche pratique pour représenter le comportement exothermique et endothermique et elle est couramment utilisée par les chimistes.

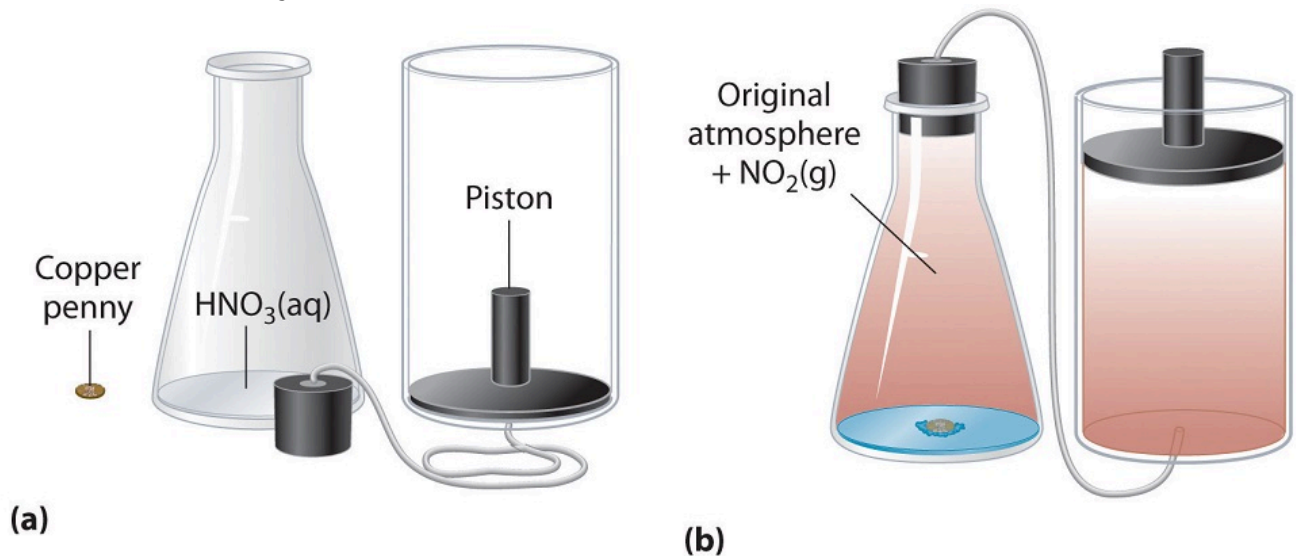
### Travail

En chimie, le travail est souvent défini en termes de changement de volume contre la pression. (La pression est la force divisée par la surface, alors convainquez-vous que  $P \times V$  a les mêmes unités que  $F \times d$ .) Par exemple, la pression atmosphérique est constante à 1 bar. Si vous avez un échantillon de gaz à une pression plus élevée, et que vous le laissez s'équilibrer mécaniquement avec l'atmosphère, il se dilatera jusqu'à atteindre un nouveau volume. Le travail effectué en se dilatant contre la pression atmosphérique est  $(1 \text{ bar})(\Delta V)$ , où  $\Delta V$  est (volume final – volume initial). En général, le travail effectué par l'expansion des gaz est appelé travail  $PV$ , et est exprimé :



$$w = - P\Delta V$$

où  $P$  est la pression constante et  $\Delta V$  est le changement de volume du système. Le signe négatif associé au travail  $PV$  effectué indique que le système perd de l'énergie lorsque le volume augmente. Si le volume augmente à pression constante ( $\Delta V > 0$ ), le travail effectué par le système est négatif, ce qui indique qu'un système a perdu de l'énergie en effectuant des travaux sur son environnement. À l'inverse, si le volume diminue ( $\Delta V < 0$ ), le travail effectué par le système est positif, ce qui signifie que l'environnement a effectué un travail sur le système, augmentant ainsi son énergie.



**Figure 3.2.5.** Exemple de travail réalisé par une réaction effectuée à pression constante. (a) Au départ, le système (un sou de cuivre et de l'acide nitrique concentré) est à la pression atmosphérique. (b) Lorsque le sou est ajouté à l'acide nitrique, le volume de  $\text{NO}_2$  gazeux qui se forme provoque le déplacement du piston vers le haut pour maintenir le système à la pression atmosphérique. Ce faisant, le système effectue un travail sur son environnement.

Les réactions chimiques peuvent effectuer un travail par électrochimie (cela implique des réactions d'oxydoréduction et sera couvert l'année prochaine), et le travail pression-volume des gaz.

### Exemple 3.2.2 – Calculs de travail avec les gaz

Quel est le travail effectué par un gaz s'il se dilate de 3,44 L à 6,19 L contre une pression extérieure constante de 1,26 atm ? Exprimez la réponse finale en joules.

#### Solution

Il faut d'abord déterminer le changement de volume,  $\Delta V$ . Un changement est toujours la valeur finale moins la valeur initiale :

$$\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}}$$

$$\Delta V = 6.19 \text{ L} - 3.44 \text{ L}$$

$$\Delta V = 2.75 \text{ L}$$

Nous pouvons maintenant utiliser la définition du travail pour déterminer le travail effectué :

$$w = - P_{\text{externe}} \times \Delta V$$

$$w = -(1.26 \text{ atm}) \times (2.75 \text{ L})$$

$$w = -3.47 \text{ L}\cdot\text{atm}$$

Nous construisons maintenant un facteur de conversion à partir de la relation entre le litre-atmosphère et le joule :

$$-3.47 \text{ L}\cdot\text{atm} \times \frac{101.32 \text{ J}}{1 \text{ L}\cdot\text{atm}} = -351 \text{ J}$$

### Vérifiez votre apprentissage 3.2.1 – Calculs de travail avec les gaz

Quel est le travail effectué lorsqu'un gaz se dilate de 0,66 L à 1,33 L contre une pression extérieure de 0,775 atm ?

#### Réponse

-53 J

La chaleur et le travail sont les moyens par lesquels l'énergie peut se déplacer entre les objets. Quand on pense aux molécules, la différence entre le travail et la chaleur est très simple. Le travail implique un mouvement ordonné des molécules, comme toutes les molécules d'un objet se déplaçant dans la même direction. La chaleur implique un mouvement désordonné ou aléatoire des molécules.

### Questions

#### ★ Questions

- Un système de molécules a une énergie interne originale de 8 700 000 J. Vous avez refroidi ce système de 99 K et son énergie interne est maintenant de 4 501 kJ. Calculez la variation de l'énergie interne ( $\Delta U$ ).
- Vous laissez deux cubes de fer entrer en contact. Un cube est à 800 K et l'autre à 323,15°C. Prévoyez la température de ces deux cubes une fois qu'ils ont atteint l'équilibre thermique. Indiquez votre réponse en Kelvin.
- Calculez combien de calories se trouvent dans 71 kJ.
- Classifier chaque réaction comme exothermique ou endothermique :
  - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (s) + 6 \text{O}_2 (g) \rightarrow 6 \text{CO}_2 (g) + 6 \text{H}_2\text{O} (l) + \text{chaleur}$
  - La glace fond dans l'eau
  - TNT explose
  - La fission nucléaire décompose les atomes d'uranium en atomes à noyau plus petit

#### ★★ Questions

- Vous disposez d'un ballon initialement rempli de 400 ml d'air. Quel est le volume final du ballon si vous faites -885,13 J de travail pour l'agrandir ? La pression atmosphérique est de 1,12 atm.

#### Réponses

- 4199 kJ
- 698.15 K

3. 16,96 kilocalories
4. (a) Exothermique, (b) Endothermique, (c) Exothermique, (d) Exothermique
5. 1190,29 ml

## 3.4 – ENTHALPIE

---

### Qu'est-ce que l'enthalpie ?

Les chimistes utilisent généralement une propriété appelée **enthalpie (H)** pour décrire la thermodynamique des processus chimiques et physiques. L'enthalpie est définie comme la somme de l'énergie interne d'un système ( $U$ ) et le produit mathématique de sa pression ( $P$ ) et de son volume ( $V$ ) :

$$H = U + PV$$

#### Équation 3.4.1 Enthalpie

Comme elle est dérivée de trois fonctions d'état ( $U$ ,  $P$  et  $V$ ), l'enthalpie est également une fonction d'état. Les valeurs d'enthalpie de substances spécifiques ne peuvent pas être mesurées directement ; seules les *variations d'enthalpie* de processus chimiques ou physiques peuvent être déterminées. Pour les processus qui se déroulent à pression constante (une condition commune à de nombreux changements chimiques et physiques), le **changement d'enthalpie ( $\Delta H$ )** est :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

#### Équation 3.4.2 Changement d'enthalpie

Lorsque la pression est constante, le produit mathématique  $P\Delta V$  représente le travail ( $w$ ), à savoir l'expansion ou le travail pression-volume comme indiqué. En se basant sur leurs définitions, les signes arithmétiques de  $\Delta V$  et  $w$  seront toujours opposés :

$$P\Delta V = -w$$

#### Équation 3.4.3 Travail

La substitution de cette équation et de la définition de l'énergie interne dans l'équation de changement d'enthalpie donne:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = (q_p + w) - w$$

$$\Delta H = q_p$$

#### Équation 3.4.4 Changement d'enthalpie substituée

où  $q_p$  est la chaleur de réaction dans des conditions de pression constante. Ainsi, *l'enthalpie est définie comme la quantité de chaleur transférée dans des conditions de pression constante.*

Ainsi, si un processus chimique ou physique est réalisé à pression constante et que le seul travail effectué est causé par une expansion ou une contraction, alors le flux thermique ( $q_p$ ) et le changement d'enthalpie ( $\Delta H$ ) du processus sont égaux.

La chaleur dégagée lorsque vous utilisez un bec Bunsen est égale au changement d'enthalpie de la réaction de combustion du méthane qui a lieu puisqu'elle se produit à la pression essentiellement constante de l'atmosphère. D'autre part, la chaleur produite par une réaction mesurée dans un calorimètre à bombe ([lien])

n'est pas égale à  $\Delta H$  car le récipient métallique fermé et à volume constant empêche le travail d'expansion de se produire. Les chimistes réalisent généralement leurs expériences dans des conditions atmosphériques normales, à une pression externe constante avec  $q = \Delta H$ , ce qui fait de l'enthalpie le choix le plus pratique pour déterminer la chaleur.

### Comparaison entre $\Delta H$ et $\Delta U$

Si l'on connaît  $\Delta H$  pour une réaction, on peut utiliser la variation de l'enthalpie du système pour calculer sa variation d'énergie interne :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Lorsqu'une réaction n'*implique pas de gaz* (c'est-à-dire qu'elle n'implique que des solides, des liquides, des solutions liquides ou toute combinaison de ceux-ci, le volume ne change pas sensiblement ( $\Delta V \approx 0$ ). Dans ces conditions, nous pouvons simplifier l'équation ci-dessus où  $P\Delta V$  s'annule :

$$\text{Réactions sans gaz} \rightarrow \Delta H \approx \Delta U$$

Toutefois, lorsqu'une réaction *implique des gaz*, les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta U$  peuvent être très différentes. Nous pouvons calculer  $\Delta U$  à partir de la valeur mesurée de  $\Delta H$  en modifiant le côté droit de l'équation,  $P\Delta V$ , avec la loi idéale des gaz,  $PV = nRT$ .  $P$  et  $T$  restent constants, nous reconnaissons donc que

$$P\Delta V = (\Delta n_{\text{gaz}})RT$$

Où

$$\Delta n_{\text{gaz}} = n_{\text{produits}} - n_{\text{réactifs}}$$

Nous pouvons réécrire l'équation du changement d'enthalpie comme suit :

$$\text{Réaction avec gaz} \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}}RT$$

Où

$$\Delta n_{\text{gaz}} = n_{\text{produits}} - n_{\text{réactifs}}$$

Cette équation s'applique si  $\Delta n_{\text{gaz}} \neq 0$ . Toutefois, si  $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$ :

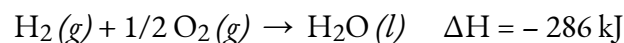
$$\Delta H = \Delta U$$

**Équation 3.4.5** Relation du changement d'enthalpie et du changement de l'énergie interne

### Changements d'Enthalpie dans les Réactions

Les conventions suivantes s'appliquent lorsque nous utilisons  $\Delta H$  :

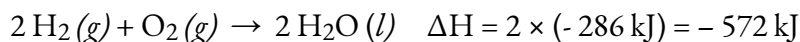
Les chimistes utilisent une équation thermochimique pour représenter les changements à la fois dans la matière et dans l'énergie. Dans une équation thermochimique, le changement d'enthalpie d'une réaction est représenté par une valeur  $\Delta H$  qui suit l'équation de la réaction. Cette valeur  $\Delta H$  indique la quantité de chaleur associée à la réaction impliquant le nombre de moles de réactifs et de produits *comme indiqué dans l'équation chimique*. Prenons par exemple cette équation :



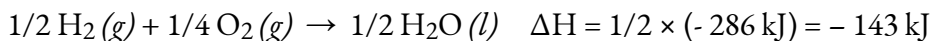
Cette équation indique que lorsqu'une mole d'hydrogène gazeux et 1/2 des moles d'oxygène gazeux à une certaine température et pression se transforment en 1 mole d'eau liquide à la même température

et pression, 286 kJ de chaleur sont libérés dans l'environnement. Si les coefficients de l'équation chimique sont multipliés par un facteur quelconque, le changement d'enthalpie doit être multiplié par ce même facteur ( $\Delta H$  est une propriété étendue) :

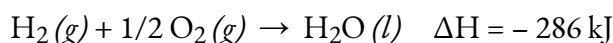
(Montants multipliés par deux)



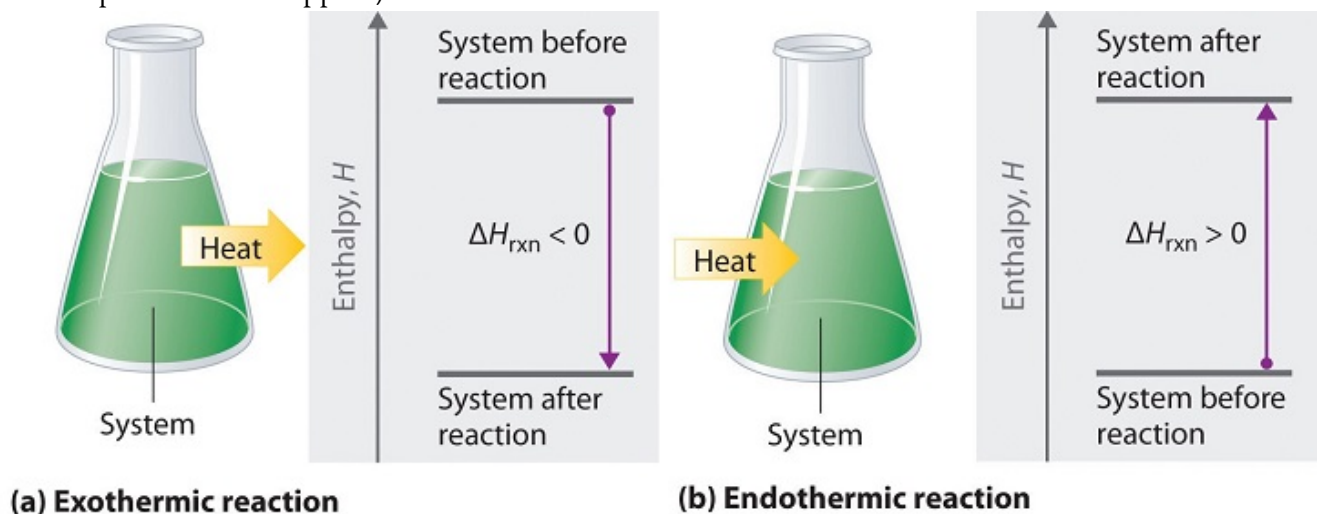
(Montants multipliés par deux)



Le changement d'enthalpie d'une réaction dépend de l'état physique des réactifs et des produits de la réaction (que nous ayons des gaz, des liquides, des solides ou des solutions aqueuses), il faut donc les montrer. Par exemple, lorsque 1 mole d'hydrogène gazeux et 1/2 mole d'oxygène gazeux se transforme en 1 mole d'eau liquide à la même température et à la même pression, 286 kJ de chaleur sont libérés. Si de l'eau gazeuse se forme, seulement 242 kJ de chaleur sont libérés.



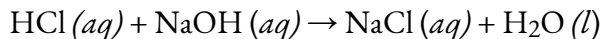
Une valeur négative d'un changement d'enthalpie,  $\Delta H$ , indique une réaction exothermique ; une valeur positive de  $\Delta H$  indique une réaction endothermique (figure 3.4.1). Si le sens d'une équation chimique est inversé, le signe arithmétique de son  $\Delta H$  est changé (un processus endothermique dans un sens est exothermique dans le sens opposé).



**Figure 3.4.1.** Les changements d'énergie dans les réactions chimiques sont généralement mesurés comme des changements d'enthalpie. (a) Si la chaleur circule d'un système vers son environnement, l'enthalpie du système diminue,  $\Delta H_{rxn}$  est négatif, et la réaction est exothermique ; elle est énergétiquement descendante. (b) Inversement, si la chaleur circule de l'environnement vers un système, l'enthalpie du système augmente, et la réaction est endothermique ; elle est énergétiquement ascendante. (Chem Libre, De [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_General\\_Chemistry\\_\(Petrucci\\_et\\_al.\)/07%3A\\_Thermochemistry/7.6%3A\\_Heats\\_of\\_Reactions\\_-\\_%CE%94U\\_and\\_%CE%94H](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/07%3A_Thermochemistry/7.6%3A_Heats_of_Reactions_-_%CE%94U_and_%CE%94H), Creative Commons)

**Exemple 3.4.1 – Mesure d'un changement d'enthalpie**

Lorsque 0,0500 mol de HCl (aq) réagit avec 0,0500 mol de NaOH (aq) pour former 0,0500 mol de NaCl (aq), 2,9 kJ de chaleur sont produits. Qu'est-ce que  $\Delta H$ , le changement d'enthalpie, par mole d'acide réagissant, pour la réaction acide-base effectuée dans les conditions décrites dans [lien] ?

**Solution**

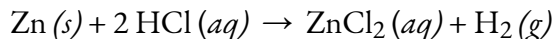
Pour la réaction de 0,0500 mol d'acide (HCl),  $q = -2,9$  kJ. Ce rapport  $\frac{-2,9 \text{ kJ}}{0,0500 \text{ mol HCl}}$  peut être utilisé comme facteur de conversion pour trouver la chaleur produite lorsque 1 mol de HCl réagit :

$$\Delta H = 1 \text{ mol HCl} \times \frac{-2,9 \text{ kJ}}{0,0500 \text{ mol HCl}} = -58 \text{ kJ}$$

Le changement d'enthalpie lorsque 1 mol de HCl réagit est de -58 kJ. Comme c'est le nombre de moles dans l'équation chimique, nous écrivons l'équation thermochimique comme suit

**Vérifiez votre apprentissage 3.4.1 – Mesure d'un changement d'enthalpie**

Lorsque 1,34 g de Zn (s) réagit avec 60,0 ml de HCl (aq) 0,750 M, 3,14 kJ de chaleur sont produits. Déterminez le changement d'enthalpie par mole de zinc réagissant pour la réaction :

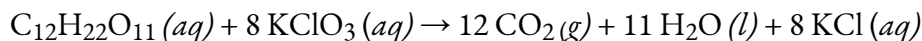
**Réponse**

$$\Delta H = -153 \text{ kJ}$$

Veillez à prendre en compte à la fois la stœchiométrie et les réactifs limitants lorsque vous déterminez le  $\Delta H$  pour une réaction chimique.

**Exemple 3.4.2 – Un autre exemple de mesure d'un changement d'enthalpie**

Un ours en gélatine contient 2,67 g de saccharose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Lorsqu'il réagit avec 7,19 g de chlorate de potassium,  $\text{KClO}_3$ , 43,7 kJ de chaleur sont produits. Déterminez le changement d'enthalpie pour la réaction :

**Solution**

Nous l'avons fait :

$$2,67 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{342,3 \text{ g}} = 0,00780 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \text{ (aq)}$$

disponible, et

$$7,19 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{122,5 \text{ g}} = 0,0587 \text{ mol KClO}_3$$

disponible. Depuis

$$0,0587 \text{ mol } \text{KClO}_3 \times \frac{1 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq})}{8 \text{ mol } \text{KClO}_3} = 0,00734 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq})$$

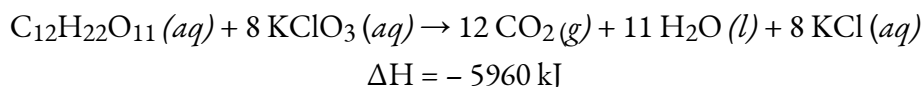
est nécessaire,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  est le réactif en excès et  $\text{KClO}_3$  est le réactif limitant. La réaction utilise 8 mol de  $\text{KClO}_3$ , et le facteur de conversion est

$$\frac{-43,7 \text{ kJ}}{0,0587 \text{ mol } \text{KClO}_3}$$

Nous avons donc

$$\Delta H = 8 \text{ mol} \times \frac{-43,7 \text{ kJ}}{0,0587 \text{ mol } \text{KClO}_3} = -5960 \text{ kJ}$$

Le changement d'enthalpie pour cette réaction est de -5960 kJ, et l'équation thermochimique est :



### Vérifiez votre apprentissage 3.4.2 – Un autre exemple de mesure d'un changement d'enthalpie

Lorsque 1,42 g de fer réagit avec 1,80 g de chlore, 3,22 g de  $\text{FeCl}_2(\text{s})$  et 8,60 kJ de chaleur sont produits. Quel est le changement d'enthalpie de la réaction lorsque 1 mol de  $\text{FeCl}_2(\text{s})$  est produite ?

#### Réponse

$$\Delta H = -338 \text{ kJ}$$

Les modifications de l'enthalpie sont généralement présentées sous forme de tableau pour les réactions dans lesquelles les réactifs et les produits sont dans les mêmes conditions. Un **état standard** est un ensemble de conditions communément acceptées, utilisé comme point de référence pour la détermination des propriétés dans d'autres conditions différentes. Pour les chimistes, l'état standard de l'UICPA fait référence aux matériaux sous une pression de 1 bar et aux solutions à 1 M et ne spécifie pas de température. De nombreux tableaux thermochimiques énumèrent des valeurs avec un état standard de 1 bar. Comme le  $\Delta H$  d'une réaction change très peu avec de si petites variations de pression (1 bar = 0,987 atm), les valeurs du  $\Delta H$  (sauf pour les valeurs mesurées avec le plus de précision) sont essentiellement les mêmes dans les deux ensembles de conditions standard. Nous allons inclure un "o" en exposant dans le symbole de changement d'enthalpie pour désigner l'état standard. Comme la température habituelle (mais pas techniquement standard) est de 298,15 K, nous utiliserons un "298" en indice pour désigner cette température (remarque : ceci diffère de la STP pour les



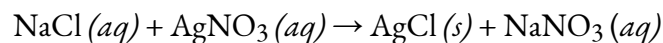
gaz, ne les confondez pas !) Ainsi, le symbole ( $\Delta H^\circ_{298}$ ) est utilisé pour indiquer un changement d'enthalpie pour un processus se déroulant dans ces conditions. (Le symbole  $\Delta H$  est utilisé pour indiquer un changement d'enthalpie pour une réaction se produisant dans des conditions non standard).

Les changements d'enthalpie pour de nombreux types de processus chimiques et physiques sont disponibles dans la littérature de référence, y compris ceux pour les réactions de combustion, les transitions de phase et les réactions de formation. Lorsque nous discutons de ces quantités, il est important de prêter attention à la nature *étendue de l'enthalpie* et des changements d'enthalpie. Comme le changement d'enthalpie pour une réaction donnée est proportionnel aux quantités de substances impliquées, il peut être rapporté sur cette base (c'est-à-dire comme le  $\Delta H$  pour des quantités spécifiques de réactifs). Cependant, nous trouvons souvent plus utile de diviser une propriété extensive ( $\Delta H$ ) par une autre (quantité de substance), et de déclarer une valeur *intensive par quantité de  $\Delta H$* , souvent “normalisée” sur une base par molécule. (Notez que cela est similaire à la détermination de la chaleur intensive spécifique à une propriété à partir de la capacité thermique d'une propriété extensive, que nous verrons dans le prochain sujet).

### Questions

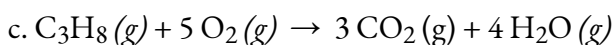
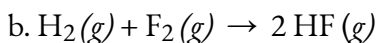
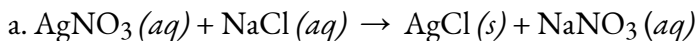
#### ★ Questions

1. Lorsque 100 ml de NaCl 0,200 M (aq) et 100 ml de AgNO<sub>3</sub> 0,200 M (aq), tous deux à 21,9 °C, sont mélangés dans un calorimètre à tasse de café (nous découvrirons à quoi ils servent dans le prochain sujet), la température augmente jusqu'à 23,5 °C au fur et à mesure de la formation d'AgCl solide. Calculer  $\Delta H$  en kJ/mol de AgNO<sub>3</sub> (aq) pour la réaction :

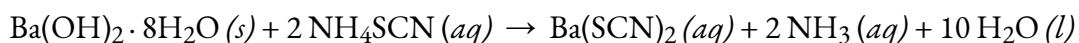


2. Lorsque le nitrate d'ammonium solide se dissout dans l'eau, la solution devient froide. C'est la base d'un “ice pack instantané”. Lorsque 3,21 g de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solide se dissout dans 50,0 g d'eau à 24,9 °C dans un calorimètre, la température descend à 20,3 °C. Calculer l'enthalpie de la solution ( $\Delta H$  pour la dissolution) par mole de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

3. Comparez qualitativement  $\Delta H$  et  $\Delta U$  pour chacune des réactions suivantes :



4. Calculer  $\Delta H$  pour la réaction décrite par l'équation. (Conseil : utilisez la valeur pour la quantité approximative de chaleur absorbée par la réaction que vous avez calculée dans un exercice précédent).



5. Quelle est la quantité de chaleur produite par la combustion de 125 g de méthanol dans des conditions normales ?

6. Combien de moles d'isooctane doivent être brûlées pour produire 100 kJ de chaleur dans des conditions d'état standard ?

7. Quelle masse de monoxyde de carbone doit être brûlée pour produire 175 kJ de chaleur dans des conditions d'état standard ?

8. Lorsque 2,50 g de méthane brûlent dans l'oxygène, 125 kJ de chaleur sont produits. Quelle est l'enthalpie de combustion par mole de méthane dans ces conditions ?

### Réponses

1.  $1,34 \times 10^3$  kJ/mol

2.

Nous supposons que le calorimètre empêche le transfert de chaleur entre la solution et son environnement externe (y compris le calorimètre lui-même), auquel cas :

$$q_{\text{rxn}} = -q_{\text{soln}}$$

avec "rxn" et "soln" utilisés comme abréviations pour "réaction" et "solution", respectivement.

En supposant également que la chaleur spécifique de la solution est la même que celle de l'eau, nous avons :

$$\begin{aligned} q_{\text{rxn}} &= -q_{\text{soln}} = -(c \times m \times \Delta T)_{\text{soln}} \\ &= [(4,184 \text{ J/g} \cdot \text{C}) \times (53,2 \text{ g}) \times (20,3 \text{ C} - 24,9 \text{ C})] \\ &= [(4,184 \text{ J/g} \cdot \text{C}) \times (53,2 \text{ g}) \times (-4,6 \text{ C})] \\ &\quad + 1,0 \times 10^3 \text{ J} = +1,0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Le signe positif pour  $q$  indique que la dissolution est un processus endothermique.

3. (a)  $\Delta U \approx \Delta H$  : comme il n'y a pas de gaz, la variation de volume est négligeable (fondamentalement égale à 0), ce qui signifie que  $\Delta U \approx q_P$  et comme  $\Delta H = q_P$  alors  $\Delta U \approx \Delta H$ ; (b)  $\Delta U = \Delta H$  :  $\Delta n = 0$  mol ce qui signifie qu'il n'y a pas de travail effectué, donc  $\Delta U = \Delta H$ ; (c)  $\Delta U > \Delta H$  :  $\Delta n = 1$  mol ce qui donne  $w = -RT$ . - La  $RT$  sera toujours négative donc, sous une pression constante,  $\Delta U = \Delta H - RT$  démontrant  $\Delta U > \Delta H$ .

4. 95,72 kJ/mol

5. 2836,3 kJ

6.  $1,83 \times 10^{-2}$  mol

7. 17,3 g

8. 802 kJ mol<sup>-1</sup>

## 3.5 – CALORIMÉTRIE

---

Une technique que nous pouvons utiliser pour mesurer la quantité de chaleur impliquée dans un processus chimique ou physique est connue sous le nom de **calorimétrie**. La calorimétrie est utilisée pour mesurer la quantité de chaleur transférée vers ou depuis une substance. Pour ce faire, la chaleur est échangée avec un objet calibré (calorimètre). Le changement de température mesuré par le calorimètre est utilisé pour calculer la quantité de chaleur transférée par le processus étudié. La mesure du transfert de chaleur par cette approche nécessite la connaissance et la compréhension d'un système et de son environnement (voir "Introduction à la thermochimie" pour revoir la terminologie du système et de l'environnement). Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, l'énergie dans l'univers n'est ni créée ni détruite, mais seulement transférée. Cela implique que le changement d'énergie interne de l'univers doit être nul – tout est conservé là où il n'y a ni gain ni perte d'énergie :

$$\Delta U_{\text{universe}} = 0$$

En plus de cela, nous devons également comprendre quelques autres concepts que nous allons passer en revue dans cette section pour saisir le concept de calorimétrie.

### Capacités thermiques

Nous présentons maintenant deux concepts utiles pour décrire le flux de chaleur et le changement de température. La **capacité thermique (C)** d'un corps de matière est la quantité de chaleur ( $q$ ) qu'il absorbe ou libère lorsqu'il subit un changement de température ( $\Delta T$ ) de 1 degré Celsius (ou équivalent, 1 kelvin) :

$$C = q/\Delta T$$

#### Équation 3.5.1 Capacité calorifique

La capacité thermique est déterminée par le type et la quantité de substance qui absorbe ou libère de la chaleur. Il s'agit donc d'une propriété étendue – sa valeur est proportionnelle à la quantité de la substance.

Par exemple, considérez les capacités thermiques de deux poêles à frire en fonte. La capacité thermique de la grande poêle est cinq fois supérieure à celle de la petite poêle car, bien que les deux soient faites du même matériau, la masse de la grande poêle est cinq fois supérieure à celle de la petite poêle. Plus de masse signifie que plus d'atomes sont présents dans la grande poêle, il faut donc plus d'énergie pour faire vibrer tous ces atomes plus rapidement. La capacité thermique de la petite poêle en fonte est déterminée en observant qu'il faut 18 150 J d'énergie pour augmenter la température de la poêle de 50,0 °C :

$$C_{\text{small pan}} = \frac{18\,150\text{ J}}{50.0^\circ\text{C}} = 363\text{ J}/^\circ\text{C}$$

La plus grande poêle en fonte, bien que fabriquée dans la même matière, a besoin de 90 700 J d'énergie pour augmenter sa température de 50,0 °C. La plus grande poêle a une capacité thermique

(proportionnellement) plus grande parce que la plus grande quantité de matière nécessite une quantité d'énergie (proportionnellement) plus grande pour produire le même changement de température :

$$C_{\text{poêle grande}} = \frac{90\,700\text{ J}}{50.0^{\circ}\text{C}} = 1814\text{ J}/^{\circ}\text{C}$$

La **capacité calorifique spécifique ( $c$ )** d'une substance, communément appelée "chaleur spécifique", est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme d'une substance de 1 degré Celsius (ou 1 kelvin) :

$$c = \frac{q}{m\Delta T}$$

Équation 3.5.2 Capacité calorifique spécifique

Notez la différence importante en unités entre  $C$  et  $c$  : la capacité thermique,  $C$ , est exprimée en énergie par changement de température, alors que la **capacité thermique spécifique**,  $c$ , est également exprimée en énergie par changement de température, mais cette fois *par masse*. En d'autres termes, la capacité calorifique spécifique va plus loin en tenant compte de la masse.

La capacité thermique spécifique dépend uniquement du type de substance qui absorbe ou libère la chaleur. C'est une propriété intensive – le type, mais pas la quantité, de la substance est tout ce qui compte. Par exemple, la petite poêle à frire en fonte a une masse de 808 g. La chaleur spécifique du fer (le matériau utilisé pour fabriquer la poêle) est donc :

$$c_{\text{fer}} = \frac{18\,140\text{ J}}{(808\text{ g})(50.0^{\circ}\text{C})} = 0.449\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$$

La grande poêle à frire a une masse de 4040 g. En utilisant les données de cette poêle, nous pouvons également calculer la chaleur spécifique du fer :

$$c_{\text{fer}} = \frac{90\,700\text{ J}}{(4040\text{ g})(50.0^{\circ}\text{C})} = 0.449\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$$

Bien que la grande casserole soit plus massive que la petite, comme elles sont toutes deux faites du même matériau, elles produisent toutes deux la même valeur de chaleur spécifique (pour le matériau de construction, le fer). Notez que la chaleur spécifique est mesurée en unités d'énergie par température par masse et qu'elle est une propriété intensive, étant dérivée d'un rapport entre deux propriétés extensives (chaleur et masse). La capacité thermique molaire, également une propriété intensive, est la capacité thermique par mole d'une substance particulière et a des unités de  $\text{J/mol}^{\circ}\text{C}$  (figure 3.5.1).

Dans les applications de la vie réelle, nous utilisons généralement le  $C$  pour les applications à grande échelle comme les *objets dont la* masse exacte n'est pas importante et dont les différences de masse peuvent être constatées qualitativement (l'objet est plus grand, semble beaucoup plus lourd), ou lorsque nous travaillons avec des objets de taille différente et de même composition. La capacité thermique spécifique,  $c$ , s'applique à des applications à plus petite échelle comme les *substances* dont la masse devient un élément important à prendre en compte pour répondre à des exigences spécifiques (par exemple, déterminer la masse de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  la plus

appropriée à utiliser dans une banquise qui est pratique en termes de masse et qui fournit un changement de température qui est correct).



**Figure 3.5.1.** En raison de sa masse plus importante, une grande poêle à frire a une plus grande capacité calorifique qu'une petite poêle à frire. Comme elles sont faites du même matériau, les deux poêles à frire ont la même chaleur spécifique. (crédit : Mark Blaser)

L'eau liquide a une chaleur spécifique relativement élevée (environ  $4,2 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ ) ; la plupart des métaux ont une chaleur spécifique beaucoup plus faible (généralement inférieure à  $1 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ ). La chaleur spécifique d'une substance varie quelque peu en fonction de la température. Cependant, cette variation est généralement assez faible pour que nous considérions la chaleur spécifique comme constante sur la gamme de températures qui sera examinée dans ce chapitre. Les chaleurs spécifiques de certaines substances courantes sont énumérées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 3.5.1** Chaleurs spécifiques des substances courantes à  $25^\circ\text{C}$  et  $1 \text{ bar}^*$

<b>Chaleurs spécifiques des substances courantes à 25°C et 1 bar*</b>		
<b>Substance</b>	<b>Symbole (<i>état</i>)</b>	<b>Chaleur spécifique (J/g °C)</b>
hélium	He( <i>g</i> )	5.193
eau	H <sub>2</sub> O( <i>l</i> )	4.184
éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O( <i>l</i> )	2.438
ice	H <sub>2</sub> O( <i>s</i> )	2,02 (à -10°C)
vapeur d'eau	H <sub>2</sub> O( <i>g</i> )	1.864
azote	N <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	1.040
air		1.007
oxygen	O <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	0.918
aluminium	Al( <i>s</i> )	0.897
le dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	0.853
argon	Ar( <i>g</i> )	0.520
fer	Fe( <i>s</i> )	0.449
cuiivre	Cu( <i>s</i> )	0.385
lead	Pb( <i>s</i> )	0.130
or	Au( <i>s</i> )	0.129
silicium	Si( <i>s</i> )	0.712

\* Manuel de chimie et de physique du CRC 100e édition (en ligne) (éd. électronique). (2019). Boca Raton, Fla : CRC Press.

Si nous connaissons la masse d'une substance et sa chaleur spécifique, nous pouvons déterminer la quantité de chaleur,  $q$ , qui entre ou sort de la substance en mesurant le changement de température avant et après que la chaleur soit gagnée ou perdue :

$$q = (\text{chaleur spécifique}) \times (\text{masse de substance}) \times (\text{changement de température})$$

$$q = c \times m \times \Delta T = c \times m \times (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})$$

Dans cette équation,  $c$  est la chaleur spécifique de la substance,  $m$  est sa masse, et  $\Delta T$  (qui se lit "delta T") est le changement de température,  $T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}$ . Comme  $c$  et  $m$  sont tous deux des valeurs toujours positives, la seule variable qui détermine si la chaleur est absorbée ou libérée est la variation de température. Si une substance gagne de l'énergie thermique, sa température augmente, sa température finale est supérieure à sa température initiale,  $T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}$  a une valeur positive, et la valeur de  $q$  est positive. Si une substance perd de l'énergie thermique, sa température diminue, la température finale est inférieure à la température initiale,  $T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}$  a une valeur négative, et la valeur de  $q$  est négative. Si vous essayez de faire le calcul en utilisant l'équation  $q = mc\Delta T$ , vous verrez que ce raisonnement se vérifie :

$\Delta T_{\text{Test}}(-) \rightarrow T_{\text{initiale}} > T_{\text{finale}} \rightarrow \text{chaleur dégagée}$ $q = mc\Delta T$ $q = (+)(+)(-)$ $\therefore \text{chaleur dégagée } \checkmark$	$\Delta T_{\text{Test}}(+ ) \rightarrow T_{\text{initiale}} < T_{\text{finale}} \rightarrow \text{chaleur absorbée}$ $q = mc\Delta T$ $q = (+)(+)(+)$ $\therefore \text{chaleur absorbée } \checkmark$
--	---

### Exemple 3.5.1 – Mesurer la chaleur

Un ballon contenant  $8,0 \times 10^2$  g d'eau est chauffé, et la température de l'eau passe de 21 °C à 85 °C. Quelle quantité de chaleur l'eau a-t-elle absorbée ?

#### Solution

Pour répondre à cette question, il faut tenir compte de ces facteurs :

- la chaleur spécifique de la substance chauffée (dans ce cas, l'eau)
- la quantité de substance chauffée (dans ce cas,  $8,0 \times 10^2$  g)
- l'ampleur du changement de température (dans ce cas, de 21 °C à 85 °C).

La chaleur spécifique de l'eau est de 4,184 J/g °C, donc pour chauffer 1 g d'eau de 1 °C, il faut 4,184 J. Nous notons que puisque 4,184 J est nécessaire pour chauffer 1 g d'eau de 1 °C, il en faudra *800 fois plus* pour chauffer  $8,0 \times 10^2$  g d'eau de 1 °C. Enfin, nous observons que puisqu'il faut 4,184 J pour chauffer 1 g d'eau de 1 °C, il nous en faudra *64 fois plus pour le chauffer de 64 °C* (c'est-à-dire de 21 °C à 85 °C).

On peut résumer cela à l'aide de l'équation :

$$\begin{aligned} q &= c \times m \times \Delta T = c \times m \times (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}) \\ &= (4,184 \text{ J/g} \cdot \text{C}) \times (8,0 \times 10^2 \text{ g}) \times (85 - 21) \text{ C} \\ &= (4,184 \text{ J/g} \cdot \text{C}) \times (8,0 \times 10^2 \text{ g}) \times (64) \text{ C} \\ &= 210000 \text{ J} (= 2,1 \times 10^2 \text{ kJ}) \end{aligned}$$

Comme la température a augmenté, l'eau a absorbé de la chaleur et  $q$  est positif.

### Vérifiez votre apprentissage 3.5.1 – Mesurer la chaleur

Quelle quantité de chaleur, en joules, doit être ajoutée à une poêle en fer de  $5,07 \times 10^4 \text{ J}$  pour faire passer sa température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  ? La chaleur spécifique du fer est de  $0,449 \text{ J/g} \cdot \text{C}$ .

#### Réponse

$$5,07 \times 10^4 \text{ J}$$

Notez que la relation entre la chaleur, la chaleur spécifique, la masse et le changement de température peut être utilisée pour déterminer n'importe laquelle de ces quantités (et pas seulement la chaleur) si les trois autres sont connues ou peuvent être déduites.

### Exemple 3.5.2 – Détermination d'autres quantités

Un morceau de métal inconnu pèse  $348 \text{ g}$ . Lorsque le morceau de métal absorbe  $6,64 \text{ kJ}$  de chaleur, sa température passe de  $22,4 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $43,6 \text{ }^\circ\text{C}$ . Déterminez la chaleur spécifique de ce métal (qui pourrait fournir un indice sur son identité).

#### Solution

Comme on connaît la masse, la chaleur et la variation de température de ce métal, on peut déterminer sa chaleur spécifique grâce à cette relation :

$$q = c \times m \times \Delta T = c \times m \times (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})$$

Substituer les valeurs connues :

$$6640 \text{ J} = c \times (348 \text{ g}) \times (43,6 - 22,4) \text{ }^\circ\text{C}$$

Résoudre :

$$c = \frac{6640 \text{ J}}{(348 \text{ g}) \times (21,2 \text{ }^\circ\text{C})} = 0,900 \text{ J/g} \cdot \text{C}$$

En comparant cette valeur avec les valeurs du tableau pour les chaleurs spécifiques des substances communes (à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1 \text{ bar}$ ), cette valeur correspond à la chaleur spécifique de l'aluminium, ce qui suggère que le métal inconnu est l'aluminium.

### Vérifiez votre apprentissage 3.5.2 – Détermination d'autres quantités

Un morceau de métal inconnu pèse  $217 \text{ g}$ . Lorsque le morceau de métal absorbe  $1,43 \text{ kJ}$  de chaleur, sa température passe de  $24,5 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $39,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Déterminez la chaleur spécifique de ce métal, et prévoyez son identité.

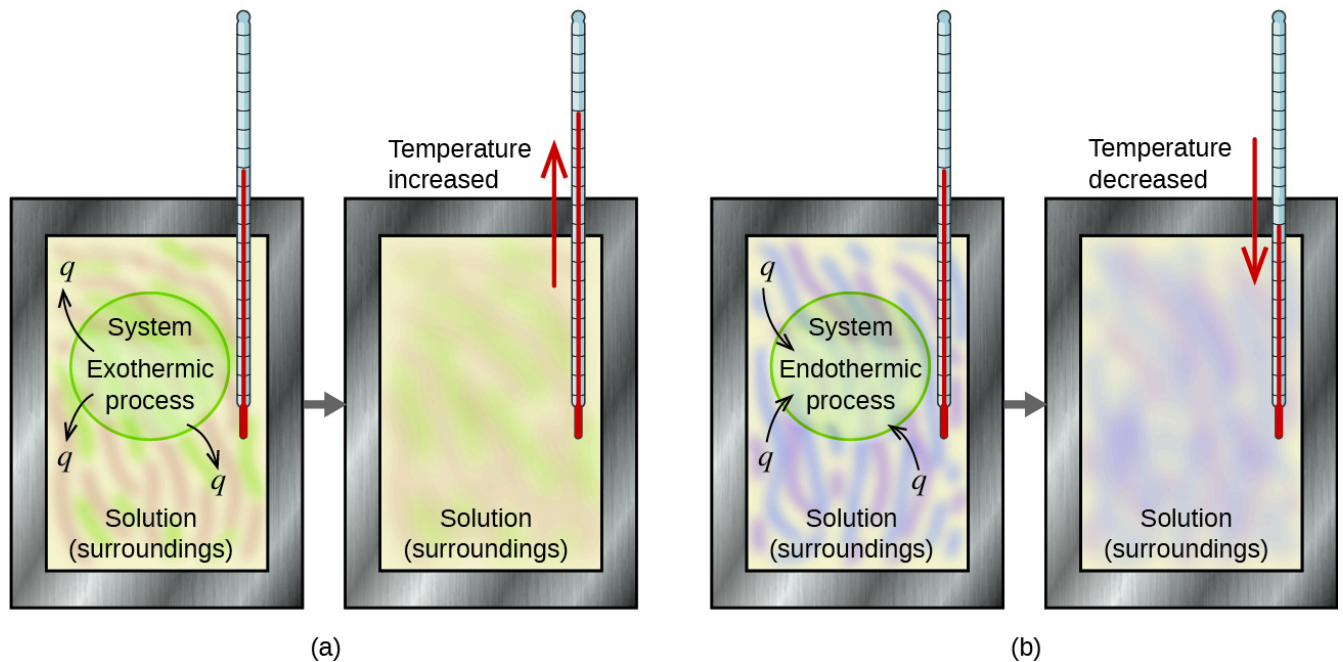
#### Répondez

$c = 0,451 \text{ J/g} \cdot \text{C}$  ; le métal est susceptible d'être du fer

### Mesure du flux thermique – Calorimètres



Un **calorimètre** est un appareil utilisé pour mesurer la quantité de chaleur impliquée dans un processus chimique ou physique. Par exemple, lorsqu'une réaction exothermique se produit en solution dans un calorimètre, la chaleur produite par la réaction est absorbée par la solution, ce qui augmente sa température. Lorsqu'une réaction endothermique se produit, la chaleur nécessaire est absorbée par l'énergie thermique de la solution, ce qui diminue sa température (figure 3.5.2). Le changement de température, ainsi que la chaleur et la masse spécifiques de la solution, peuvent alors être utilisés pour calculer la quantité de chaleur impliquée dans les deux cas.



**Figure 3.5.2.** Dans une détermination calorimétrique, soit (a) un processus exothermique se produit et la chaleur,  $q$ , est négative, ce qui indique que l'énergie thermique est transférée du système à son environnement, soit (b) un processus endothermique se produit et la chaleur,  $q$ , est positive, ce qui indique que l'énergie thermique est transférée de l'environnement au système.

Les scientifiques utilisent des calorimètres bien isolés qui empêchent pratiquement tout transfert de chaleur entre le calorimètre et son environnement. Cela permet de déterminer avec précision la chaleur impliquée dans les processus chimiques, le contenu énergétique des aliments, etc.

Prenons un exemple simple qui illustre l'idée centrale de la calorimétrie. Supposons que nous ayons initialement une substance à haute température, comme un morceau de métal chaud (M), et une substance à basse température, comme de l'eau froide (W). Si nous plaçons le métal dans l'eau, la chaleur passera de M à W. La température de M diminuera, et la température de W augmentera jusqu'à ce que les deux substances aient la même température – lorsqu'elles atteindront l'équilibre thermique (figure 3.5.3). Si cela se produit dans un calorimètre, idéalement, tout ce transfert de chaleur se produit entre les deux substances, sans qu'il y ait de gain ou de perte de chaleur ni par le calorimètre ni par son environnement. Dans ces circonstances idéales, la variation nette de chaleur est nulle :

$$q_{\text{substance M}} + q_{\text{substance W}} = 0$$

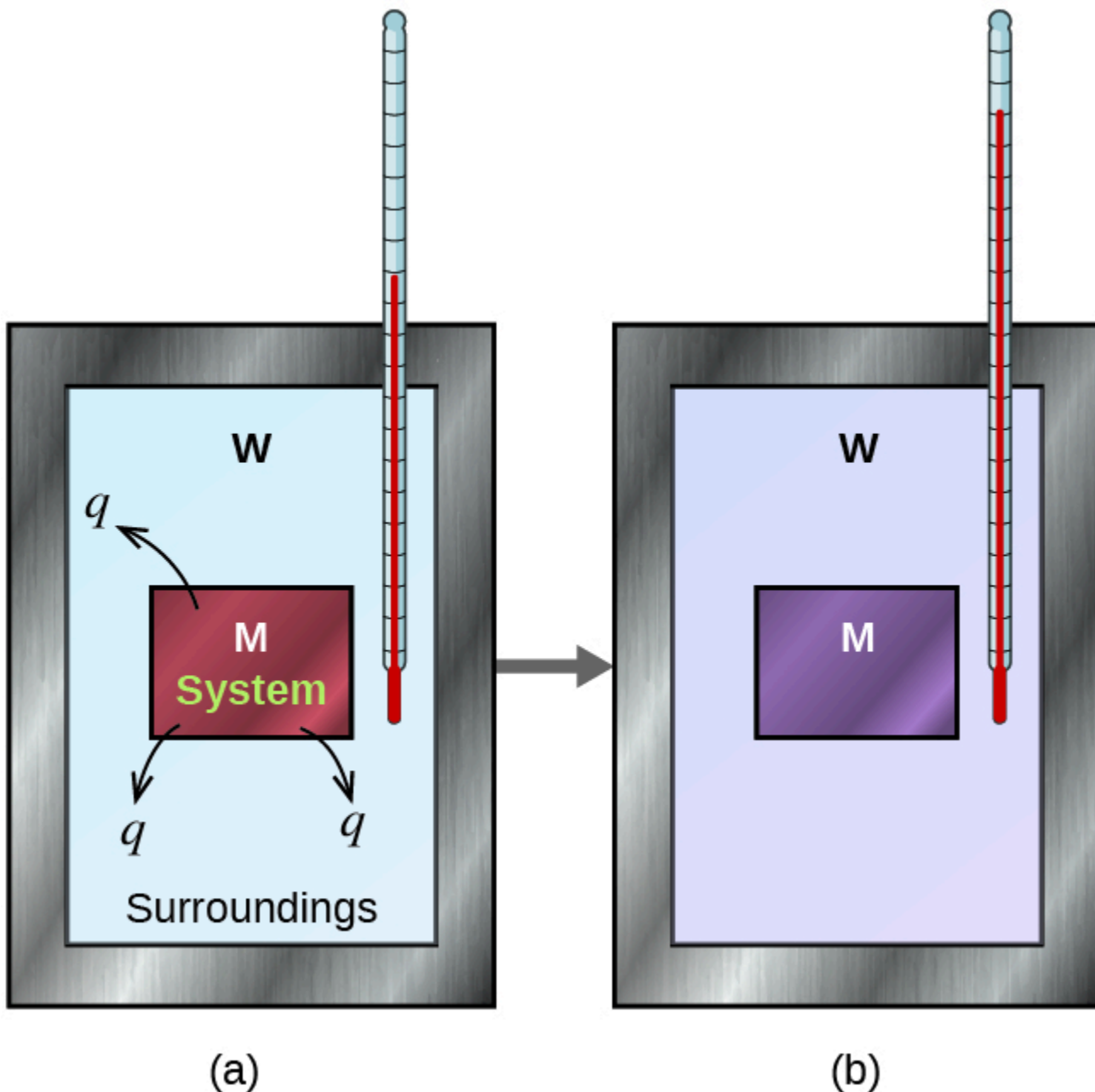
Cette relation peut être réarrangée pour montrer que la chaleur gagnée par la substance M est égale à la chaleur perdue par la substance W :

$$q_{\text{substance M}} = - q_{\text{substance W}}$$

Rappelons la première loi de la thermodynamique : l'énergie n'est ni gagnée ni détruite, mais seulement *transférée*. Pour les problèmes de calorimétrie, gardez à l'esprit que la chaleur ne circule que dans une seule direction – toujours du chaud vers le froid. Ainsi, alors qu'une substance émet de la chaleur, l'autre substance va absorber cette chaleur. L'ampleur de la chaleur (changement) est donc la même pour les deux substances, et le signe négatif indique simplement que  $q_{\text{substance M}}$  et  $q_{\text{substance W}}$  sont opposées dans la direction du flux de chaleur (gain ou perte), mais n'indique pas le signe arithmétique de l'une ou l'autre valeur de  $q$  (qui est déterminé par le fait que la matière en question gagne ou perd de la chaleur, par définition). Dans la situation spécifique décrite,  $q_{\text{substance M}}$  est une valeur négative et  $q_{\text{substance W}}$  est positive, puisque la chaleur est transférée de M à W.

**Figure 3.5.3.** Dans un processus de calorimétrie simple, (a) la chaleur,  $q$ , est transférée du métal chaud, M,

à l'eau froide, W, jusqu'à ce que (b) les deux soient à la même température.

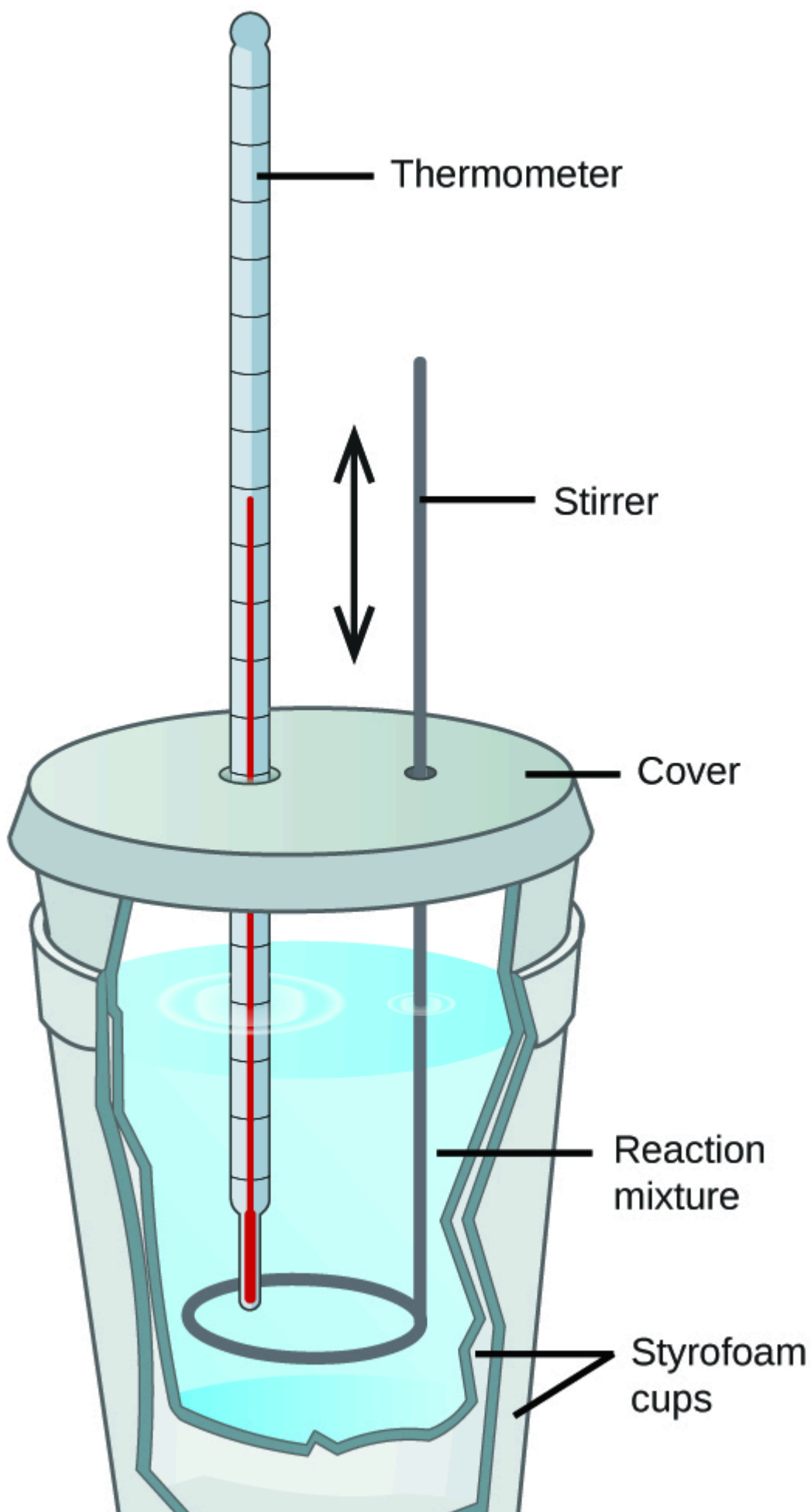


Ici, nous parlerons de deux types de calorimètres : les calorimètres “tasse à café” et les calorimètres “bombe”.

### Calorimétrie “Coffee-Cup” (ou pression constante)

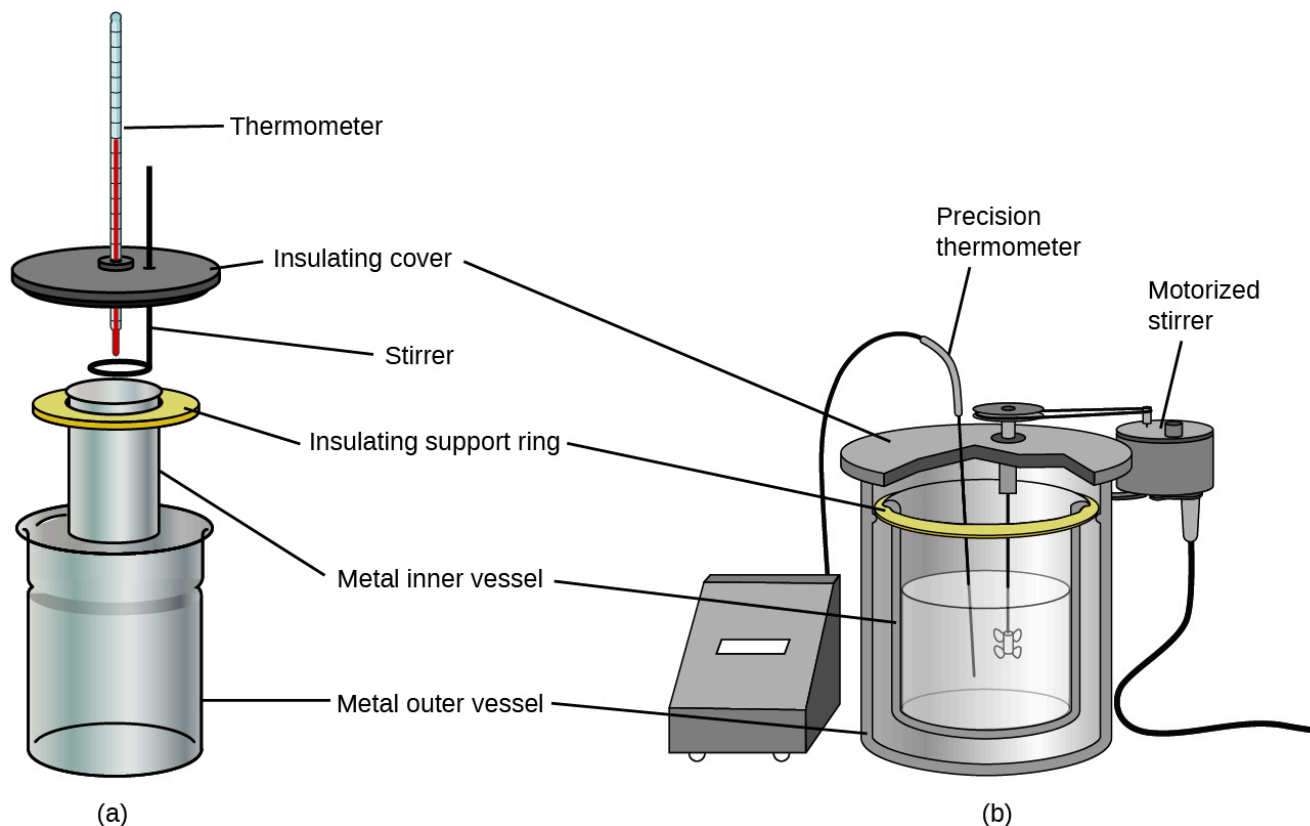
Les étudiants en chimie générale utilisent souvent des calorimètres simples construits à partir de gobelets en polystyrène (figure 3.5.4). Ces calorimètres “tasse à café” faciles à utiliser fonctionnent à une pression constante pour permettre un plus grand échange de chaleur avec l’environnement extérieur et donc produire des valeurs énergétiques moins précises. En termes d’applications réelles, ces calorimètres sont plus appropriés pour les processus endothermiques et *légèrement* exothermiques. Les réactions hautement exothermiques, telles que les

réactions de combustion, sont généralement réalisées à l'aide de calorimètres à bombe (dont nous parlerons plus loin).



**Figure 3.5.4.** Un simple calorimètre peut être construit à partir de deux coupelles en polystyrène. Un thermomètre et un agitateur traversent le couvercle et pénètrent dans le mélange réactionnel.

Des calorimètres à solution commerciale sont également disponibles. Les calorimètres relativement peu coûteux sont souvent constitués de deux coupelles à paroi mince qui sont emboîtées de manière à minimiser le contact thermique pendant l'utilisation, ainsi que d'un couvercle isolé, d'un agitateur à main et d'un simple thermomètre. Les calorimètres plus coûteux utilisés dans l'industrie et la recherche ont généralement une cuve de réaction bien isolée et entièrement fermée, un mécanisme d'agitation motorisé et un capteur de température plus précis (figure 3.5.5).



**Figure 3.5.5.** Les calorimètres à solution commerciale vont de (a) modèles simples et peu coûteux pour les étudiants à (b) modèles plus précis et coûteux pour l'industrie et la recherche.

### Exemple 3.5.3 – Transfert de chaleur entre des substances à des températures différentes

Un morceau de barre d'armature de 360,0 g (une tige d'acier utilisée pour renforcer le béton) est plongé dans 425 ml d'eau à 24,0 °C. La température finale de l'eau a été mesurée à 42,7 °C. Calculer la température initiale du morceau de barre d'armature. Supposons que la chaleur spécifique de l'acier soit approximativement la même que celle du fer (voir le tableau 3.5.1) des chaleurs spécifiques des substances communes), et que tout le transfert de chaleur se fasse entre la barre d'armature et l'eau (il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'environnement).

#### Solution

La température de l'eau passe de 24,0°C à 42,7°C, l'eau absorbe donc de la chaleur. Cette

chaleur provient du morceau de barre d'armature, qui était initialement à une température plus élevée. En supposant que tout le transfert de chaleur s'est fait entre la barre d'armature et l'eau, sans "perte" de chaleur vers l'environnement extérieur, alors la chaleur dégagée *par la barre d'armature* = -chaleur absorbée par l'eau, ou :

$$q_{\text{barre d'armature}} = -q_{\text{eau}}$$

Comme nous savons comment la chaleur est liée à d'autres quantités mesurables, nous l'avons fait :

$$(c \times m \times \Delta T)_{\text{barre d'armature}} = -(c \times m \times \Delta T)_{\text{eau}}$$

En laissant f = final et i = initial, sous forme élargie, cela devient :

$$c_{\text{barre d'armature}} \times m_{\text{barre d'armature}} \times (T_{f,\text{barre d'armature}} - T_{i,\text{barre d'armature}}) = -c_{\text{eau}} \times m_{\text{eau}} \times (T_{f,\text{eau}} - T_{i,\text{eau}})$$

La densité de l'eau est de 1,0 g/mL, donc 425 ml d'eau = 425 g. Notant que la température finale de l'armature et de l'eau est de 42,7°C, on remplace les valeurs connues par des rendements :

$$(0.449 \text{ J/g}^\circ\text{C})(360.0 \text{ g})(42.7^\circ\text{C} - T_{i,\text{barre d'armature}}) = -(4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C})(425 \text{ g})(42.7^\circ\text{C} - 24.0^\circ\text{C})$$

$$T_{i,\text{barre d'armature}} = \frac{(4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C})(425 \text{ g})(42.7^\circ\text{C} - 24.0^\circ\text{C})}{(0.449 \text{ J/g}^\circ\text{C})(360.0 \text{ g})} + 42.7^\circ\text{C}$$

La résolution de ce problème donne  $T_{i,\text{barre d'armature}} = 248^\circ\text{C}$ , donc la température initiale de la barre d'armature était de 248°C.

### Vérifiez votre apprentissage 3.5.3 – Transfert de chaleur entre des substances à des températures différentes

On fait tomber un morceau de cuivre de 248 g dans 390 ml d'eau à 22,6 °C. La température finale de l'eau a été mesurée à 39,9 °C. Calculez la température initiale du morceau de cuivre. Supposez que tout le transfert de chaleur se fait entre le cuivre et l'eau.

#### Réponse

La température initiale du cuivre était de 335,6°C.

### Vérifiez votre apprentissage 3.5.4 – Transfert de chaleur entre des substances à des températures différentes

Un morceau de cuivre de 248 g initialement à 314 °C est plongé dans 390 ml d'eau initialement à 22,6 °C. En supposant que tout le transfert de chaleur s'effectue entre le cuivre et l'eau, calculer la température finale.

#### Réponse

La température finale (atteinte par le cuivre et l'eau) est de 38,7 °C.

Cette méthode peut également être utilisée pour déterminer d'autres quantités, comme la chaleur spécifique d'un métal inconnu.

### Exemple 3.5.4 – Identifier un métal en mesurant une chaleur spécifique

Un morceau de métal de 59,7 g qui avait été submergé dans de l'eau bouillante a été rapidement transféré dans 60,0 ml d'eau initialement à 22,0 °C. La température finale est de 28,5

°C. Utilisez ces données pour déterminer la chaleur spécifique du métal. Utilisez ce résultat pour identifier le métal.

### Solution

En supposant un transfert de chaleur parfait, la *chaleur dégagée par le métal* = *-chaleur absorbée par l'eau*, ou :

$$q_{\text{métal}} = -q_{\text{eau}}$$

Sous une forme élargie, c'est :

$$c_{\text{métal}} \times m_{\text{métal}} \times (T_{f,\text{métal}} - T_{i,\text{métal}}) = -c_{\text{eau}} \times m_{\text{eau}} \times (T_{f,\text{eau}} - T_{i,\text{eau}})$$

Notant que depuis que le métal a été submergé dans de l'eau bouillante, sa température initiale était de 100,0°C ; et que pour l'eau, 60,0 ml = 60,0 g ; nous l'avons fait :

$$(c_{\text{métal}})(59,7 \text{ g})(28,5 \text{ }^\circ\text{C} - 100 \text{ }^\circ\text{C}) = - (4,18 \text{ J/g }^\circ\text{C})(60,0 \text{ g})(28,5 \text{ }^\circ\text{C} - 22,0 \text{ }^\circ\text{C})$$

En comparant ces valeurs avec celles du tableau (tableau 3.5.1) des chaleurs spécifiques des substances courantes, notre chaleur spécifique expérimentale est la plus proche de la valeur pour le cuivre (0,39 J/g °C), de sorte que nous identifions le métal comme étant probablement du cuivre.

### Vérifiez votre apprentissage 3.5.5 – Identifier un métal en mesurant une chaleur spécifique

Un morceau de 92,9 g d'un métal argent/gris est chauffé à 178,0 °C, puis rapidement transféré dans 75,0 ml d'eau, initialement à 24,0 °C. Au bout de 5 minutes, le métal et l'eau ont atteint la même température : 29,7°C. Déterminez la chaleur spécifique et l'identité du métal. (Remarque : vous devriez constater que la chaleur spécifique est proche de celle de deux métaux différents. Expliquez comment vous pouvez déterminer avec certitude l'identité du métal).

### Réponse

$$c_{\text{métal}} = 0,13 \text{ J/g }^\circ\text{C}$$

Cette chaleur spécifique est proche de celle de l'or ou du plomb. Il serait difficile de déterminer quel métal il s'agit en se basant uniquement sur les valeurs numériques. Cependant, l'observation que le métal est argent/gris en plus de la valeur de la chaleur spécifique indique que le métal est du plomb.

Lorsque nous utilisons la calorimétrie pour déterminer la chaleur impliquée dans une réaction chimique, les mêmes principes dont nous avons parlé s'appliquent. La quantité de chaleur absorbée par le calorimètre est souvent suffisamment faible pour que nous puissions la négliger (mais pas pour des mesures très précises, comme nous le verrons plus loin), et le calorimètre minimise l'échange d'énergie avec l'environnement extérieur. Comme l'énergie n'est ni créée ni détruite lors d'une réaction chimique, il n'y a pas de changement global d'énergie pendant la réaction. La chaleur produite ou consommée dans la réaction (le "système"),  $q_{\text{réaction}}$ , plus la chaleur absorbée ou perdue par la solution (l'"environnement"),  $q_{\text{solution}}$ , doivent s'additionner pour donner zéro :

$$q_{\text{réaction}} + q_{\text{solution}} = 0$$



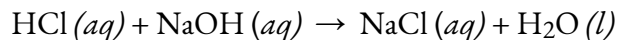
Cela signifie que la quantité de chaleur produite ou consommée dans la réaction est égale à la quantité de chaleur absorbée ou perdue par la solution :

$$Q_{\text{réaction}} = - Q_{\text{solution}}$$

Ce concept est au cœur de tous les problèmes et calculs de calorimétrie. Si la quantité de chaleur absorbée par un calorimètre est trop importante pour être négligée ou si nous voulons des résultats plus précis, nous devons alors prendre en compte la chaleur absorbée à la fois par la solution et par le calorimètre.

### Exemple 3.5.5 – Chaleur produite par une réaction exothermique

Lorsque 50,0 ml de HCl (aq) 1,00 M et 50,0 ml de NaOH (aq) 1,00 M, tous deux à 22,0°C, sont ajoutés à un calorimètre à tasse de café, la température du mélange atteint un maximum de 28,9°C. Quelle est la quantité approximative de chaleur produite par cette réaction ?



#### Solution

Pour visualiser ce qui se passe, imaginez que vous puissiez combiner les deux solutions si rapidement qu'aucune réaction ne se produise pendant qu'elles se mélangent ; puis après le mélange, la réaction se produit. Au moment du mélange, vous avez 100,0 ml d'un mélange de HCl et de NaOH à 22,0°C, et ce sera donc cette solution entière de 100,0 ml qui absorbera la chaleur dégagée par la réaction. Le HCl et le NaOH réagissent alors jusqu'à ce que la température de la solution atteigne 28,9°C.

La chaleur dégagée par la réaction est égale à celle absorbée par la solution. Par conséquent, la chaleur dégagée par la réaction est égale à celle absorbée par la solution :

$$Q_{\text{réaction}} = - Q_{\text{solution}}$$

(Il est important de se rappeler que cette relation ne tient que si le calorimètre n'absorbe aucune chaleur de la réaction, et qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le calorimètre et l'environnement extérieur).

Ensuite, nous savons que la chaleur absorbée par la solution dépend de sa chaleur spécifique, de sa masse et du changement de température :

$$q_{\text{solution}} = (c \times m \times \Delta T)_{\text{solution}}$$

Pour procéder à ce calcul, nous devons faire quelques hypothèses ou approximations plus raisonnables. Comme la solution est aqueuse, nous pouvons procéder comme s'il s'agissait d'eau en termes de valeurs de chaleur spécifique et de masse. La densité de l'eau est d'environ 1,0 g/mL, donc 100,0 ml ont une masse d'environ  $1,0 \times 10^2$  g (deux chiffres significatifs). La chaleur spécifique de l'eau est d'environ 4,184 J/g °C, nous utilisons donc cette valeur pour la chaleur spécifique de la solution. En substituant ces valeurs, on obtient :

$$q_{\text{solution}} = (4,184 \text{ J/g}^\circ \text{C})(1,0 \times 10^2 \text{ g})(28,9^\circ \text{C} - 22,0^\circ \text{C}) = 2,9 \times 10^3 \text{ J}$$

Enfin, puisque nous essayons de trouver la chaleur de la réaction, nous l'avons fait :

$$Q_{\text{réaction}} = - q_{\text{solution}} = - 2,9 \times 10^3 \text{ J}$$

Le signe négatif indique que la réaction est exothermique. Elle produit 2,9 kJ de chaleur.

### Vérifiez votre apprentissage 3.5.6 – Chaleur produite par une réaction exothermique

Lorsque 100 ml de  $\text{NaCl}(aq)$  0,200 M et 100 ml de  $\text{AgNO}_3(aq)$  0,200 M, tous deux à  $21,9^\circ\text{C}$ , sont mélangés dans un calorimètre à tasse à café, la température augmente à  $23,5^\circ\text{C}$  au fur et à mesure que de l'AgCl solide se forme. Quelle est la quantité de chaleur produite par cette réaction de précipitation ? Quelles hypothèses avez-vous faites pour déterminer votre valeur ?

#### Réponse

$1,34 \times 10^3 \text{ J}$  ; supposons qu'aucune chaleur n'est absorbée par le calorimètre, qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le calorimètre et son environnement, et que la chaleur et la masse spécifiques de la solution sont les mêmes que pour l'eau

Comme nous l'avons vu dans l'exemple précédent, nous avons supposé que la capacité thermique spécifique du mélange de solution de  $\text{HCl}(aq)$  et de  $\text{NaOH}(aq)$  était égale à celle de l'eau. Par conséquent, dans les problèmes de calorimétrie (sauf mention contraire), vous pouvez fixer la valeur de  $c$  pour les solutions à  $4,184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$  si l'hypothèse est raisonnable (par exemple, les réactifs utilisés sont tous des solutions aqueuses).

### Exemple 3.5.6 – Flux de chaleur dans une banquise instantanée

Lorsque le nitrate d'ammonium solide se dissout dans l'eau, la solution devient froide. C'est la base d'un "instant ice pack" (figure 3.5.6). Lorsque 3,21 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solide se dissout dans 50,0 g d'eau à  $24,9^\circ\text{C}$  dans un calorimètre, la température descend à  $20,3^\circ\text{C}$ .

Calculer la valeur de  $q$  pour cette réaction et expliquer la signification de son signe arithmétique. Indiquez les hypothèses que vous avez faites.



**Figure 3.5.6.** Une poche froide instantanée se compose d'un sac contenant du nitrate

d'ammonium solide et d'un second sac d'eau. Lorsque le sac d'eau est brisé, la poche devient froide car la dissolution du nitrate d'ammonium est un processus endothermique qui retire l'énergie thermique de l'eau. La poche froide élimine alors l'énergie thermique de votre corps.

### Solution

Nous supposons que le calorimètre empêche le transfert de chaleur entre la solution et son environnement externe (y compris le calorimètre lui-même), auquel cas :

$$q_{\text{rxn}} = -q_{\text{soln}}$$

avec "rxn" et "soln" utilisés comme abréviations pour "réaction" et "solution", respectivement.

*Note* : Nous disons ici que c'est la *solution* qui perd de la chaleur, et non le solvant. Dans vos calculs, lorsque vous considérez la valeur de la masse,  $m$ , vous devez utiliser la masse de la *solution*, et non le solvant ! Lorsque la réaction commence, la quantité de sel est déjà dissoute et ajoutée à la quantité d'eau présente, donc la solution est présente et sera celle qui émet de la chaleur. Selon la loi de conservation de la masse, la masse totale de la solution *doit* être la somme des masses pour le sel et l'eau, c'est donc cette masse totale de solution qui perd de la chaleur.

En supposant également que la chaleur spécifique de la solution est la même que celle de l'eau, nous avons :

$$\begin{aligned} q_{\text{rxn}} &= -q_{\text{soln}} = -(c \times m \times \Delta T)_{\text{soln}} \\ &= -[(4,184 \text{ J/g} \cdot \text{C}) \times (53,2 \text{ g}) \times (20,3 \text{ C} - 24,9 \text{ C})] \\ &= -[(4,184 \text{ J/g} \cdot \text{C}) \times (53,2 \text{ g}) \times (-4,6 \text{ C})] \\ &+ 1,0 \times 10^3 \text{ J} = +1,0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Le signe positif pour  $q$  indique que la dissolution est un processus endothermique.

### Vérifiez votre apprentissage 3.5.7 – Flux de chaleur dans une banquise instantanée

Lorsqu'un échantillon de 3,00 g de KCl a été ajouté à  $3,00 \times 10^2$  g d'eau dans un calorimètre à tasse de café, la température a diminué de 1,05 °C. Quelle est la quantité de chaleur impliquée dans la dissolution du KCl ? Quelles hypothèses avez-vous faites ?

### Réponse

1,33 kJ ; supposons que le calorimètre empêche le transfert de chaleur entre la solution et son environnement externe (y compris le calorimètre lui-même) et que la chaleur spécifique de la solution est la même que celle de l'eau

### Au cas où vous seriez intéressé... La thermochimie des chauffe-mains

Lorsque vous travaillez ou jouez à l'extérieur par une journée froide, vous pouvez utiliser un chauffe-main pour vous réchauffer les mains (figure 3.5.7). Un chauffe-main réutilisable courant contient une solution sursaturée de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (acétate de sodium) et un disque métallique. En pliant le disque, on crée des sites de nucléation autour desquels le  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  métastable se cristallise rapidement.

Le processus  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(aq) \rightarrow \text{Le NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(s)$  est exothermique, et la chaleur produite par ce processus est absorbée par vos mains, ce qui les réchauffe (au moins pendant un certain temps). Si le chauffe-main est réchauffé, le  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  se redissout et peut être réutilisé.



**Figure 3.5.7.** Les chauffe-mains chimiques produisent une chaleur qui réchauffe la main par temps froid. Dans celui-ci, vous pouvez voir le disque métallique qui déclenche la réaction de précipitation exothermique. (crédit : modification du travail par Science Buddies TV/YouTube)

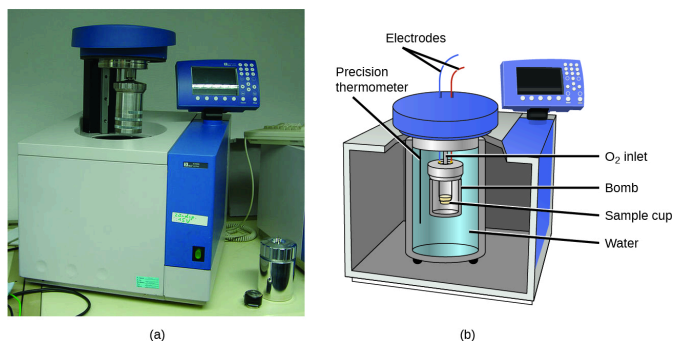
Un autre chauffe-main courant produit de la chaleur lorsqu'il est ouvert, exposant le fer et l'eau du chauffe-main à l'oxygène de l'air. Une version simplifiée de cette réaction exothermique est  $2 \text{Fe}(s) + 3/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ . Le sel contenu dans le chauffe-main catalyse la réaction, de sorte qu'il produit de la chaleur plus rapidement ; la cellulose, la vermiculite et le charbon actif aident à répartir la chaleur de manière uniforme. D'autres types de chauffe-mains utilisent un fluide plus léger (un catalyseur au platine aide le fluide plus léger à s'oxyder de manière exothermique), du charbon (le charbon s'oxyde dans un cas particulier), ou des unités électriques qui produisent de la chaleur en faisant passer un courant électrique d'une batterie à travers des fils résistifs.

Ce montre la réaction précipitation qui se produit lorsque le disque d'un chauffe-main chimique est fléchi.

### Calorimétrie de la bombe (ou du volume constant)

Les calorimètres pour tasses de café décrits précédemment sont conçus pour fonctionner à une pression (atmosphérique) constante et sont pratiques pour mesurer le flux thermique accompagnant les processus qui se produisent en solution. Un autre type de calorimètre qui fonctionne à volume constant, le **calorimètre à bombe**, est utilisé pour mesurer l'énergie produite par des réactions très exothermiques qui produisent de grandes quantités de chaleur et de produits gazeux, comme les réactions de combustion. Ce type de calorimètre est constitué d'un solide conteneur en acier (la "bombe") qui contient les réactifs et est lui-même immergé dans l'eau (figure 3.5.8). L'échantillon est placé dans la bombe, qui est ensuite remplie d'oxygène à haute pression. Une petite étincelle électrique est utilisée pour enflammer l'échantillon. L'énergie produite par la réaction est absorbée par la bombe en acier et l'eau environnante. L'augmentation de la température est mesurée et, avec la capacité thermique connue du calorimètre, est utilisée pour calculer l'énergie produite par la réaction. Les calorimètres à bombe doivent être calibrés pour déterminer la capacité thermique du calorimètre et garantir des résultats précis. Le calibrage est effectué à l'aide d'une réaction dont le  $q$  est connu, comme une quantité mesurée d'acide benzoïque enflammée par une étincelle provenant d'un fil fusible en nickel qui est pesée avant et après la réaction. Le changement de température produit par la réaction connue est utilisé pour

déterminer la capacité thermique du calorimètre. L'étalonnage est généralement effectué à chaque fois avant que le calorimètre ne soit utilisé pour recueillir des données de recherche.



**Figure 3.5.8.** (a) Un calorimètre à bombe est utilisé pour mesurer la chaleur produite par des réactions impliquant des réactifs ou des produits gazeux, comme la combustion. (b) Les réactifs sont contenus dans la “bombe” étanche aux gaz, qui est submergée dans l’eau et entourée de matériaux isolants. (crédit: modification du travail par “Harbor1”/Wikimedia commons)

### Calorimétrie à bombe – Vidéo

Voir ce lien pour en savoir plus sur la façon dont un calorimètre à bombe est préparé pour l'action.

### Exemple 3.5.7 – Calorimétrie à bombe

Lorsque 3,12 g de glucose,  $C_6H_{12}O_6$ , sont brûlés dans un calorimètre à bombe, la température du calorimètre passe de  $23,8^\circ C$  à  $35,6^\circ C$ . Le calorimètre contient 775 g d’eau, et la bombe elle-même a une capacité calorifique de  $893 J/^\circ C$ .

(a) Quelle quantité de chaleur a été produite par la combustion de l’échantillon de glucose ?

(b) La décomposition métabolique du glucose est assez similaire à sa combustion – elle nécessite de l’oxygène ( $O_2$ ) pour son oxydation, sauf que l’énergie récoltée du glucose est principalement utilisée pour effectuer des processus cellulaires. En supposant que la même quantité d’énergie provenant de la partie (a) soit exploitée en consommant le même échantillon de glucose et en le métabolisant, à quelle quantité de calories nutritionnelles (Cal) cela correspondrait-il ?

#### Solution

(a) La combustion produit de la chaleur qui est principalement absorbée par l’eau et la bombe. (Les quantités de chaleur absorbées par les produits de réaction et l’excès d’oxygène n’ayant pas réagi sont relativement faibles et leur traitement dépasse le cadre de ce texte. Nous les négligerons dans nos calculs).

La chaleur produite par la réaction est absorbée par l'eau et la bombe :

$$\begin{aligned}
 q_{\text{rxn}} &= -(q_{\text{eau}} + q_{\text{bombe}}) = - \{ [m_{\text{eau}} \times c_{\text{eau}} \times (T_f - T_i)] + [C_{\text{cal}} \times (T_f - T_i)] \} \\
 &= - [(4,184 \text{ J/g} \cdot \text{C}) \times (775 \text{ g}) \times (35,6 \text{ C} - 23,8 \text{ C}) + 893 \text{ J/C} \times (35,6 \text{ C} - \\
 &23,8 \text{ C})] \\
 &= - (38300 \text{ J} + 10500 \text{ J}) \\
 &= - 48800 \text{ J} = - 48,8 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

Cette réaction a libéré 48,7 kJ de chaleur lorsque 3,12 g de glucose ont été brûlés.

(b) L'énergie produite, exprimée en kilojoules, peut facilement être exprimée en calories et en outre en Calories en effectuant une conversion d'unité :

$$\text{Calories} = 48.7 \text{ kJ} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \times \frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}} \times \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}} \times \frac{1 \text{ Cal}}{1 \text{ kcal}} = 11.6 \text{ Calories}$$

Ainsi, une personne consommant 3,12 g de glucose obtiendrait environ 11,6 calories.

### Vérifiez votre apprentissage 3.5.8 – Calorimétrie à bombe

Lorsque 0,963 g de benzène,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , est brûlé dans un calorimètre à bombe, la température du calorimètre augmente de  $8,39^\circ\text{C}$ . La bombe a une capacité calorifique de  $784 \text{ J}/^\circ\text{C}$  et est immergée dans 925 ml d'eau. Quelle quantité de chaleur a été produite par la combustion de l'échantillon de glucose ?

#### Réponse

39,0 kJ



**Laboratoire CHM1311 | Expérience n°2 : Enthalpie de diverses réactions**

**Objet**

En utilisant vos connaissances en calorimétrie dans le contexte de la thermochimie, le but de cette expérience est d'accomplir la tâche suivante : concevoir un récipient à boissons qui peut être activé pour refroidir  $100 \text{ cm}^3$  d'eau potable de  $5^\circ\text{C}$  en moins de 5 minutes.

Vous avez le choix entre utiliser du chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ou du nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) comme l'un de vos principaux produits chimiques pour le processus de refroidissement.

**Principes**

Calorimétrie

Enthalpie des différentes réactions

La loi de Hess

Extrapolation graphique

**Précautions de sécurité**

Portez un équipement de protection individuelle (EPI) approprié à tout moment dans le cadre du laboratoire – cela inclut votre blouse de laboratoire et vos lunettes de protection.

Veillez à consulter la fiche de données de sécurité pour le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et le  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  afin d'obtenir des informations pertinentes sur la santé et la sécurité, les premiers soins, la manipulation et l'élimination des déchets.

Lorsque vous planifiez votre intervention, assurez-vous toujours que toutes les étapes sont sûres et suivez les directives de sécurité du laboratoire. Votre assistant technique vérifiera votre procédure avant que vous ne réalisiez votre expérience.

**Éléments à prendre en considération**

Assurez-vous de faire l'exercice de préparation à l'expérience – cela vous permettra de mieux comprendre votre tâche et vous facilitera grandement la planification de votre procédure. Certaines des questions vous permettent d'acquérir des informations dont vous aurez besoin pour l'expérience, comme l'enthalpie de la solution pour le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et le  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Dans votre rapport, veillez à expliquer votre choix de produit chimique ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  ou  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) en fonction de divers facteurs tels que le coût, l'enthalpie de la solution, la solubilité dans l'eau et les informations pertinentes en matière de santé et de sécurité pour passer l'inspection de Santé et Sécurité Canada.

Vous devrez fournir des informations complètes sur le processus de refroidissement, les quantités théoriques (*Indice :  $q = mc\Delta T$* ) et expérimentales de produits chimiques utilisés et les délais nécessaires pour atteindre le changement de température de  $-5^\circ\text{C}$ .

**Référence**

Venkateswaran, R. Chimie générale – Manuel de laboratoire – CHM 1301/1311.

**Questions****★ Questions**

1. Une bouteille d'eau de 500 ml à température ambiante et une bouteille d'eau de 2 litres à la même température ont été placées dans un réfrigérateur. Après 30 minutes, la bouteille de 500 ml d'eau avait refroidi à la température du réfrigérateur. Une heure plus tard, les 2 litres d'eau avaient refroidi à la même température. Lorsqu'on leur a demandé quel échantillon d'eau avait perdu le plus de chaleur, quatre élèves ont donné les réponses suivantes,



- a. Les deux bouteilles ont perdu la même quantité de chaleur parce qu'elles ont commencé à la même température et se sont terminées à la même température.
- b. La bouteille d'eau de 2 litres a perdu plus de chaleur parce qu'il y avait plus d'eau.
- c. La bouteille d'eau de 500 ml a perdu plus de chaleur car elle a refroidi plus rapidement.
- d. Il n'est pas possible de le dire car nous ne connaissons pas la température initiale et la température finale de l'eau.

Indiquez laquelle de ces réponses est correcte et décrivez l'erreur dans chacune des autres réponses.

2. La quantité de chaleur mesurée dans une réaction exothermique serait-elle plus importante, moins importante ou resterait-elle la même si nous utilisons un calorimètre moins isolant qu'un calorimètre à tasse de café ? Expliquez votre réponse.

3. La quantité de chaleur absorbée par la dissolution dans l'exemple 6. (flux de chaleur dans une banquise instantanée) semblerait plus importante, moindre ou resterait la même si l'expérimentateur utilisait un calorimètre moins isolant qu'un calorimètre à tasse de café ? Expliquez votre réponse.

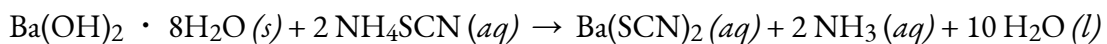
### ★★ Questions

4. Combien de millilitres d'eau (volume) à 23 °C avec une densité de 1,00 g/mL doivent être mélangés à 180 ml de café à 95 °C pour que la combinaison obtenue ait une température de 60 °C ? Supposons que le café et l'eau ont la même densité et la même chaleur spécifique.

5. Dans quelle mesure la température d'une tasse (180 g) de café à 95 °C sera-t-elle réduite lorsqu'une cuillère en argent de 45 g (chaleur spécifique de 0,24 J/g °C) à 25 °C est placée dans le café et que les deux atteignent la même température ? Supposons que le café ait la même densité et la même chaleur spécifique que l'eau.

6. Lorsque 50,0 g de NaCl (aq) 0,200 M à 24,1 °C sont ajoutés à 100,0 g d'AgNO<sub>3</sub> (aq) 0,100 M à 24,1 °C dans un calorimètre, la température augmente à 25,2 °C au fur et à mesure de la formation d'AgCl (s). En supposant que la chaleur spécifique de la solution et des produits est de 4,20 J/g °C, calculer la quantité approximative de chaleur en joules produite.

7. L'ajout de 3,15 g de Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O à une solution de 1,52 g de NH<sub>4</sub>SCN dans 100 g d'eau dans un calorimètre a fait chuter la température de 3,1 °C. En supposant que la chaleur spécifique de la solution et des produits est de 4,20 J/g °C, calculer la quantité approximative de chaleur absorbée par la réaction (en kilojoules), qui peut être représentée par l'équation suivante :



8. Lorsque 1,0 g de fructose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (s), un sucre que l'on trouve couramment dans les fruits, est brûlé dans de l'oxygène dans un calorimètre à bombe, la température du calorimètre augmente de 1,58 °C. Si la capacité calorifique du calorimètre et de son contenu est de 9,90 kJ/°C, quel est le *q* de cette combustion (en kilojoules) ?

9. Lorsqu'un échantillon de 0,740 g de trinitrotoluène (TNT), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, est brûlé dans un calorimètre à bombe, la température passe de 23,4 °C à 26,9 °C. La capacité calorifique du calorimètre

est de  $534 \text{ J/}^\circ\text{C}$ , et il contient 675 ml d'eau. Quelle quantité de chaleur a été produite par la combustion de l'échantillon de TNT (en kilojoules) ?

10. La quantité de graisse recommandée pour une personne ayant un régime alimentaire quotidien de 2000 calories est de 65 g. Quel pourcentage des calories de ce régime serait fourni par cette quantité de graisse si le nombre moyen de calories pour la graisse est de  $9,1 \text{ calories/g}$  ?

11. Une cuillère à café de saccharose (sucre commun) contient 16 Calories (16 kcal). Quelle est la masse d'une cuillère à café de saccharose (en grammes) si le nombre moyen de Calories pour les glucides est de  $4,1 \text{ Calories/g}$  ?

12. Une pinte de crème glacée de qualité supérieure peut contenir 1100 Calories. Quelle masse de graisse, en grammes et en livres, doit être produite dans le corps pour stocker  $1,1 \times 10^3$  Calories supplémentaires si le nombre moyen de Calories pour la graisse est de  $9,1 \text{ Calories/g}$  ?

13. Quelle est la source d'énergie la moins chère en kilojoules par dollar : une boîte de céréales pour petit déjeuner qui pèse 32 onces et coûte 4,23 dollars, ou un litre d'isooctane (densité,  $0,6919 \text{ g/mL}$ ) qui coûte 0,45 dollar ? Comparez la valeur nutritionnelle de la céréale avec la chaleur produite par la combustion de l'isooctane dans des conditions normales. Une portion de 1,0 once de céréales fournit 130 calories.

### Réponses

1. L'étudiant 2 est correct. L'erreur dans la réponse du premier élève est d'avoir ignoré la masse d'eau. Pour le troisième élève, la réponse s'oppose à la question posée. Il a dû déclarer que la bouteille de 2 litres mettait plus de temps à atteindre la température du réfrigérateur et qu'elle perdait donc plus de chaleur. L'erreur dans la réponse du quatrième étudiant consiste à ignorer que le changement de température des deux bouteilles d'eau est le même et que les températures initiale et finale ne sont pas nécessaires.
2. Plus faible ; dans un isolant plus pauvre, une plus grande partie de la chaleur produite par la réaction s'échappera, ce qui semblerait être une valeur plus faible pour  $q$ .
3. Plus grande, puisque la prise en compte de la capacité thermique du calorimètre compensera l'énergie thermique transférée à la solution par le calorimètre ; cette approche inclut le calorimètre lui-même, ainsi que la solution, comme "environnement" :  $q_{\text{rxn}} = -(q_{\text{solution}} + q_{\text{calorimètre}})$  ; puisque la  $q_{\text{solution}}$  et le  $q_{\text{calorimètre}}$  sont tous deux négatifs, l'inclusion de ce dernier terme ( $q_{\text{rxn}}$ ) donnera une valeur plus grande pour la chaleur de la dissolution
4. 170,27 ml
5. La température du café va baisser d'un degré.
6. 693 J
7. 1,4 kJ
8. 15,64 kJ
9. 11,7 kJ
10. 30%

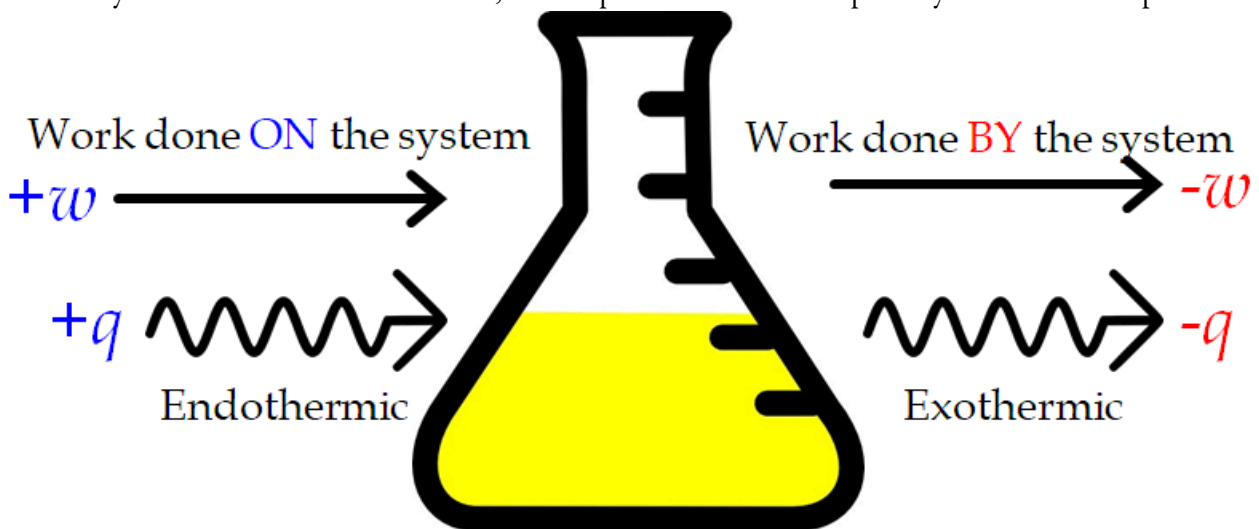
11. 3.90 g
12. 120,87 g, 0,055 lbs
13. En achetant un dollar d'isooctane, vous obtiendrez  $7,349 \times 10^4$  kJ. Un dollar de céréales ne fournirait que 4,12 kJ d'énergie. Par conséquent, avec un dollar, il est préférable d'investir dans l'isooctane pour obtenir plus d'énergie.

## 3.3 – PREMIÈRE LOI DE LA THERMODYNAMIQUE

La relation entre l'énergie interne, la chaleur et le travail peut être représentée par l'équation :

$$\Delta U = q + w$$

Il s'agit d'une version de la **première loi de la thermodynamique** qui stipule que "l'énergie n'est ni créée ni détruite, mais seulement transférée", et elle montre que l'énergie interne d'un système change par le flux de chaleur entrant ou sortant du système ( $q$  positif est le flux de chaleur entrant ;  $q$  négatif est le flux de chaleur sortant) ou que des travaux sont effectués sur ou par le système. Le travail,  $w$ , est positif s'il est effectué sur le système et négatif s'il est effectué par le système. Dans le cas du travail  $PV$ , nous pouvons considérer le travail effectué sur le système comme une contraction, tandis que le travail effectué par le système est une expansion.



**Figure 3.3.1.** Signes des conventions pour la chaleur et le travail. Les travaux effectués sur le système ou la chaleur absorbée par le système sont positifs. Le travail effectué par le système ou la chaleur produite par le système sont négatifs. Cela peut se produire dans **n'importe quelle** combinaison.

Comme nous l'avons vu au point 3.1, l'énergie dans l'univers est constante/fixe. Nous pouvons établir un lien avec l'énergie interne en disant que, si l'énergie peut être transférée entre le système et l'environnement, la variation de l'énergie interne de l'univers est égale à zéro.

$$\Delta U_{\text{univers}} = \Delta U_{\text{système}} + \Delta U_{\text{environs}} = 0$$

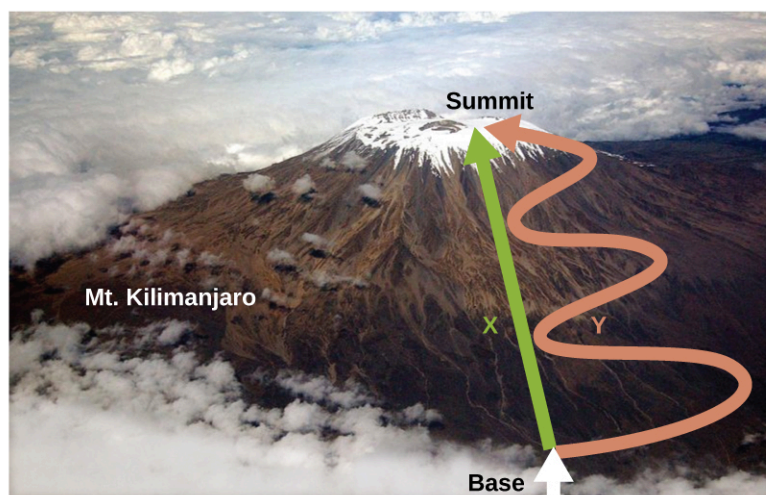
Il existe de nombreuses formes de travail comme le travail électrique et mécanique, mais dans ce cours, le type de travail concerné est appelé **travail d'expansion** (ou travail pression-volume). Le travail d'expansion se produit lorsqu'un système repousse l'environnement contre une pression de retenue, ou lorsque l'environnement comprime le système. Un exemple de ce type de travail se produit lors du fonctionnement d'un moteur à combustion interne. La réaction de l'essence et de l'oxygène est exothermique. Une partie

de cette énergie est dégagée sous forme de chaleur, et une autre partie agit en poussant le piston dans le cylindre. Les substances impliquées dans la réaction sont le système, et le moteur et le reste de l'univers sont l'environnement. Le système perd de l'énergie en chauffant et en travaillant sur l'environnement, et son énergie interne diminue. Nous verrons comment déterminer la quantité de travail impliquée dans un changement chimique ou physique dans le chapitre sur la thermodynamique.

Cette vue d'un moteur à combustion interne illustre la conversion de l'énergie produite par la réaction de combustion exothermique d'un carburant tel que l'essence en énergie de mouvement. Pour en savoir plus sur la première loi de la thermodynamique, regardez cette vidéo.

### Fonctions d'États

Comme nous l'avons vu, la relation entre l'énergie interne, la chaleur et le travail peut être représentée comme suit :  $\Delta U = q + w$ . L'énergie interne est un type de quantité connu sous le nom de **fonction d'état**, alors que la chaleur et le travail ne sont pas des fonctions d'état (généralement appelées **fonctions de chemin**). La valeur d'une fonction d'état dépend uniquement de l'état dans lequel se trouve un système, et non de la manière dont cet état est atteint. Si une quantité n'est pas une fonction d'état, alors sa valeur dépend *de la manière dont l'état est atteint*. Un exemple de fonction d'état est l'altitude ou l'élévation. Si vous vous trouvez au sommet du Kilimandjaro, vous êtes à une altitude de 5895 m, peu importe que vous y ayez fait de la randonnée ou du parachutisme. La distance que vous avez parcourue pour atteindre le sommet du Kilimandjaro n'est cependant pas une fonction d'état. Vous pouvez monter au sommet par une route directe ou par un chemin plus détourné et plus sinueux (figure 3.3.2.). Les distances parcourues seraient différentes (la distance n'est pas une fonction d'état) mais l'altitude atteinte serait la même (l'altitude est une fonction d'état).



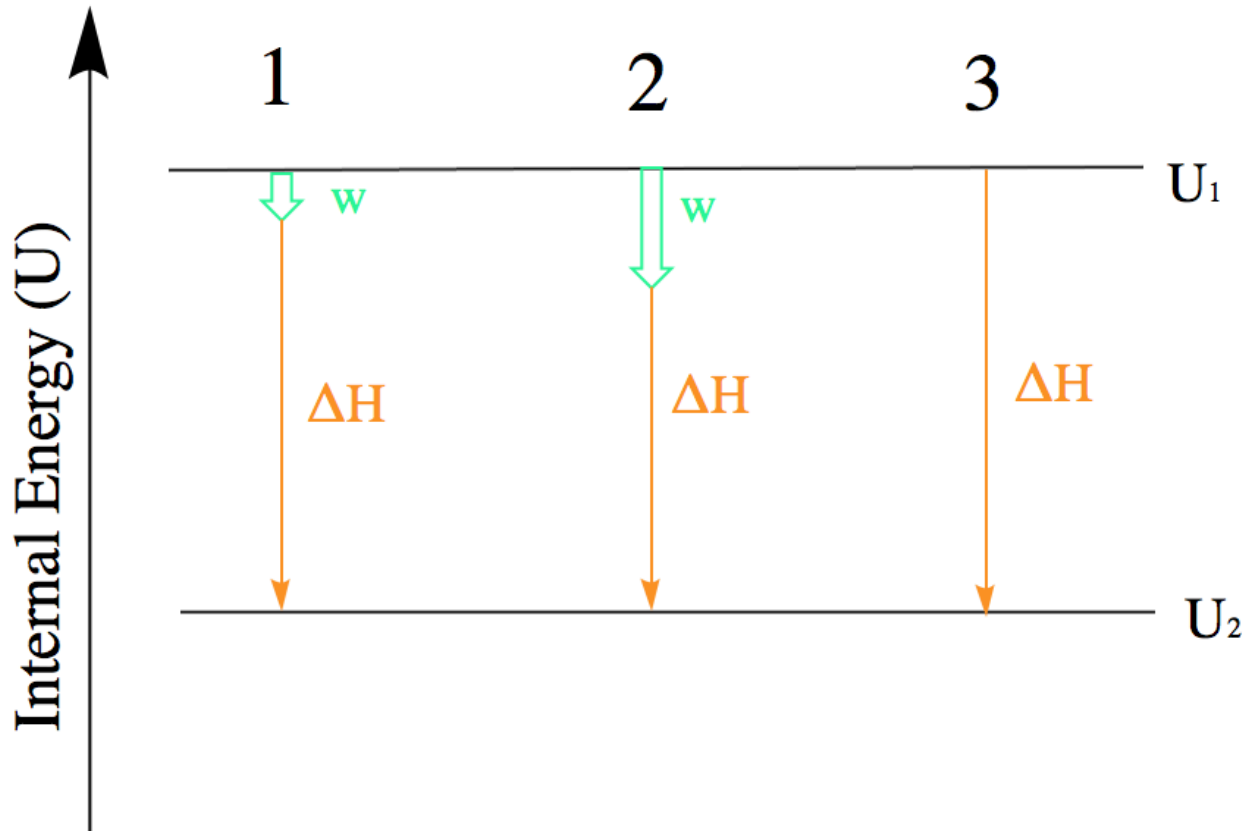
**Figure 3.3.2.** Les chemins X et Y représentent deux itinéraires différents vers le sommet du Mt Kilimanjaro. Tous deux ont le même changement d'altitude (l'altitude ou l'élévation sur une montagne est une fonction d'état ; elle ne dépend pas du chemin), mais ils ont des distances parcourues très différentes (la distance parcourue n'est pas une fonction d'état ; elle dépend du chemin). (crédit : modification de l'ouvrage de Paul Shaffner)

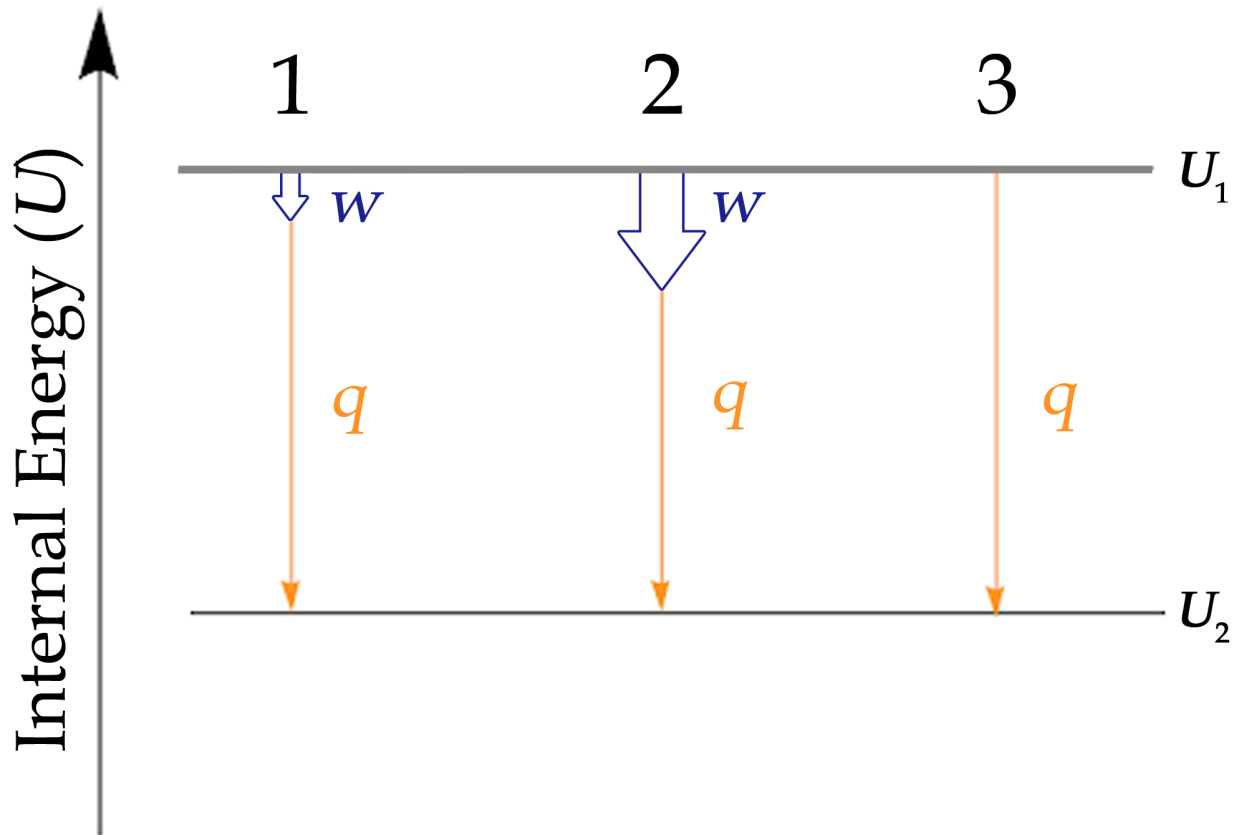
En ce qui concerne l'énergie, le travail et la chaleur sont tous deux des fonctions de chemin, mais

l'énergie interne ne l'est pas. Cela signifie que le chemin emprunté pour atteindre les résultats est important lors du calcul de  $w$  ou  $q$ , mais ne doit pas être pris en compte lors de la résolution pour  $\Delta U$ .

### Diagrammes énergétiques

Lorsque l'on travaille avec des systèmes impliquant à la fois chaleur et travail, il est souvent utile de visualiser la transition entre l'état énergétique initial et l'état énergétique final à l'aide d'un diagramme (figure 3.3.3.).



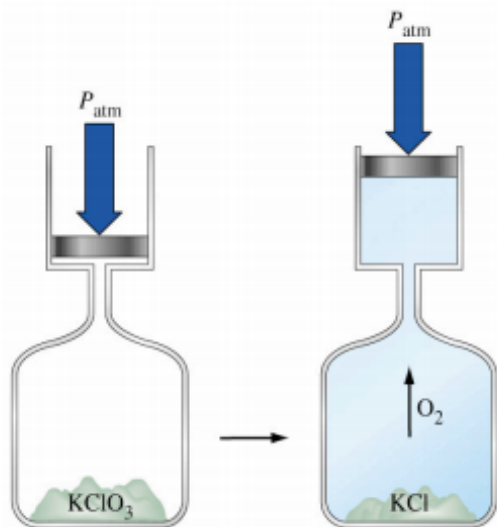


**Figure 3.3.3.** L'énergie interne de trois processus dont le système perd de l'énergie. 1 : Représentation de la variation de l'énergie interne essentiellement égale au transfert de chaleur. Mathématiquement :  $\Delta U \approx q$ . 2 : Représentation de la variation de l'énergie interne lorsque le travail est effectué et que la chaleur est perdue. Mathématiquement :  $\Delta U = q + w$ . 3 : Représentation de la variation de l'énergie interne lorsqu'aucun travail n'est effectué mais que de la chaleur est perdue. Mathématiquement :  $\Delta U = q$

Bien que la figure 3.3.3. ne montre que les processus pour lesquels un système perd de l'énergie, cette tactique doit être utilisée chaque fois que possible et peut être modifiée pour les cas où le travail et la chaleur présentent des signes différents. La loi de Hess traitera davantage de ce point.

### Questions

#### ★ Questions



1. On laisse un échantillon d'un gaz idéal se dilater d'un volume initial de 0,200 L à un volume final de 3,50 L contre une pression extérieure constante de 0,995 atm. Dans le même temps, 117 J de chaleur sont transférés de l'environnement au gaz. Quelle est la variation totale de l'énergie interne ( $\Delta U$ ) du gaz en joules ?

2. Lorsque le chlorate de potassium se décompose, il produit de l'oxygène gazeux. Du point de vue du système (ce qui est la convention),  $w$  est :

- A. Positif
- B. Négatif
- C. Zéro

3. Quel est le travail lorsqu'un gaz se contracte de 3,45 L à 0,97 L sous une pression extérieure de 0,985 atm ?

### ★★ Questions

4. Le volume d'un gaz passe de 264 ml à 971 ml à température constante. Calculer la quantité de travail effectuée par le gaz (en joules) s'il se dilate (a) contre un vide et (b) contre une pression constante de 4,00 atm.

5. Pour les réactions suivantes, indiquez si le travail va augmenter, diminuer ou rester constant. *Conseil* : n'oubliez pas que le travail est basé sur la  $PV$  – comment le volume change-t-il dans chaque réaction ?

- a.  $2 \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow 2 \text{H}_2 (g) + \text{O}_2 (g)$
- b.  $\text{NO}_2 (g) + \text{O}_3 (g) \rightarrow \text{NO}_3 (g) + \text{O}_2 (g)$
- c.  $\text{CH}_4 (g) + 2 \text{O}_2 (g) \rightarrow \text{CO}_2 (g) + 2 \text{H}_2\text{O} (l)$

### Réponses

- 1. -216 J
- 2. B
- 3. 248 J
- 4. (a) 0 J, aucun travail n'est effectué ; (b) -287 J
- 5. (a)  $w$  augmente parce que les moles de gaz augmentent, ce qui augmenterait le volume de gaz. (b) il n'y a



pas de changement parce que les deux côtés de la réaction ont le même nombre de moles de gaz. (c) diminue en raison des quantités différentes de gaz des deux côtés de la réaction, le côté réactif ayant un plus grand nombre de moles de gaz.

## 3.6 – LOI DE HESS

---

Une façon de signaler la chaleur absorbée ou libérée serait de compiler un ensemble massif de tableaux de référence qui énumèrent les changements d'enthalpie pour toutes les réactions chimiques possibles, ce qui demanderait un effort incroyable. Heureusement, la loi de Hess, dont nous parlerons dans ce chapitre, nous permet de calculer la variation d'enthalpie pour pratiquement toutes les réactions chimiques imaginables en utilisant un ensemble relativement restreint de données tabulées, comme celles qui suivent :

Enthalpie de la combustion ( $\Delta H_{\text{comb}}$ ) : Changement d'enthalpie qui se produit lors d'une réaction de combustion. Les changements d'enthalpie ont été mesurés pour la combustion de pratiquement toutes les substances qui brûlent dans l'oxygène ; ces valeurs sont généralement rapportées comme l'enthalpie de combustion par mole de substance.

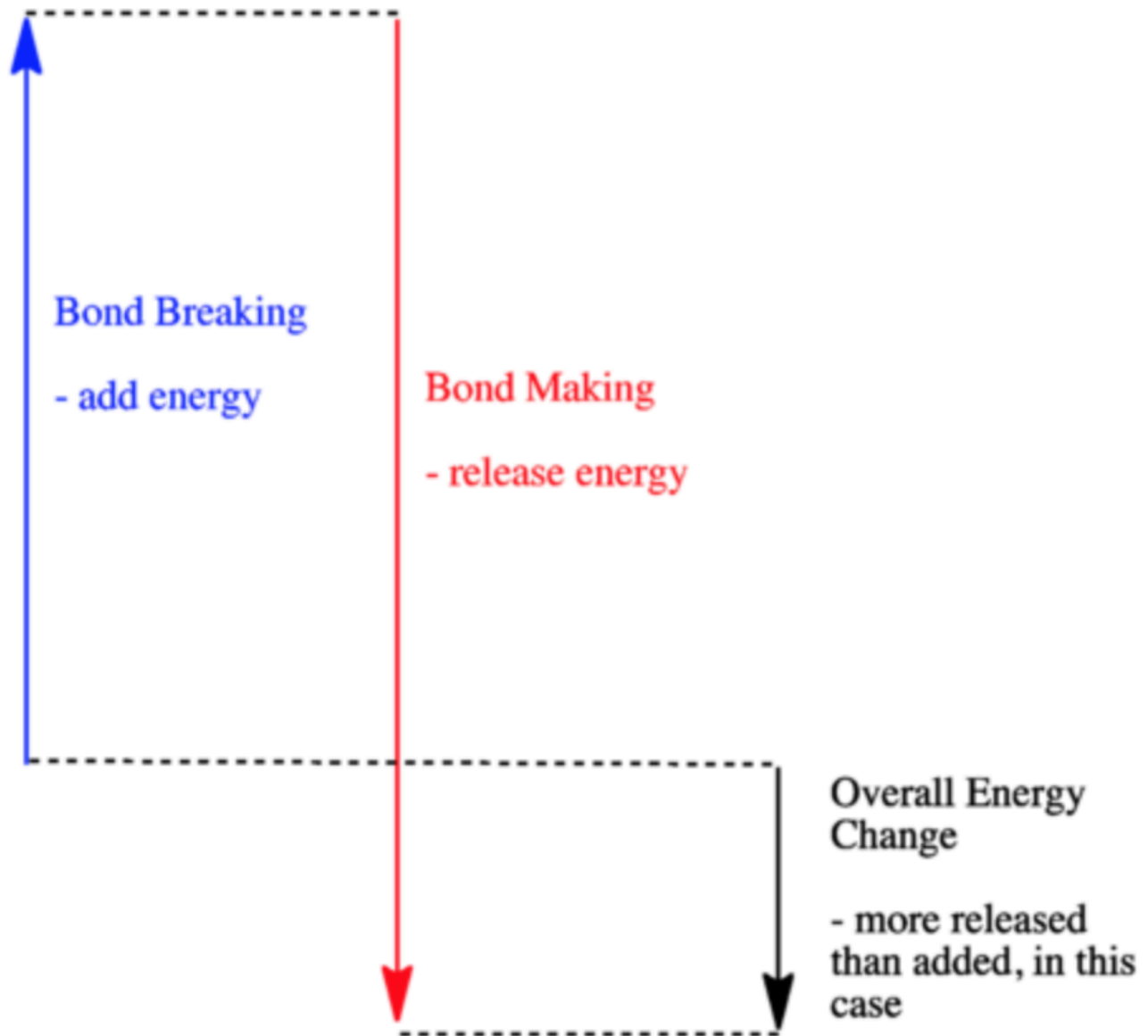
Enthalpie de la formation ( $\Delta H_f$ ) : Changement d'enthalpie dû à la formation d'une molécule à partir de ses éléments à l'état naturel dans des conditions standard (c'est-à-dire l'état dans lequel ils sont le plus stables à 25 C et 1 bar). Comme elles sont basées sur leurs éléments, l'enthalpie de formation pour les éléments à l'état naturel est toujours égale à zéro.

Enthalpie de la fusion ( $\Delta H_{\text{fus}}$ ) : Changement d'enthalpie qui accompagne la fusion (fusion) d'une mole d'une substance ; ces valeurs ont été mesurées pour presque tous les éléments et pour la plupart des composés simples.

Enthalpie de la vaporisation ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) : Changement d'enthalpie qui accompagne la vaporisation de 1 mole d'une substance. Le changement d'enthalpie qui accompagne la vaporisation d'une mole d'une substance ; ces valeurs ont également été mesurées pour presque tous les éléments et pour la plupart des composés volatils.

Enthalpie de la solution ( $\Delta H_{\text{soln}}$ ) : Changement d'enthalpie qui se produit lorsqu'une quantité déterminée de soluté se dissout dans une quantité donnée de solvant. L'enthalpie change lorsqu'une quantité spécifiée de soluté se dissout dans une quantité donnée de solvant.

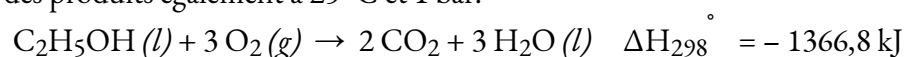
Le changement d'enthalpie peut être visualisé à l'aide du diagramme énergétique suivant. Le changement d'énergie représente le changement d'enthalpie après qu'une réaction chimique ait eu lieu.



**Figure 3.6.1.** Diagramme de l'énergie de liaison montrant la variation d'énergie d'une réaction exothermique. (Chem Libre, de : [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Thermodynamics/Fundamentals\\_of\\_Thermodynamics/Enthalpy\\_Changes\\_in\\_Reactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Fundamentals_of_Thermodynamics/Enthalpy_Changes_in_Reactions), Creative Commons)

### Enthalpie de la combustion

L'**enthalpie standard de combustion** ( $\Delta H^\circ$ ) est le changement d'enthalpie lorsque 1 mole d'une substance brûle (se combine vigoureusement avec l'oxygène) dans des conditions d'état standard ; elle est parfois appelée "chaleur de combustion". Par exemple, l'enthalpie de combustion de l'éthanol, -1366,8 kJ/mole, est la quantité de chaleur produite lorsqu'une mole d'éthanol subit une combustion complète à 25 °C et 1 bar de pression, donnant des produits également à 25 °C et 1 bar.



Il convient de noter qu'historiquement, l'unité de pression standard était 1 atmosphère (101,325 kPa), mais que l'UICPA l'a remplacée en 1982 par 1 bar (100 kPa). Sachez que ces deux valeurs sont encore couramment utilisées comme pression standard.

Les enthalpies de combustion de nombreuses substances ont été mesurées ; quelques-unes d'entre elles sont énumérées dans le tableau 3.6.1. De nombreuses substances facilement disponibles ayant de grandes enthalpies de combustion sont utilisées comme combustibles, notamment l'hydrogène, le carbone (comme le charbon ou le charbon de bois), et les **hydrocarbures** (composés contenant uniquement de l'hydrogène et du carbone), comme le méthane, le propane, et les principaux composants de l'essence.

**Tableau 3.6.1** Enthalpies molaires standard de la combustion

<b>Enthalpies molaires de combustion standard</b>		
<b>Substance</b>	<b>Réaction à la combustion</b>	<b>Enthalpie de la combustion, <math>\Delta H^\circ C</math> (kJ à 25°C)</b>
carbone	$C (s) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$	-393.5
hydrogène	$H_2 (g) + 1/2 O_2 (g) \rightarrow H_2O (l)$	-285.8
magnésium	$Mg (s) + 1/2 O_2 (g) \rightarrow MgO (s)$	-601.6
soufre	$S (s) + O_2 (g) \rightarrow SO_2 (g)$	-296.8
monoxyde de carbone	$CO (g) + 1/2 O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$	-283.0
méthane	$CH_4 (g) + 2 O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g) + 2 H_2O (l)$	-890.8
acétylène	$C_2H_2 (g) + 5/2 O_2 (g) \rightarrow 2 CO_2 (g) + H_2O (l)$	-1301.1
éthanol	$C_2H_5OH (l) + 3 O_2 (g) \rightarrow 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (l)$	-1366.8
méthanol	$CH_3OH (l) + 3/2 O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g) + 2 H_2O (l)$	-726.1
isooctane	$C_8H_{18} (l) + 25/2 O_2 (g) \rightarrow 8 CO_2 (g) + 9 H_2O (l)$	-5461

### Exemple 3.6.1 – Utilisation de l'enthalpie de la combustion

Comme l'illustre la figure 3.6.2, la combustion de l'essence est un processus hautement exothermique. Déterminons la quantité approximative de chaleur produite par la combustion de 1,00 L d'essence, en supposant que l'enthalpie de combustion de l'essence est la même que celle de l'isooctane, un composant commun de l'essence. La densité de l'isooctane est de 0,692 g/mL.



**Figure 3.6.2.** La combustion de l'essence est très exothermique. (crédit : modification du travail par “AlexEagle“/Flickr)

#### Solution

En partant d'une quantité connue (1,00 L d'isooctane), nous pouvons effectuer des conversions entre unités jusqu'à ce que nous arrivions à la quantité de chaleur ou d'énergie souhaitée. L'enthalpie de combustion de l'isooctane fournit l'une des conversions nécessaires. Le tableau ci-dessus donne cette valeur comme -5460 kJ pour une mole d'isooctane ( $C_8H_{18}$ ).

L'utilisation de ces données,

$$1.00 \text{ L } C_8H_{18} \times \frac{1000 \text{ mL } C_8H_{18}}{1 \text{ L } C_8H_{18}} \times \frac{0.692 \text{ g } C_8H_{18}}{1 \text{ mL } C_8H_{18}} \times \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114 \text{ g } C_8H_{18}} \times \frac{-5460 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} = -3.31 \times 10^4 \text{ kJ}$$

La combustion de 1,00 L d'isooctane produit 33 100 kJ de chaleur. (Cette quantité d'énergie est suffisante pour faire fondre 99,2 kg de glace).

Note : Si vous faites ce calcul étape par étape, vous trouverez :

$$\begin{aligned} 1.00 \text{ L } C_8H_{18} \times \frac{1000 \text{ mL } C_8H_{18}}{1 \text{ L } C_8H_{18}} &= 1.00 \times 10^3 \text{ mL } C_8H_{18} \\ 1.00 \times 10^3 \text{ mL } C_8H_{18} \times \frac{0.692 \text{ g } C_8H_{18}}{1 \text{ mL } C_8H_{18}} &= 692 \text{ g } C_8H_{18} \\ 692 \text{ g } C_8H_{18} \times \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114 \text{ g } C_8H_{18}} &= 6.07 \text{ mol } C_8H_{18} \\ 692 \text{ g } C_8H_{18} \times \frac{-5460 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} &= -3.31 \times 10^4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**Vérifiez votre apprentissage 3.6.1 – Utilisation de l'enthalpie de la combustion**

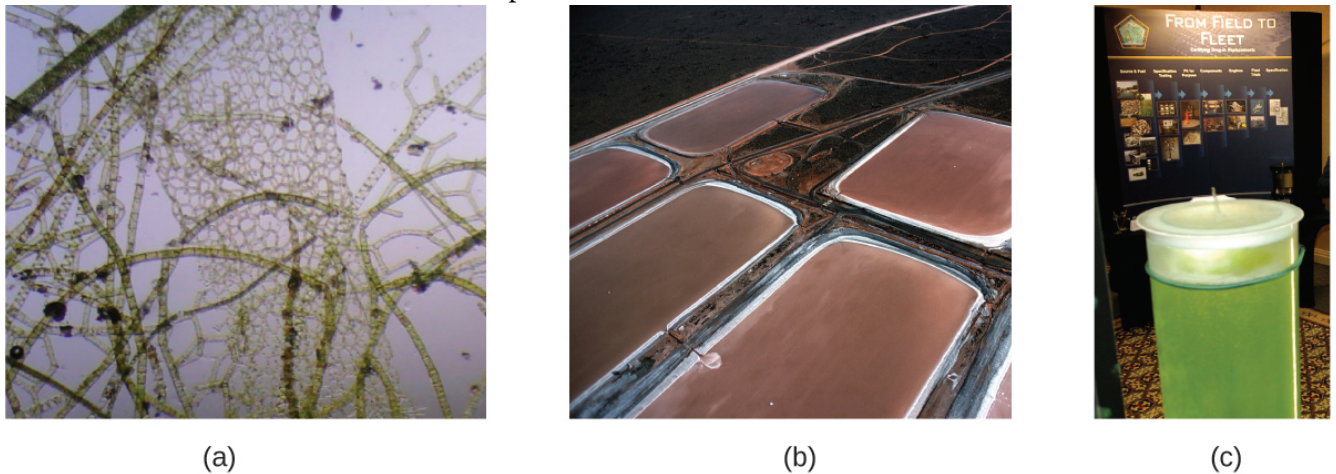
Quelle est la quantité de chaleur produite par la combustion de 125 g d'acétylène ?

**Réponse**

$$6,25 \times 10^3 \text{ kJ}$$

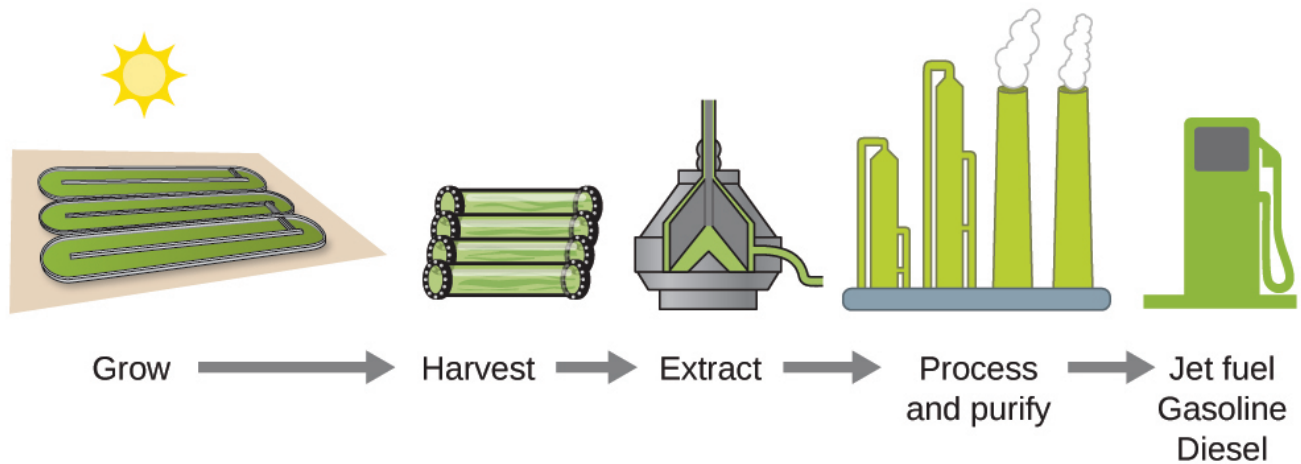
### Nouvelles technologies énergétiques à base d'algues (biocarburants)

Les réserves de combustibles fossiles diminuant et leur extraction devenant plus coûteuse, la recherche de sources de combustibles de remplacement pour l'avenir est en cours. Parmi les biocarburants les plus prometteurs figurent ceux qui sont dérivés des algues (figure 3.6.3.). Les espèces d'algues utilisées sont non toxiques, biodégradables et comptent parmi les organismes à croissance la plus rapide au monde. Environ 50 % du poids des algues est constitué d'huile, qui peut être facilement convertie en carburant comme le biodiesel. Les algues peuvent produire 26 000 gallons de biocarburant par hectare, soit beaucoup plus d'énergie par acre que les autres cultures. Certaines souches d'algues peuvent se développer dans une eau saumâtre qui n'est pas utilisable pour d'autres cultures. Les algues peuvent produire du biodiesel, du biogazoline, de l'éthanol, du butanol, du méthane et même du carburant pour avions.



**Figure 3.6.3.** (a) Les petits organismes d'algues peuvent être (b) cultivés en grandes quantités et éventuellement (c) transformés en un carburant utile tel que le biodiesel. (Crédit (a): modification des travaux de Micah Sittig ; crédit (b) : modification des travaux de Robert Kerton ; crédit (c) : modification des travaux de John F. Williams)

Selon le ministère américain de l'énergie, seuls 39 000 kilomètres carrés (environ 0,4 % de la masse terrestre des États-Unis ou moins de 1/7 de la zone utilisée pour la culture du maïs) peuvent produire suffisamment de carburant à base d'algues pour remplacer tout le carburant à base de pétrole utilisé aux États-Unis. Le coût des carburants à base d'algues est de plus en plus compétitif – par exemple, l'armée de l'air américaine produit du carburant pour avion à partir d'algues pour un coût total inférieur à 5 dollars américains le gallon. Le procédé utilisé pour produire du carburant à base d'algues est le suivant : cultiver les algues (qui utilisent la lumière du soleil comme source d'énergie et le  $\text{CO}_2$  comme matière première) ; récolter les algues ; extraire les composés du carburant (ou les composés précurseurs) ; traiter si nécessaire (par exemple, effectuer une réaction de transestérification pour fabriquer du biodiesel) ; purifier et distribuer (figure 3.6.3.).



**Figure 3.6.4.** Les algues convertissent la lumière du soleil et le dioxyde de carbone en pétrole qui est récolté, extrait, purifié et transformé en une variété de carburants renouvelables.

Cliquez [ici](#) pour en savoir plus sur le processus de création de biocarburant à base d'algues.

### Enthalpie standard de la formation

**Enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^\circ$**  est un changement d'enthalpie pour une réaction dans laquelle exactement une mole d'une substance pure est formée à partir d'éléments libres dans leurs états les plus stables dans des conditions standard. Ces valeurs sont particulièrement utiles pour calculer ou prévoir les changements d'enthalpie pour les réactions chimiques qui sont peu pratiques ou dangereuses à réaliser, ou pour les processus pour lesquels il est difficile de faire des mesures. Si nous disposons de valeurs pour les enthalpies standard de formation appropriées, nous pouvons déterminer le changement d'enthalpie pour toute réaction, ce que nous allons pratiquer ici dans cette section.

L'enthalpie standard de formation du  $\text{CO}_2(g)$  est de  $-393,5 \text{ kJ/mol}$ . C'est le changement d'enthalpie pour la réaction exothermique :



en commençant par les réactifs à une pression de 1 bar et  $25^\circ\text{C}$  (avec le carbone présent sous forme de graphite, la forme de carbone la plus stable dans ces conditions) et en terminant par une mole de  $\text{CO}_2$ , également à 1 bar et  $25^\circ\text{C}$ . Pour le dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2(g)$ ,  $\Delta H_f^\circ$  est de  $33,2 \text{ kJ/mol}$ . C'est le changement d'enthalpie pour la réaction :



Une équation de réaction avec  $1/2$  mole de  $\text{N}_2$  et 1 mole de  $\text{O}_2$  est correcte dans ce cas car l'enthalpie standard de formation se réfère toujours à 1 mole de produit,  $\text{NO}_2(g)$ .

Vous trouverez un tableau des enthalpies standard de formation de nombreuses substances courantes à l'annexe G. Ces valeurs indiquent que les réactions de formation vont de très exothermiques (telles que  $-2984 \text{ kJ/mole}$  pour la formation de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ), à fortement endothermiques (telles que  $+226,7 \text{ kJ/mole}$  pour la formation d'acétylène,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Par définition, l'enthalpie standard de formation d'un élément sous sa forme la plus stable est égale à zéro dans des conditions standard, qui est de 1 bar pour les gaz et de 1 M pour les

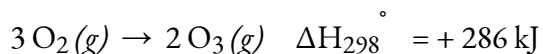
solutions. Les formes de référence utilisées pour la plupart des éléments sont simplement l'élément lui-même (par exemple l'argent :  $\text{Ag}(s)$ ), mais certaines sont plus inhabituelles. Ces exceptions sont résumées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 3.6.2** Formulaires de référence des éléments inhabituels

<b>Formulaires de référence des éléments</b>	
<b>Élément</b>	<b>Formulaire de référence</b>
hydrogène	$\text{H}_2(g)$
azote	$\text{N}_2(g)$
oxygen	$\text{O}_2(g)$
fluor	$\text{F}_2(g)$
chlore	$\text{Cl}_2(g)$
brome	$\text{Br}_2(l)$
iode	$\text{I}_2(s)$
carbone	$\text{C}(\textit{graphite}, s)$
phosphore	$\text{P}(\textit{blanc}, s)$
soufre	$\text{S}_8(s)$

**Exemple 3.6.2 – Évaluation d'une enthalpie de formation**

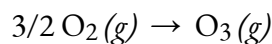
L'ozone,  $\text{O}_3(g)$ , se forme à partir de l'oxygène,  $\text{O}_2(g)$ , par un processus endothermique. Le rayonnement ultraviolet est la source d'énergie qui déclenche cette réaction dans la haute atmosphère. En supposant que les réactifs et les produits de la réaction sont dans leur état standard, déterminez l'enthalpie standard de formation,  $\Delta_{\text{HF}}^\circ$  de l'ozone à partir des informations suivantes :





**Solution**

$\Delta H_f^\circ$  est le changement d'enthalpie pour la formation d'une mole d'une substance à son état standard à partir des éléments à leur état standard. Ainsi,  $\Delta H_f^\circ$  pour  $O_3(g)$  est le changement d'enthalpie pour la réaction :



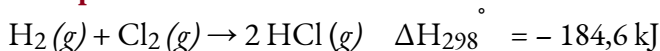
Pour la formation de 2 mol de  $O_3(g)$ ,  $\Delta H^\circ_{298} = + 286 \text{ kJ}$ . Ce rapport,  $\left(\frac{286 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } O_3}\right)$ , la valeur de l'enthalpie de formation de l' $O_3(g)$  peut être utilisée comme un facteur de conversion pour trouver la chaleur produite lorsque 1 mole d' $O_3(g)$  est formée, ce qui est l'enthalpie de formation de l' $O_3(g)$  :

$$\Delta H^\circ \text{ for 1 mole of } O_3(g) = 1 \text{ mol } O_3 \times \frac{286 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } O_3} = 143 \text{ kJ}$$

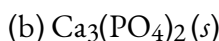
Par conséquent,  $\Delta H_f^\circ [O_3(g)] = + 143 \text{ kJ/mol}$ .

**Vérifiez votre apprentissage 3.6.2 – Évaluation d'une enthalpie de formation**

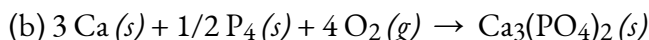
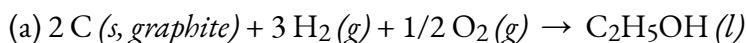
L'hydrogène gazeux,  $H_2$ , réagit de manière explosive avec le chlore gazeux,  $Cl_2$ , pour former du chlorure d'hydrogène,  $HCl(g)$ . Quel est le changement d'enthalpie pour la réaction d'une mole de  $H_2(g)$  avec une mole de  $Cl_2(g)$  si les réactifs et les produits se trouvent dans des conditions d'état standard ? L'enthalpie standard de formation de  $HCl(g)$  est de  $-92,3 \text{ kJ/mol}$ .

**Réponse****Exemple 3.6.3 – Rédaction d'équations de réaction pour  $\Delta H_f^\circ$** 

Écrivez les équations de la réaction de la chaleur de formation pour :

**Solution**

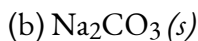
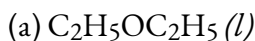
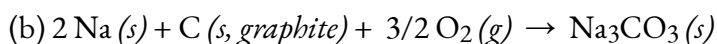
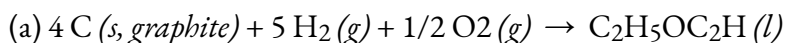
Si l'on se souvient que les équations de réaction de  $\Delta H_f^\circ$  servent à former 1 mole du composé à partir de ses éléments constitutifs dans des conditions standard, nous avons :



Note : L'état standard du carbone est le graphite, et le phosphore existe sous forme de  $P_4$ .

**Vérifiez votre apprentissage 3.6.3 – Rédaction d'équations de réaction pour  $\Delta H_f^\circ$** 

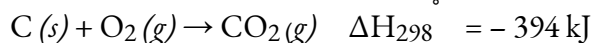
Écrivez les équations de la réaction de la chaleur de formation pour :

**Réponse**

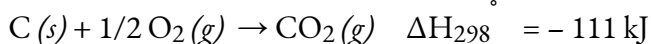
### La loi de Hess

Il y a deux façons de déterminer la quantité de chaleur impliquée dans un changement chimique : la mesurer expérimentalement ou la calculer à partir d'autres changements d'enthalpie déterminés expérimentalement. Certaines réactions sont difficiles, voire impossibles, à étudier et à mesurer de manière précise par voie expérimentale. Et même lorsqu'une réaction n'est pas difficile à réaliser ou à mesurer, il est pratique de pouvoir déterminer la chaleur impliquée dans une réaction sans avoir à réaliser une expérience.

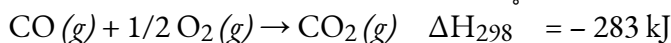
Ce type de calcul implique généralement l'utilisation de **la loi de Hess**, qui stipule *Si un processus peut être écrit comme la somme de plusieurs processus par étapes, le changement d'enthalpie du processus total est égal à la somme des changements d'enthalpie des différentes étapes*. La loi de Hess est valable parce que l'enthalpie est une fonction d'état : Les changements d'enthalpie dépendent uniquement de l'endroit où un processus chimique commence et se termine, mais pas du chemin qu'il prend du début à la fin. Par exemple, on peut penser que la réaction du carbone avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone se produit soit directement, soit par un processus en deux étapes. Le processus direct est écrit :



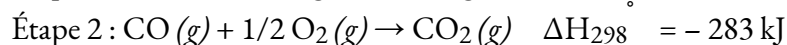
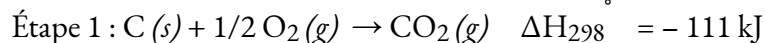
Dans ce processus en deux étapes, il y a d'abord formation de monoxyde de carbone :



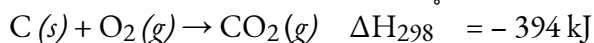
Ensuite, le monoxyde de carbone réagit encore pour former du dioxyde de carbone :



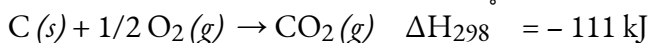
L'équation décrivant la réaction globale est la somme de ces deux changements chimiques :



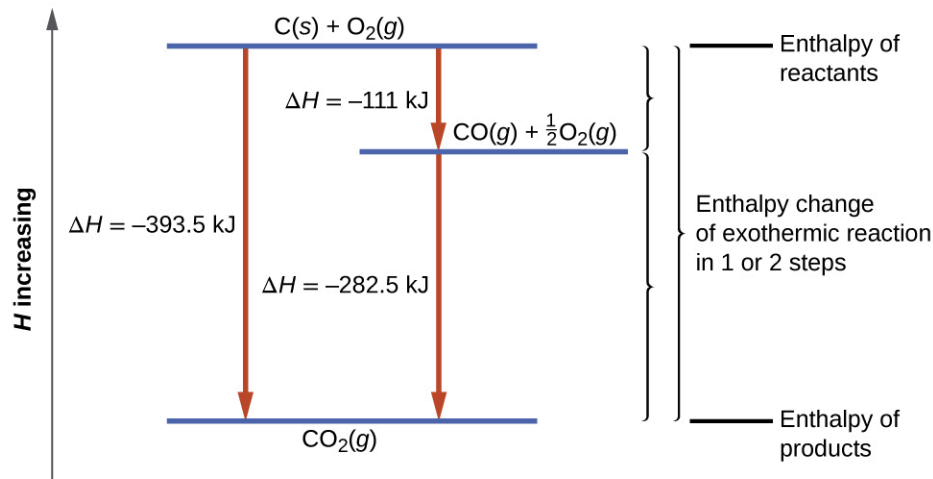
Étant donné que le CO produit à l'étape 1 est consommé à l'étape 2, la variation nette est :



Selon la loi de Hess, le changement d'enthalpie de la réaction sera égal à la somme des changements d'enthalpie des étapes. Nous pouvons appliquer les données des enthalpies expérimentales de combustion du tableau 3.6.1 pour trouver le changement d'enthalpie de l'ensemble de la réaction à partir de ses deux étapes :



Le résultat est présenté dans la figure 3.6.5. Nous voyons que  $\Delta H$  de la réaction globale est la même qu'elle se produise en une ou deux étapes (c'est-à-dire qu'il s'agit d'une fonction d'état). Ce résultat ( $\Delta H$  global de la réaction = somme des valeurs de  $\Delta H$  pour les "étapes" de la réaction globale) est vrai en général pour les processus chimiques et physiques.



**Figure 3.6.5.** La formation de  $\text{CO}_2(g)$  à partir de ses éléments peut être considérée comme se déroulant en deux étapes, qui s'additionnent pour former la réaction globale, telle que décrite par la loi de Hess. Les lignes bleues horizontales représentent les enthalpies. Pour un processus exothermique, les produits sont à une enthalpie inférieure à celle des réactifs.

Avant de poursuivre notre pratique en utilisant la loi de Hess, rappelons deux caractéristiques importantes de  $\Delta H$ .

$\Delta H$  est directement proportionnel aux quantités de réactifs ou de produits. Par exemple, le changement d'enthalpie pour la réaction formant 1 mole de  $\text{NO}_2(g)$  est de  $+33,2 \text{ kJ}$  :



Lorsque 2 moles de  $\text{NO}_2$  (deux fois plus) sont formées, le  $\Delta H$  sera deux fois plus grand :

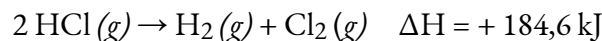


En général, si nous multiplions ou divisons une équation par un nombre, alors la variation d'enthalpie doit également être multipliée ou divisée par le même nombre.

$\Delta H$  pour une réaction dans un sens est égal en magnitude et de signe opposé à  $\Delta H$  pour la réaction dans le sens inverse. Par exemple, étant donné que

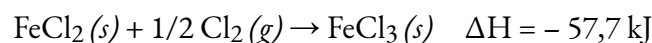
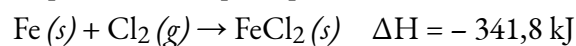


Ensuite, pour la réaction "inverse", le changement d'enthalpie est également "inversé" :



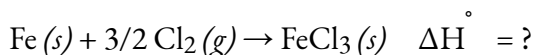
#### Exemple 3.6.4 – Calcul par étapes de $\Delta H_f^\circ$ en utilisant la loi de Hess

Déterminer l'enthalpie de formation,  $\Delta H_f^\circ$ , du  $\text{FeCl}_3(s)$  à partir des changements d'enthalpie du processus en deux étapes suivantes qui se produit dans des conditions d'état standard :

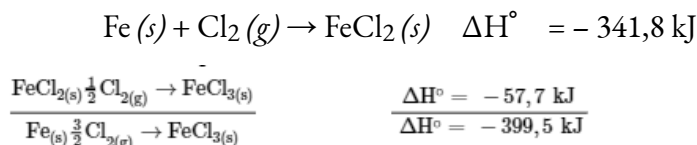


#### Solution

Nous essayons de trouver l'enthalpie standard de formation de  $\text{FeCl}_3(s)$ , qui est égale à  $\Delta H^\circ$  pour la réaction :



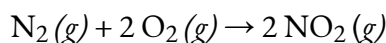
En examinant les réactions, nous constatons que la réaction pour laquelle nous voulons trouver  $\Delta H^\circ$  est la somme des deux réactions dont les valeurs de  $\Delta H$  sont connues, nous devons donc additionner leurs enthalpies :



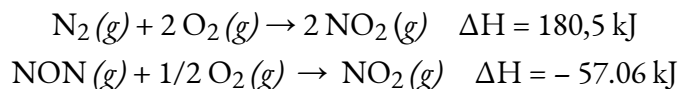
L'enthalpie de formation,  $\Delta H_f^\circ$ , de  $\text{FeCl}_3(s)$  est de  $-399,5 \text{ kJ/mol}$ .

### Vérifiez votre apprentissage 3.6.4 – Calcul par étapes de $\Delta H_f^\circ$ en utilisant la loi de Hess

Calculer  $\Delta H$  pour le processus :



à partir des informations suivantes :



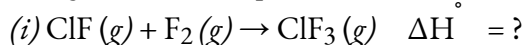
### Réponse

66,4 kJ

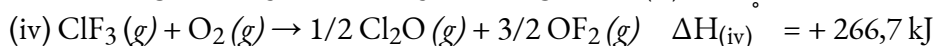
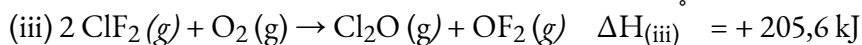
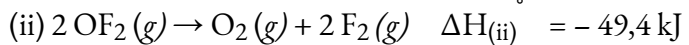
Voici un exemple moins simple qui illustre le processus de réflexion nécessaire à la résolution de nombreux problèmes de la loi de Hess. Il montre comment on peut trouver de nombreuses enthalpies standard de formation (et d'autres valeurs de  $\Delta H$ ) si elles sont difficiles à déterminer expérimentalement.

### Exemple 3.6.5 – Un problème plus difficile avec la loi de Hess

Le monofluorure de chlore peut réagir avec le fluor pour former du trifluorure de chlore :

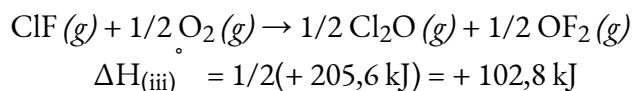


Utilisez les réactions ici pour déterminer le  $\Delta H^\circ$  pour la réaction (i) :

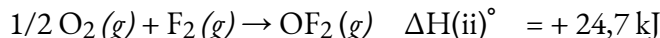


### Solution

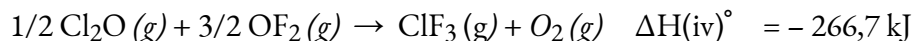
Notre objectif est de manipuler et de combiner les réactions (ii), (iii) et (iv) de manière à ce qu'elles s'additionnent pour former la réaction (i). En allant de gauche à droite dans (i), nous voyons d'abord que le  $\text{ClF}(g)$  est nécessaire comme réactif. Cela peut être obtenu en multipliant la réaction (iii) par  $1/2$  ce qui signifie que la variation de  $\Delta H^\circ$  est également multipliée par  $1/2$ :



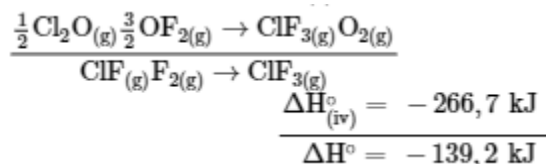
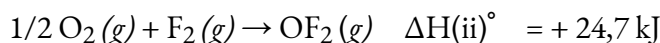
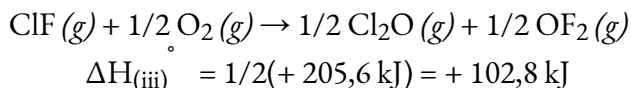
Ensuite, nous voyons que le  $F_2$  est également nécessaire en tant que réactif. Pour cela, il faut inverser et réduire de moitié la réaction (ii), ce qui signifie que le  $\Delta H^\circ$  change de signe et est réduit de moitié :



Pour obtenir la  $ClF_3$  en tant que produit, inverser (iv), en changeant le signe de  $\Delta H^\circ$  :



Vérifiez maintenant que ces réactions s'additionnent pour donner la réaction que nous souhaitons :

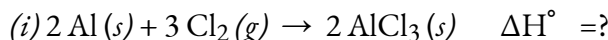


Réactifs  $1/2 O_2$  et  $1/2 O_2$  annuler produit  $O_2$  ; produit  $1/2 Cl_2O$  annule le réactif  $1/2 Cl_2O$  ; et réactif  $3/2 OF_2$  est annulé par les produits  $1/2 OF_2$  et  $OF_2$ . Il ne reste donc que les réactifs  $ClF (g)$  et  $F_2 (g)$  et le produit  $ClF_3 (g)$ , qui sont ce que nous voulons. Puisque la somme de ces trois réactions modifiées donne la réaction qui nous intéresse, la somme des trois valeurs modifiées de  $\Delta H^\circ$  donnera le  $\Delta H^\circ$  souhaité :

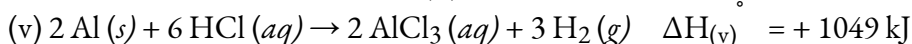
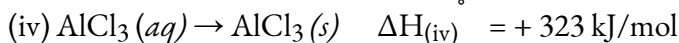
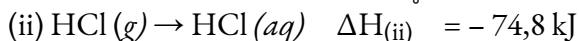
$$\Delta H^\circ = (+ 102,8 \text{ kJ}) + (24,7 \text{ kJ}) + (- 266,7 \text{ kJ}) = - 139,2 \text{ kJ}$$

### Vérifiez votre apprentissage 3.6.6 – Un problème plus difficile avec la loi de Hess

Le chlorure d'aluminium peut être formé à partir de ses éléments :



Utilisez les réactions ici pour déterminer le  $\Delta H^\circ$  pour la réaction (i) :



#### Réponse

-1407 kJ

Nous pouvons également utiliser la loi de Hess pour déterminer le changement d'enthalpie

de toute réaction si les enthalpies correspondantes de formation des réactifs et des produits sont disponibles. Les réactions par étapes que nous considérons sont (i) des décompositions des réactifs en leurs éléments constitutifs (pour lesquels les changements d'enthalpie sont proportionnels au négatif des enthalpies de formation des réactifs), suivies par (ii) des recombinaisons des éléments pour donner les produits (avec des changements d'enthalpie proportionnels aux enthalpies de formation des produits). Le changement d'enthalpie standard de la réaction globale est donc égal à (ii) la somme des enthalpies de formation standard de tous les produits plus (i) la somme des négatifs des enthalpies de formation standard des réactifs. Cette formule est généralement légèrement réorganisée pour s'écrire comme suit,  $\Sigma$  représentant "la somme de" et  $n$  représentant les coefficients stoechiométriques :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Sigma n \times \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \Sigma n \times \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

L'exemple suivant montre en détail pourquoi cette équation est valable, et comment l'utiliser pour calculer le changement d'enthalpie pour une réaction d'intérêt.

### Exemple 3.6.7 – Utiliser la loi de Hess

Quel est le changement d'enthalpie standard pour la réaction :



#### Solution :

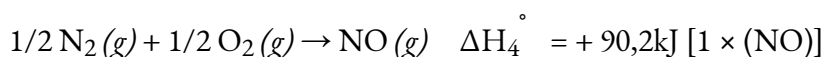
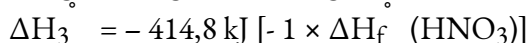
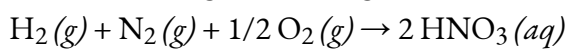
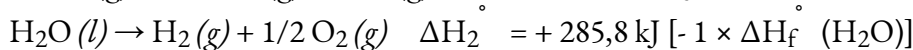
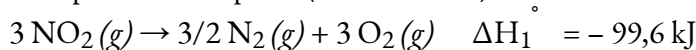
Utilisez la forme spéciale de la loi de Hess donnée précédemment :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{réaction}} &= \Sigma n \times \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \Sigma n \times \Delta H_f^\circ (\text{réactifs}) \\ &= \left[ 2 \text{ mol HNO}_3(aq) \times \frac{-207.4 \text{ kJ}}{\text{mol HNO}_3(aq)} + 1 \text{ mol NO}(g) \times \frac{+90.2 \text{ kJ}}{\text{mol NO}(g)} \right] \\ &\quad - \left[ 3 \text{ mol NO}_2(g) \times \frac{+33.2 \text{ kJ}}{\text{mol NO}_2(g)} + 1 \text{ mol H}_2\text{O}(l) \times \frac{-285.8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}(l)} \right] \\ &= 2(-207.4 \text{ kJ}) + 1(+90.2 \text{ kJ}) - 3(+33.2 \text{ kJ}) - 1(-285.8 \text{ kJ}) \\ &= -138.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

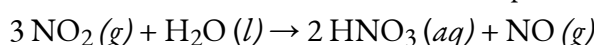
#### Solution

Soutenir la validité de l'équation générale

On peut aussi écrire cette réaction comme la somme des décompositions de 3 NO<sub>2</sub> (g) et 1 H<sub>2</sub>O (l) en leurs éléments constitutifs, et la formation de 2 HNO<sub>3</sub> (aq) et 1 NO (g) à partir de leurs éléments constitutifs. Nous avons écrit ces réactions et noté leurs relations avec les valeurs de  $\Delta H_f^\circ$  pour ces composés (de l'annexe G) :



En additionnant ces équations de réaction, on obtient la réaction qui nous intéresse :



La somme de leurs changements d'enthalpie donne la valeur que nous voulons déterminer :

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{rxn}} &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = (-99.6 \text{ kJ}) + (+285.8 \text{ kJ}) + (-414.8 \text{ kJ}) + \\ & \quad (+90.2 \text{ kJ}) \\ &= -138,4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Le changement d'enthalpie standard pour cette réaction est donc  $\Delta H^\circ = -138,4 \text{ kJ}$ .

Notez que ce résultat a été obtenu en (1) multipliant le  $\Delta H_f^\circ$  de chaque produit par son coefficient stœchiométrique et en additionnant ces valeurs, (2) en multipliant le  $\Delta H_f^\circ$  de chaque réactif par son coefficient stœchiométrique et en additionnant ces valeurs, puis (3) en soustrayant le résultat trouvé en (2) du résultat trouvé en (1). C'est également la procédure à suivre pour utiliser l'équation générale, comme indiqué.

Pour une explication plus approfondie de cette approche, consultez la vidéo suivante.

### Vérifiez votre apprentissage 3.6.7 – Utiliser la loi de Hess

Calculer la chaleur de combustion d'une mole d'éthanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (l)$ , lorsque  $\text{H}_2\text{O} (l)$  et  $\text{CO}_2 (g)$  sont formés. Utilisez les enthalpies de formation suivantes :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (l)$ ,  $-278 \text{ kJ/mole}$  ;  $\text{H}_2\text{O} (l)$ ,  $-286 \text{ kJ/mole}$  ; et  $\text{CO}_2 (g)$ ,  $-394 \text{ kJ/mole}$ .

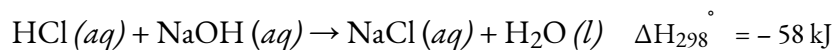
#### Réponse

$-1368 \text{ kJ/mol}$

### Questions

#### ★ Questions

1. Quelle quantité de chaleur est produite lorsque 100 ml de  $\text{HCl}$  0,250 M (densité, 1,00 g/mL) et 200 ml de  $\text{NaOH}$  0,150 M (densité, 1,00 g/mL) sont mélangés ?



Si les deux solutions sont à la même température et que la capacité thermique des produits est de  $4,19 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ , de combien la température augmentera-t-elle ? Quelle hypothèse avez-vous faite dans votre calcul ?

2. Avant l'introduction des chlorofluorocarbures, le dioxyde de soufre (enthalpie de vaporisation,  $6,00 \text{ kcal/mol}$ ) était utilisé dans les réfrigérateurs domestiques. Quelle masse de  $\text{SO}_2$  doit être évaporée pour éliminer autant de chaleur que l'évaporation de 1,00 kg de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (l'enthalpie de vaporisation est de  $17,4 \text{ kJ/mol}$ ) ? Les réactions de vaporisation du  $\text{SO}_2$  et du  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  sont respectivement le  $\text{SO}_2 (l) \rightarrow \text{SO}_2 (g)$  et le  $\text{CCl}_2\text{F} (l) \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 (g)$ .

3. Les maisons peuvent être chauffées en pompant de l'eau chaude par des radiateurs. Quelle masse d'eau fournira la même quantité de chaleur lorsqu'elle est refroidie de  $95,0$  à  $35,0$   $^\circ\text{C}$ , que la chaleur fournie lorsque 100 g de vapeur sont refroidis de  $110$   $^\circ\text{C}$  à  $100$   $^\circ\text{C}$ .

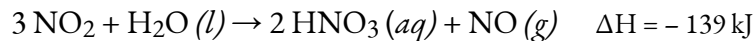
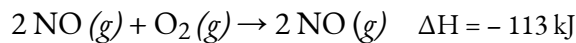
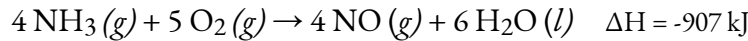
4. L'enthalpie standard de formation de  $\text{H}_2\text{O} (g)$  diffère-t-elle de celle de  $\Delta H^\circ$  pour la réaction  $2 \text{H}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (g)$  ?

5. Joseph Priestly a préparé de l'oxygène en 1774 en chauffant de l'oxyde de mercure(II) rouge avec la lumière du soleil focalisée à travers une lentille. Quelle quantité de chaleur est nécessaire pour décomposer exactement 1 mole de  $\text{HgO}(s)$  rouge en  $\text{Hg}(l)$  et  $\text{O}_2(g)$  dans des conditions normales ?

6. Combien de kilojoules de chaleur seront libérées lorsqu'exactly une mole de manganèse, Mn, est brûlée pour former du  $\text{Mn}_3\text{O}_4(s)$  dans des conditions d'état standard ?

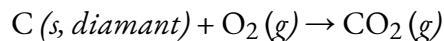
### ★★ Questions

7. La séquence de réactions suivante se produit lors de la production commerciale d'acide nitrique aqueux :

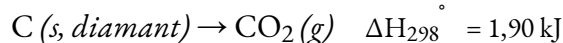


Déterminez la variation totale d'énergie pour la production d'une mole d'acide nitrique aqueux par ce procédé.

8. Le graphite et le diamant brûlent tous deux.

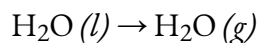


Pour la conversion du graphite en diamant :

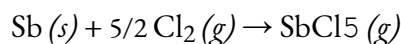


Qu'est-ce qui produit le plus de chaleur, la combustion du graphite ou la combustion du diamant ?

9. À partir des chaleurs molaires de formation de l'annexe G, déterminez la quantité de chaleur nécessaire pour évaporer une mole d'eau :



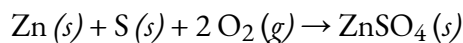
10. Calculer  $\Delta H_{298}^\circ$  pour le processus



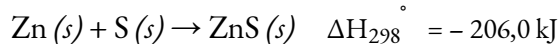
à partir des informations suivantes :



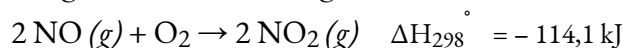
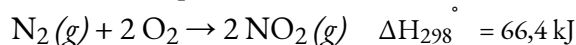
11. Calculer  $\Delta H_{298}^\circ$  pour le processus



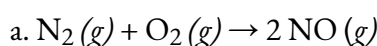
à partir des informations suivantes :



12. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de  $\text{NO}(g)$  à partir des données suivantes :



13. En utilisant les données de l'annexe G, calculez la variation d'enthalpie standard pour chacune des réactions suivantes :





- b.  $\text{Si}(s) + 2 \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{SiCl}_4(g)$   
 c.  $\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3 \text{H}_2(g) \rightarrow 2 \text{Fe}(s) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$   
 d.  $2 \text{LiOH}(s) + \text{CO}_2(g) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$

14. Les réactions suivantes peuvent être utilisées pour préparer des échantillons de métaux. Déterminez le changement d'enthalpie dans des conditions d'état standard pour chacune d'entre elles.

- a.  $2 \text{Ag}_2\text{O}(s) \rightarrow 4 \text{Ag}(s) + \text{O}_2(g)$   
 b.  $\text{SnO}(s) + \text{CO}(g) \rightarrow \text{Sn}(s) + \text{CO}_2(g)$   
 c.  $\text{Cr}_2\text{O}_3(s) + 3 \text{H}_2(g) \rightarrow 2 \text{Cr}(s) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$   
 d.  $2 \text{Al}(s) + \text{Fe}_2\text{O}_3(s) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 2 \text{Fe}(s)$

15. Calculer l'enthalpie de combustion du propane,  $\text{C}_3\text{H}_8(g)$ , pour la formation de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  et  $\text{CO}_2(g)$ . L'enthalpie de formation du propane est de  $-104 \text{ kJ/mol}$ .

16. Le propane et le butane sont tous deux utilisés comme combustibles gazeux. Quel composé produit le plus de chaleur par gramme lorsqu'il est brûlé ?

### ★★★ Questions

17. L'éthanol, le  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , est utilisé comme carburant pour les véhicules à moteur, notamment au Brésil.

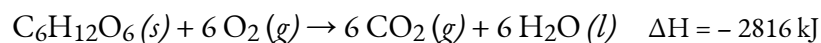
a. Écrivez l'équation équilibrée pour la combustion de l'éthanol en  $\text{CO}_2(g)$  et  $\text{H}_2\text{O}(g)$ , et, en utilisant les données de l'annexe G, calculez l'enthalpie de combustion d'une mole d'éthanol.

b. La densité de l'éthanol est de  $0,7893 \text{ g/mL}$ . Calculer l'enthalpie de combustion d'exactly 1 L d'éthanol.

c. En supposant que le kilométrage d'une automobile est directement proportionnel à la chaleur de combustion du carburant, calculez la distance qu'une automobile pourrait parcourir avec 1 L d'essence par rapport à 1 L d'éthanol. Supposons que l'essence possède la chaleur de combustion et la densité du n-octane,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  ( $\Delta H_f^\circ = -208,4 \text{ kJ/mol}$ ; densité =  $0,7025 \text{ g/mL}$ ).

18. Parmi les substances qui réagissent avec l'oxygène et qui ont été considérées comme des carburants potentiels pour fusée, on trouve le diborane [ $\text{B}_2\text{H}_6$ , produit  $\text{B}_2\text{O}_3(s)$  et  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ], le méthane [ $\text{CH}_4$ , produit  $\text{CO}_2(g)$  et  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ], et l'hydrazine [ $\text{N}_2\text{H}_4$ , produit  $\text{N}_2(g)$  et  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ]. Sur la base de la chaleur dégagée par 1,00 g de chaque substance dans sa réaction avec l'oxygène, lequel de ces composés offre les meilleures possibilités en tant que carburant pour fusée ? Le  $\Delta H_f^\circ$  de  $\text{B}_2\text{H}_6(g)$ ,  $\text{CH}_4(g)$ , et  $\text{N}_2\text{H}_4(l)$  se trouve à l'annexe G.

19. L'oxydation du sucre glucose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , est décrite par l'équation suivante :



Le métabolisme du glucose donne les mêmes produits, bien que le glucose réagisse avec l'oxygène en une série d'étapes dans le corps.

a. Quelle quantité de chaleur en kilojoules peut être produite par le métabolisme de 1,0 g de glucose ?

b. Combien de calories peuvent être produites par le métabolisme de 1,0 g de glucose ?

20. Au cours d'un récent mois d'hiver à Sheboygan, dans le Wisconsin, il a fallu obtenir 3500 kWh de chaleur fournie par un fourneau à gaz naturel d'une efficacité de 89% pour maintenir une petite maison au chaud (l'efficacité d'un fourneau à gaz est le pourcentage de la chaleur produite par la combustion qui est transféré dans la maison).

a. Supposons que le gaz naturel soit du méthane pur et déterminons le volume de gaz naturel en pieds cubes qui était nécessaire pour chauffer la maison. La température moyenne du gaz naturel était de 56 °F ; à cette température et à une pression de 1 atm, le gaz naturel a une densité de 0,681 g/L.

b. Combien de gallons de GPL (gaz de pétrole liquéfié) seraient nécessaires pour remplacer le gaz naturel utilisé ? Supposons que le GPL soit du propane liquide [ $C_3H_8$  : densité, 0,5318 g/mL ; enthalpie de combustion, 2219 kJ/mol pour la formation de  $CO_2(g)$  et  $H_2O(l)$ ] et que le four utilisé pour brûler le GPL ait la même efficacité que le four à gaz.

c. Quelle est la masse de dioxyde de carbone produite par la combustion du méthane utilisé pour chauffer la maison ?

d. Quelle est la masse d'eau produite par la combustion du méthane utilisé pour chauffer la maison ?

e. Quel volume d'air est nécessaire pour fournir l'oxygène nécessaire à la combustion du méthane utilisé pour chauffer la maison ? L'air contient 23% d'oxygène en masse. La densité moyenne de l'air au cours du mois était de 1,22 g/L.

f. Combien de kilowattheures ( $1 \text{ kWh} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$ ) d'électricité seraient nécessaires pour fournir la chaleur nécessaire au chauffage de la maison ? Notez que l'électricité est efficace à 100 % pour produire de la chaleur à l'intérieur d'une maison.

g. Bien que l'électricité soit efficace à 100 % pour produire de la chaleur à l'intérieur d'une maison, la production et la distribution de l'électricité ne le sont pas à 100 %. L'efficacité de la production et de la distribution de l'électricité produite dans une centrale au charbon est d'environ 40 %. Un certain type de charbon fournit 2,26 kWh par livre lors de la combustion.

Quelle masse de ce charbon en kilogrammes sera nécessaire pour produire l'énergie électrique nécessaire au chauffage de la maison si l'efficacité de la production et de la distribution est de 40 % ?

### Réponses

1.  $\Delta H_{298} = -1450 \text{ J}$ . Nous supposons que la chaleur est entièrement transférée et non perdue dans le solvant ; augmentation de la température de 1,154 degrés

2. 367,12 g

3. 7,43 g

4. Non.

5. 90,8 kJ

6. 459,6 kJ

7. -495 kJ/mol
8. La combustion du diamant produit plus de chaleur
9. 44,01 kJ/mol
10. -394 kJ
11. - 207 kJ
12. 90,3 mol<sup>-1</sup> de NO
13. (a) 90,4 kJ/mol, (b) 105 kJ/mol, (c) -538,37 kJ/mol, (d) 94,49 kJ/mol
14. (a) 62,2 kJ/mol, (b) 3,2 kJ/mol, (c) 271 kJ/mol, (d) -847,6 kJ/mol
15. - 2044 kJ
16. Propane
17. (a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{CO}_2 (g) + 3 \text{H}_2\text{O} (g)$ , -1234,8 kJ/mol, (b) -21187,56 kJ, (c) 44% plus loin
18. En partant du principe que le meilleur carburant pour fusée est celui qui dégage le plus de chaleur, le  $\text{B}_2\text{H}_6$  est le candidat idéal.
19. (a) 15,63 kJ/g, (b) 3,74 cal/g
20. (a) 13260 pieds cubes, (b) 141,2 gallons, (c) 701,52 kg, (d) 574,32 kg, (e) 3635637,26 L, (f) 3500 kWh, (g) 1756,34 kg



# CHAPITRE 4



# 4.1 – INTRODUCTION À L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

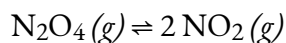
---

Une réaction chimique est généralement écrite de manière à suggérer qu'elle se déroule dans une direction, celle dans laquelle nous lisons, mais toutes les réactions chimiques sont réversibles, et la réaction en avant comme en arrière se produit à un degré ou à un autre selon les conditions – c'est la notion d'équilibre chimique que nous allons aborder ici dans ce chapitre.

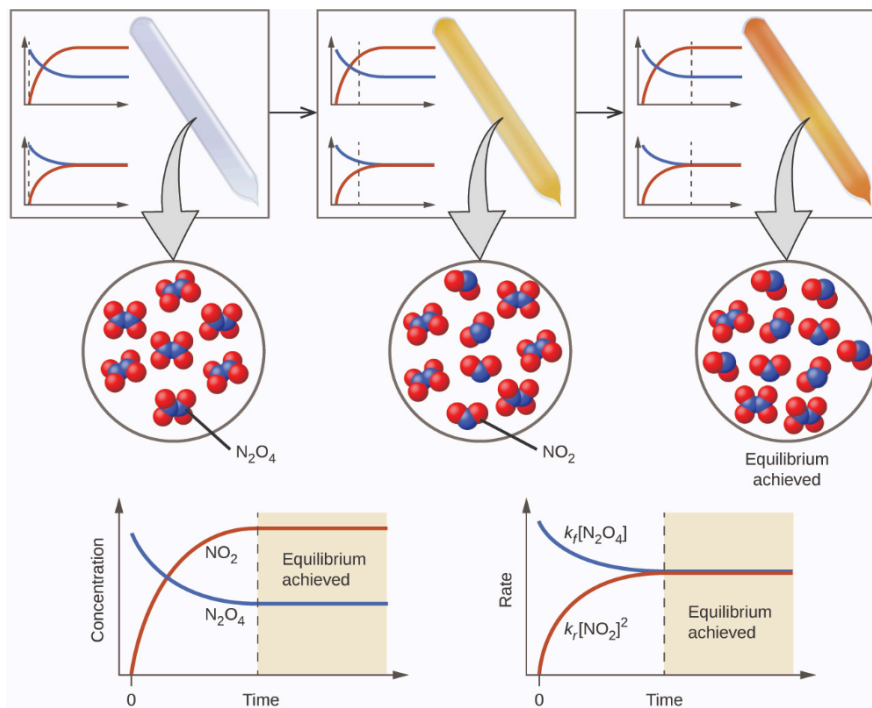
## Équilibre dynamique

Dans un **équilibre** chimique, les réactions en avant et en arrière se produisent à des rythmes identiques, et les concentrations de produits et de réactifs restent constantes. Si nous effectuons une réaction dans un système fermé de sorte que les produits ne peuvent pas s'échapper, nous constatons souvent que la réaction ne donne pas un rendement de 100 % des produits. Au lieu de cela, certains réactifs restent après que les concentrations ont cessé de changer. À ce stade, lorsque les concentrations des réactifs et des produits ne changent plus, nous disons que la réaction est à *l'équilibre*. Un mélange de réactifs et de produits se trouve à l'équilibre.

Par exemple, lorsque nous plaçons un échantillon de tétroxyde de diazote ( $\text{N}_2\text{O}_4$ , un gaz incolore) dans un tube de verre, il forme du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ , un gaz brun) par la réaction suivante :



La couleur devient plus sombre à mesure que le  $\text{N}_2\text{O}_4$  est converti en  $\text{NO}_2$ . Lorsque le système atteint l'équilibre, le  $\text{N}_2\text{O}_4$  et le  $\text{NO}_2$  sont tous deux présents (figure 4.1.1).



**Figure 4.1.1.** Un mélange de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  se rapproche de l'équilibre. Le  $\text{N}_2\text{O}_4$  incolore réagit pour former du  $\text{NO}_2$  brun. À mesure que la réaction progresse vers l'équilibre, la couleur du mélange s'assombrit en raison de l'augmentation de la concentration de  $\text{NO}_2$ . (Chem Libre, tiré de : [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/)

[Map%3A\\_General\\_Chemistry\\_\(Petrucci\\_et\\_al.\)/15%3A\\_Principles\\_of\\_Chemical\\_Equilibrium/15.1%3A\\_Dynamic\\_Equilibrium,\\_Creative\\_Commons](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/15%3A_Principles_of_Chemical_Equilibrium/15.1%3A_Dynamic_Equilibrium,_Creative_Commons))

La formation de  $\text{NO}_2$  à partir de  $\text{N}_2\text{O}_4$  est une **réaction réversible**, qui est identifiée par les flèches d'équilibre ( $\rightleftharpoons$ ). Toutes les réactions sont réversibles, mais de nombreuses réactions, à toutes fins pratiques, se déroulent dans le sens de l'avancement jusqu'à épuisement des réactifs et ne s'inverseront que dans certaines conditions. Ces réactions sont souvent représentées par une flèche à sens unique allant des réactifs aux produits. De nombreuses autres réactions, telles que la formation de  $\text{NO}_2$  à partir de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , sont réversibles dans des conditions plus faciles à obtenir et sont donc nommées comme telles. Dans une réaction réversible, les réactifs peuvent se combiner pour former des produits et les produits peuvent réagir pour former les réactifs. Ainsi, non seulement le  $\text{N}_2\text{O}_4$  peut se décomposer pour former du  $\text{NO}_2$ , mais le  $\text{NO}_2$  produit peut réagir pour former du  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Dès que la réaction directe produit du  $\text{NO}_2$ , la réaction inverse commence et le  $\text{NO}_2$  commence à réagir pour former du  $\text{N}_2\text{O}_4$ . À l'équilibre, les concentrations de  $\text{N}_2\text{O}_4$  et de  $\text{NO}_2$  ne changent plus car la vitesse de formation de  $\text{NO}_2$  est exactement égale à la vitesse de consommation de  $\text{NO}_2$ , et la vitesse de formation de  $\text{N}_2\text{O}_4$  est exactement égale à la vitesse de consommation de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Nous arrivons donc à une idée clé : L'équilibre chimique est un *processus dynamique*. Par exemple, si deux jongleurs se lancent chacun des quilles à la même vitesse que celle à laquelle chacun reçoit les quilles de l'autre, le nombre de quilles que chacun



aura à un moment donné restera à peu près constant, mais il y aura toujours un flux d'aller-retour entre eux (figure 4.1.2).

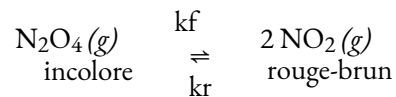


**Figure 4.1.2.** Ces jongleurs fournissent une illustration de l'équilibre dynamique. Chacun lance des quilles à l'autre au même rythme que celui auquel il reçoit des quilles de cette personne. Comme les quilles sont lancées continuellement dans les deux sens, le nombre de quilles qui se déplacent dans chaque sens est constant, et le nombre de quilles que chaque jongleur a à un moment donné reste (à peu près) constant.

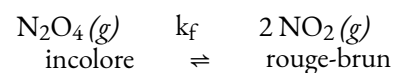
Dans un équilibre chimique, les réactions en avant et en arrière ne s'arrêtent pas, mais continuent à se produire au même rythme, ce qui conduit à des concentrations constantes des réactifs et des produits. La figure 4.1.1 présente des graphiques montrant comment les taux de réaction et les concentrations changent en fonction du temps.

Nous pouvons détecter un état d'équilibre parce que les concentrations de réactifs et de produits ne semblent pas changer. Cependant, il est important que nous vérifions que l'absence de changement est due à l'équilibre et non à une vitesse de réaction si lente que les changements de concentration sont difficiles à détecter.

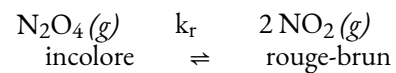
Nous utilisons une double flèche lorsque nous écrivons une équation pour une réaction réversible. Une telle réaction peut ou non être à l'équilibre. Par exemple, la figure 4.1.1 montre la réaction :



Lorsque nous souhaitons parler d'un élément particulier d'une réaction réversible, nous utilisons une seule flèche. Par exemple, dans l'équilibre illustré à la figure 4.1.1, la vitesse de la réaction vers l'avant avec la constante de vitesse  $k_f$



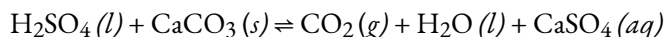
est égal à la vitesse de la réaction inverse avec la constante de vitesse  $k_r$ .



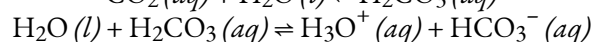
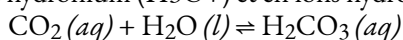
Nous parlerons plus en détail des constantes de vitesse au chapitre 7 : Cinétique chimique ; pour l'instant, tout ce que vous devez savoir, c'est que chaque constante de vitesse est unique à une réaction particulière, ce qui permet de définir mathématiquement sa vitesse de réaction.

## Équilibre et boissons gazeuses

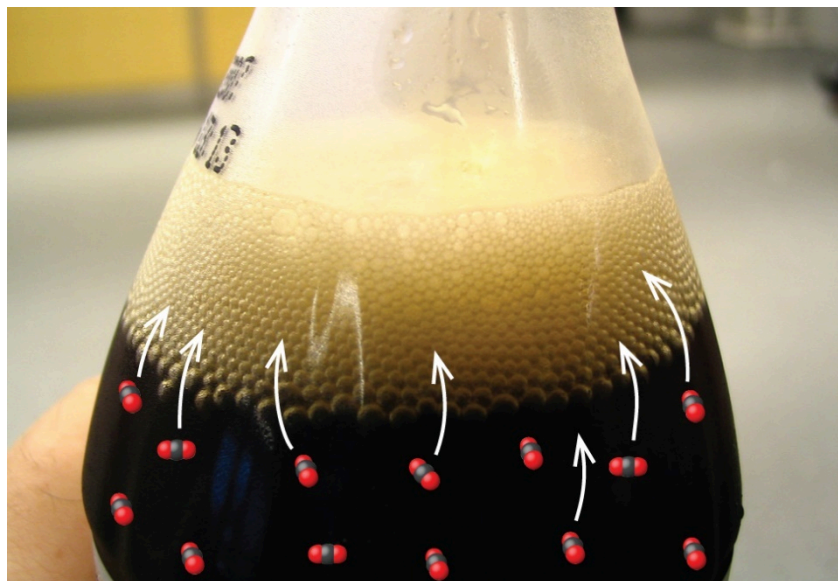
Le lien entre la chimie et les boissons gazeuses remonte à 1767, lorsque Joseph Priestley (1733-1804 ; surtout connu aujourd'hui pour son rôle dans la découverte et l'identification de l'oxygène) a découvert une méthode permettant d'infuser de l'eau avec du dioxyde de carbone pour en faire de l'eau gazeuse. En 1772, Priestley a publié un article intitulé "Impregnating Water with Fixed Air". Le document décrit l'huile de vitriol qui s'égoutte (aujourd'hui nous appelons cela de l'acide sulfurique, mais quelle belle façon de décrire l'acide sulfurique : "huile de vitriol" signifie "méchanceté liquide") sur de la craie (carbonate de calcium). Le  $\text{CO}_2$  qui en résulte tombe dans le récipient d'eau situé sous la cuve dans laquelle la réaction initiale a lieu ; l'agitation aide le  $\text{CO}_2$  gazeux à se mélanger à l'eau liquide.



Le dioxyde de carbone est légèrement soluble dans l'eau. Il y a une réaction d'équilibre qui se produit lorsque le dioxyde de carbone réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Comme l'acide carbonique est un acide faible, il peut s'ioniser en ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et en ions hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ).



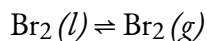
Aujourd'hui, le  $\text{CO}_2$  peut être pressurisé dans les boissons gazeuses, établissant ainsi l'équilibre indiqué ci-dessus. Cependant, une fois que vous ouvrez le récipient de boisson, une cascade de changements d'équilibre se produit. Tout d'abord, le  $\text{CO}_2$  gazeux présent dans l'espace d'air au-dessus de la bouteille s'échappe, ce qui entraîne un déplacement de l'équilibre entre le  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse et le  $\text{CO}_2$  dissous ou aqueux, ce qui réduit la concentration de  $\text{CO}_2$  dans la boisson gazeuse. La diminution du  $\text{CO}_2$  dissous dans le liquide entraîne la décomposition de l'acide carbonique en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dissous. La diminution de la concentration d'acide carbonique entraîne un déplacement de l'équilibre final. Tant que la boisson gazeuse se trouve dans un récipient ouvert, le  $\text{CO}_2$  sort de la boisson sous forme de bulles, libérant le gaz dans l'air (figure 4.1.3). Lorsque le couvercle de la bouteille est ouvert, les réactions du  $\text{CO}_2$  ne sont plus à l'équilibre et se poursuivent jusqu'à ce qu'il ne reste plus de réactifs. Cela donne une boisson gazeuse avec une concentration en  $\text{CO}_2$  beaucoup plus faible, souvent appelée "flat".



**Figure 4.1.3.** Lorsqu'une boisson gazeuse est ouverte, plusieurs changements d'équilibre se produisent. (crédit : modification du travail par "D Coetzee"/Flickr)

L'équilibre entre  $\text{N}_2\text{O}_4$  et  $\text{NO}_2$  consiste en un équilibre chimique – un équilibre qui implique deux ou plusieurs substances par une réaction chimique. Cependant, un équilibre constitué d'une seule substance,

appelé équilibre physique, peut être établi pour un changement physique – comme une transition de liquide à gaz – ainsi que pour une réaction chimique. Considérons l'évaporation du brome comme un deuxième exemple de système à l'équilibre.



La figure 4.1.4 montre un échantillon de brome liquide à l'équilibre avec de la vapeur de brome dans un récipient fermé. Lorsque nous versons du brome liquide dans une bouteille vide dans laquelle il n'y a pas de vapeur de brome, une partie du liquide s'évapore, la quantité de liquide diminue et la quantité de vapeur augmente. Si nous bouchons la bouteille pour qu'aucune vapeur ne s'échappe, la quantité de liquide et de vapeur finira par ne plus varier et un équilibre entre le liquide et la vapeur sera établi. Si la bouteille n'était pas bouchée, la vapeur de brome s'échapperait et aucun équilibre ne serait atteint.



**Figure 4.1.4.** Un équilibre est illustré entre le brome liquide,  $\text{Br}_2(l)$ , le liquide sombre, et la vapeur de brome,  $\text{Br}_2(g)$ , le gaz brun-rougeâtre. Comme le récipient est scellé, la vapeur de brome ne peut pas s'échapper et l'équilibre est maintenu. (crédit : <http://images-of-elements.com/bromine.php>)

### Dérivation d'une constante pour les équilibres chimiques

Étant donné qu'un état d'équilibre est atteint lorsque la vitesse de réaction avant est égale à la vitesse de réaction arrière, dans un ensemble donné de conditions, il doit y avoir une relation entre la composition du système à l'équilibre et la cinétique d'une réaction (représentée par des constantes de vitesse). Continuons à utiliser l'exemple de la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en  $\text{NO}_2$  pour le démontrer. Les réactions en amont et en aval de ce système consistent en une seule réaction élémentaire, de sorte que les vitesses de réaction sont les suivantes :

$$\text{taux vers l'avant} = k_f [\text{N}_2\text{O}_4] \quad 4.1.1$$

et

$$\text{taux inverse} = k_r [\text{NO}_2]^2 \quad 4.1.2$$

Note : Vous apprendrez tout sur les expressions de taux et l'expression des taux de réaction dans le chapitre sur la cinétique, mais pour l'instant, nous allons brièvement expliquer ces expressions. Comme mentionné précédemment, la constante de vitesse,  $k$ , est unique à une réaction particulière et aide à définir

mathématiquement la vitesse de réaction. La concentration du réactif détermine également la vitesse ; la raison pour laquelle  $\text{NO}_2$  est au carré dans l'expression pour la vitesse inverse est que 2 molécules de  $\text{NO}_2$  sont nécessaires pour former  $\text{N}_2\text{O}_4$ , comme indiqué dans l'équation d'équilibre chimique. Notez que la valeur de l'exposant est basée sur le nombre de molécules de réactif *uniquement pour les réactions élémentaires* ; là encore, ne vous inquiétez pas de comprendre ce que cela signifie pour l'instant, car cela sera correctement couvert plus tard.

À l'équilibre, le taux à terme est égal au taux inverse (définition de l'équilibre) :

$$k_f[\text{N}_2\text{O}_2] = k_r[\text{NO}_2]^2$$

donc

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_2]}$$

Le rapport des constantes de vitesse nous donne une nouvelle constante, la constante d'équilibre ( $K$ ), qui est définie comme suit :

$$K = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_2]}$$

Il existe donc une relation fondamentale entre la cinétique chimique et l'équilibre chimique : dans un ensemble donné de conditions, la composition du mélange d'équilibre est déterminée par les amplitudes des constantes de vitesse pour les réactions avant et arrière. En d'autres termes, cette constante d'équilibre est égale à la constante de vitesse de la réaction directe divisée par la constante de vitesse de la réaction inverse.

### Mesure de l'ampleur de la réaction

Comme il existe une relation directe entre la cinétique d'une réaction et les concentrations de produits et de réactifs à l'équilibre, lorsque  $k_f \gg k_r$ ,  $K$  a une grande valeur, et la concentration de produits à l'équilibre prédomine. Cela correspond à une réaction essentiellement irréversible. Inversement, lorsque  $k_f \ll k_r$ ,  $K$  a une valeur très faible, et la réaction ne produit presque pas de produits comme écrit. Les systèmes pour lesquels  $k_f \approx k_r$  ont une valeur de  $K$  proche de 1 et des concentrations importantes de réactifs et de produits à l'équilibre.

Considérons un équilibre entre les substances A et B :  $A \rightleftharpoons B$ . Le tableau ci-dessous indique le pourcentage de moles de A et B qui serait présent à l'équilibre pour différentes valeurs de  $K$ . Pour des valeurs de  $K$  de  $10^{-5}$  et  $10^5$ , le pourcentage de moles de A et B est très proche de 100%, respectivement. Par conséquent, gardez la règle empirique suivante pour ce cours : pour  $K < 10^5$ , la réaction est dite "favorisée par le réactif" et consiste principalement en un ou plusieurs réactifs avec un ou plusieurs produits minimaux, tandis que pour  $K > 10^5$ , la réaction se poursuit pratiquement jusqu'à son terme avec peu ou pas de réactif(s) restant.

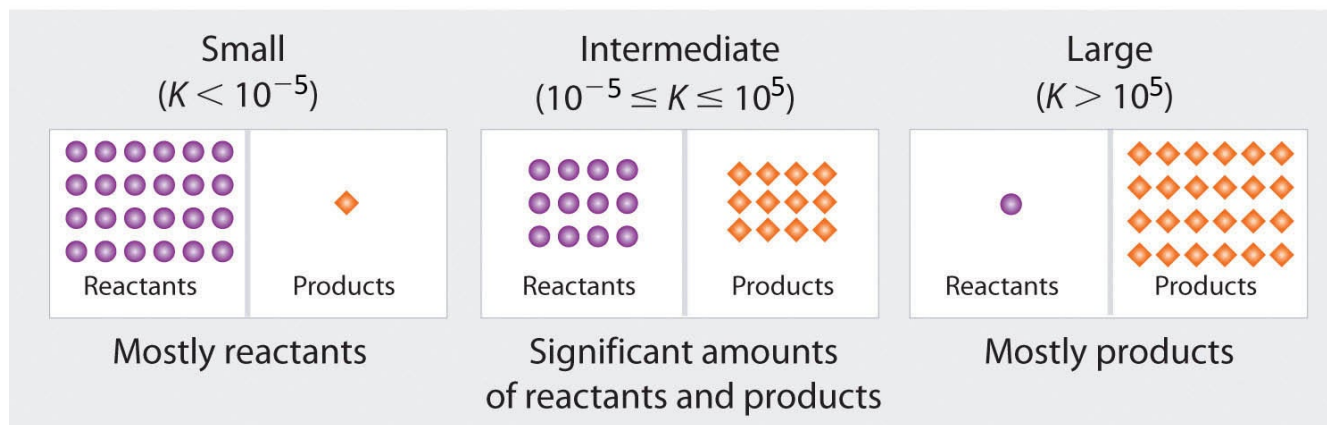
**Tableau 4.1.1** Relation entre la magnitude de  $K$  et le pourcentage molaire du réactif et du produit.

---

<b>A ⇌ B</b>		
<b><i>K</i></b>	<b>mol% A</b>	<b>mol% B</b>
100 000	0.001	99.999
10 000	0.01	99.99
1 000	0.10	99.90
100	0.99	99.01
10	9.09	90.91
1	50.00	50.00
0.1	90.91	9.09
0.01	99.01	0.99
0.001	99.90	0.10
0.0001	99.99	0.01
0.00001	99.999	0.001

---

---

**Magnitude of  $K$  increasing** →**Composition of equilibrium mixture**

**Figure 4.1.5.** Plus la valeur de  $K$  est élevée, plus la réaction se poursuit vers la droite avant d'atteindre l'équilibre, et plus le rapport entre les produits et les réactifs à l'équilibre est élevé.

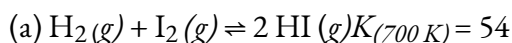
Examinons quelques exemples de réactions pour comprendre cela : la réaction entre  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$  pour produire du  $\text{HCl}$  a une constante d'équilibre de  $1,6 \times 10^{33}$  à 300 K. Comme  $\text{H}_2$  est un bon réducteur et  $\text{Cl}_2$  un bon oxydant, la valeur de  $K$  est extrêmement grande et la réaction se poursuit essentiellement jusqu'à son achèvement. D'autre part, la réaction à 500 K entre  $\text{F}_2$  et deux atomes de  $\text{F}$  en phase gazeuse a une constante d'équilibre de  $7,4 \times 10^{-13}$ . Cette valeur de  $K$  est extrêmement faible, ce qui indique que les réactifs n'ont pas tendance à former facilement des produits – la formation et la présence de réactifs sont fortement favorisées.

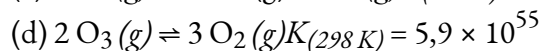
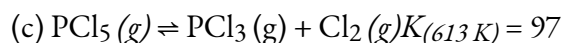
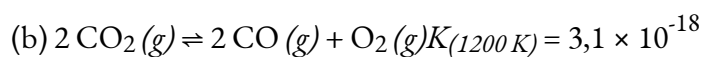
**Quand faut-il utiliser une flèche unidirectionnelle ?**

Vous avez peut-être remarqué jusqu'à présent que dans certaines réactions, on utilise des flèches d'équilibre (à deux directions), alors que dans d'autres, on n'utilise que des flèches vers l'avant. Le facteur décisif pour déterminer le format de flèche approprié est la valeur de la constante d'équilibre ( $K$ ). Le tableau 4.1.1 montre que si la valeur de  $K$  est de  $10^5$ , lorsque l'équilibre est atteint, le système contient environ 0,001% du réactif d'origine. Ce reste est essentiellement négligeable, et nous indiquons donc que cette réaction favorable au produit "va jusqu'au bout", ce qui indique une formation de produits attendue d'environ 100%. Ainsi, lorsque nous rencontrons des réactions avec des valeurs de  $K \geq 10^5$ , nous avons tendance à utiliser uniquement des flèches de direction unidirectionnelles vers l'avant. Dans tous les autres scénarios, les directions avant et arrière doivent être prises en compte, et il est donc plus approprié d'utiliser les flèches d'équilibre bidirectionnelles.

**Exemple 4.1.1 – Composition des réactifs/produits à l'équilibre**

Prévoir quels systèmes à l'équilibre (a) ne contiendront essentiellement que des produits, (b) ne contiendront essentiellement que des réactifs, et (c) contiendront des quantités appréciables à la fois de produits et de réactifs.





### Solution

(a)  $K$  est plus proche de 1 ( $10^{-5} < K < 10^5$ ), de sorte que le mélange d'équilibre contiendra des quantités appréciables à la fois de produits et de réactifs.

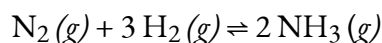
(b)  $K \ll 1$  ( $K < 10^{-5}$ ), de sorte que les réactifs ont peu tendance à former des produits dans les conditions spécifiées ; ainsi, à l'équilibre, le système ne contiendra essentiellement que des réactifs.

(c)  $K$  est plus proche de 1 ( $10^{-5} < K < 10^5$ ), de sorte que le mélange d'équilibre contiendra des quantités appréciables à la fois de produits et de réactifs.

(d)  $K \gg 1$  ( $K > 10^5$ ), de sorte qu'à l'équilibre, il ne sera constitué essentiellement que de produits.

### Vérifiez votre apprentissage 4.1.1 – Composition des réactifs/produits à l'équilibre

L'hydrogène et l'azote réagissent pour former de l'ammoniac selon l'équation chimique équilibrée suivante :



Les valeurs de la constante d'équilibre à différentes températures ont été rapportées comme suit

- $K_{25^\circ\text{C}} = 3,3 \times 10^8$
- $K_{177^\circ\text{C}} = 2,6 \times 10^3$
- $K_{327^\circ\text{C}} = 4,1$

(a) À quelle température vous attendriez-vous à trouver la plus grande proportion de  $\text{H}_2$  et de  $\text{N}_2$  dans le mélange d'équilibre ?

(b) En supposant que les vitesses de réaction soient suffisamment rapides pour que l'équilibre soit atteint rapidement, à quelle température concevriez-vous un réacteur commercial à exploiter pour maximiser le rendement en ammoniac ?

### Réponse

(a)  $327^\circ\text{C}$ , où  $K$  est le plus petit ; (b)  $25^\circ\text{C}$ , où  $K$  est le plus grand

### Questions

#### ★ Questions

1. Que signifie qualifier une réaction de "réversible" ?
2. Lorsque l'on écrit une équation, comment distingue-t-on une réaction réversible d'une réaction non réversible ?



3. Si une réaction est réversible, quand peut-on dire qu'elle a atteint l'équilibre ?
4. Un système est-il à l'équilibre si les constantes de vitesse des réactions en avant et en arrière sont égales ?
5. Si les concentrations de produits et de réactifs sont égales, le système est-il à l'équilibre ?

## Réponses

1. La réaction peut se faire aussi bien en sens inverse qu'en sens inverse.
2. Entre les deux types de réactions, elles se distinguent par les flèches utilisées dans l'équation. Dans une réaction réversible, " $\rightleftharpoons$ " est approprié, tandis que dans une réaction non réversible, " $\rightarrow$ " est utilisé.
3. Lorsqu'un système a atteint l'équilibre, il n'y a plus de changement dans les concentrations des réactifs et des produits ; les réactions vers l'avant et en sens inverse continuent de se produire, mais à des taux équivalents.
4. Pas nécessairement ; les valeurs équivalentes de  $k_f$  et  $k_r$  (pour les sens avant et inverse) donnent une valeur constante d'équilibre de 1 (puisque  $K = k_f/k_r$ ). Cependant, cela ne signifie pas que le système est à l'équilibre. Seules des *concentrations constantes* du réactif et des produits signifient que les réactions sont à l'équilibre. Cela ne signifie pas que leurs concentrations doivent être égales, mais dans certains cas, elles peuvent l'être.
5. Le concept d'équilibre n'implique pas des concentrations égales, bien que cela soit possible.

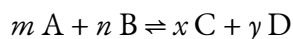
## 4.2 – LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE ET LE QUOTIENT DE RÉACTION

---

*Dans la section précédente, nous avons commencé à dériver une constante pour les équilibres chimiques basée sur la cinétique des réactions en amont et en aval. Nous avons établi que la composition du mélange d'équilibre est déterminée par les amplitudes des constantes de vitesse des réactions directe et inverse, ou plus précisément que la constante d'équilibre est égale à la constante de vitesse de la réaction directe divisée par la constante de vitesse de la réaction inverse. Nous allons ici développer une expression de la constante d'équilibre pour  $K$  applicable à toute réaction d'équilibre et examiner comment nous pouvons également prédire la direction du changement net étant donné une quantité donnée de réactifs et de produits.*

### La constante d'équilibre ( $K$ )

En 1864, les chimistes norvégiens Cato Guldberg (1836-1902) et Peter Waage (1833-1900) ont soigneusement mesuré la composition de nombreux systèmes réactionnels à l'équilibre. Ils ont découvert que pour toute réaction réversible de la forme générale



où A et B sont des réactifs, C et D sont des produits, et  $m$ ,  $n$ ,  $x$  et  $y$  sont les coefficients stœchiométriques dans l'équation chimique équilibrée pour la réaction, le rapport du produit des quantités d'équilibre des produits (portées à leurs coefficients dans l'équation chimique équilibrée) au produit des concentrations d'équilibre des réactifs (portées à leurs coefficients dans l'équation chimique équilibrée) est toujours une constante dans un ensemble donné de conditions. Cette relation a finalement été résumée comme suit :

$$K = \frac{(a_C)^x (a_D)^y}{(a_A)^m (a_B)^n}$$

#### 4.2.1

où  $K$  est la **constante d'équilibre** de la réaction, équivalente à la valeur définie au point 4.1, et  $a_X$  représente l'**activité** de chaque espèce participant à l'équilibre. L'équation d'équilibre chimique représentée avec les réactifs A & B et les produits C & D est appelée l'équation d'équilibre, et le côté droit de l'équation mathématique ci-dessus est appelé l'*expression de la constante d'équilibre*. La relation indiquée dans l'expression pour  $K$  est vraie pour toute paire de réactions opposées, quel que soit le mécanisme de la réaction ou le nombre d'étapes du mécanisme.

Un fait important à noter est que les constantes d'équilibre sont sans dimensions (elles n'ont pas d'unité) mais la température à laquelle cette valeur est valable doit toujours être indiquée (puisque  $K$  dépend de la température). Ceci est dû au calcul des valeurs de  $K$  en utilisant les *activités* des réactifs et des produits dans le système d'équilibre. L'activité d'une substance est une mesure de sa *concentration effective* dans des

conditions spécifiées. Bien qu'une discussion détaillée de cette quantité importante dépasse le cadre de ce texte d'introduction, il est nécessaire d'être conscient de quelques aspects importants :

- Les activités sont des quantités sans dimension (sans unité) et sont essentiellement des quantités "ajustées" de réactifs et de produits.
- Pour des solutions relativement diluées, l'activité d'un soluté et sa concentration molaire sont à peu près égales (*c'est-à-dire* pour un soluté X,  $a_X \approx [X]$  en mol/L ou M). Notez que cette approximation n'est pas valable pour les solutés très concentrés.
- Pour les gaz, l'activité d'une substance est égale à sa pression partielle (*c'est-à-dire*  $a_X = P_X$  en bar)
- Les activités des phases pures condensées (solides et liquides) sont égales à 1 (*c'est-à-dire*  $a_X = 1$ ), c'est pourquoi leurs activités n'apparaissent pas dans l'expression pour  $K$

Pour en savoir plus sur les activités, cliquez ici.

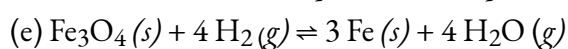
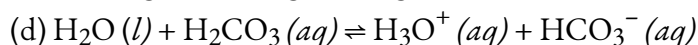
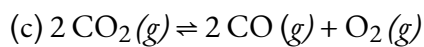
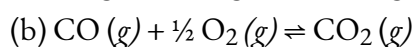
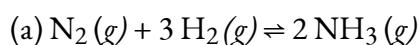
Nous classons les équilibres en deux catégories : homogènes et hétérogènes. Un **équilibre homogène** est un équilibre dans lequel tous les réactifs et produits sont présents dans une seule solution (par définition, un mélange homogène). Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur les deux types d'équilibres homogènes les plus courants : ceux qui se produisent dans des solutions en phase liquide et ceux qui impliquent exclusivement des espèces gazeuses. Un **équilibre hétérogène** est un système dans lequel les réactifs et les produits se trouvent en deux ou plusieurs phases. Les phases peuvent être toute combinaison de phases solides, liquides ou gazeuses, et de solutions. Lorsque vous traitez de ces équilibres, rappelez-vous que les solides et les liquides purs n'apparaissent pas dans les expressions de constantes d'équilibre (comme nous l'avons mentionné ci-dessus, les activités des solides purs, des liquides purs et des solvants sont 1).

**NOTE :**

La constante d'équilibre,  $K$ , dépend de la température. Lorsque l'on indique sa valeur pour une réaction d'équilibre (comme dans la littérature scientifique), il faut toujours inclure la température à laquelle  $K$  a été déterminée (par exemple  $K = 2,0 \times 10^{-25}$  @ 100°C)

**Exemple 4.2.1 – Écrire des expressions constantes d'équilibre**

Écrivez l'expression de la constante d'équilibre pour chaque réaction.



**Solution**

(a) Le seul produit est l'ammoniac, qui a un coefficient de 2. Pour les réactifs,  $N_2$  a un coefficient de 1 et  $H_2$  un coefficient de 3. Toutes les espèces sont des gaz, et leurs activités sont donc égales à leurs pressions partielles. L'expression de la constante d'équilibre est la suivante :

$$\frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3}$$

(b) Le seul produit est le dioxyde de carbone, qui a un coefficient de 1. Les réactifs sont le CO, avec un coefficient de 1, et l' $O_2$ , avec un coefficient de  $\frac{1}{2}$ . Comme toutes les espèces sont des gaz, l'expression de la constante d'équilibre est la suivante :

$$\frac{(CO_2)}{(CO)(O_2)^{\frac{1}{2}}}$$

(c) Cette réaction est l'inverse de la réaction de la partie (b), tous les coefficients étant multipliés par 2 pour éliminer le coefficient fractionnaire de  $O_2$ . L'expression de la constante d'équilibre est donc l'inverse de l'expression de la partie (b), avec tous les exposants multipliés par 2 :

$$\frac{(CO_2)^2(O_2)}{(CO)^2}$$

(d) Cette réaction contient un liquide pur ( $H_2O$ ), son activité est égale à 1 et n'apparaît donc pas dans l'expression de la constante d'équilibre. Les trois autres espèces sont des solutés, et leurs activités peuvent être approximées à l'aide de leurs concentrations molaires :

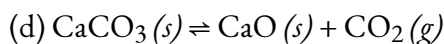
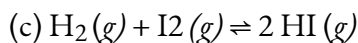
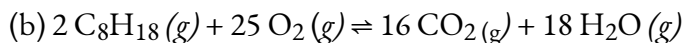
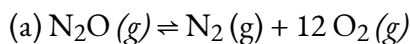
$$\frac{1}{Cl_2}$$

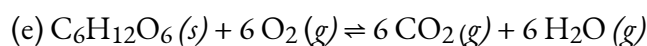
(e) Cette réaction contient deux solides purs ( $Fe_3O_4$  et  $Fe$ ), qui n'apparaissent pas dans les expressions des constantes d'équilibre. Les deux gaz apparaissent cependant dans les expressions :

$$\frac{(H_2O)^4}{(H_2)^4}$$

**Vérifiez votre apprentissage 4.2.1 – Écrire des expressions constantes d'équilibre**

Écrivez l'expression de la constante d'équilibre pour chaque réaction.





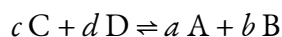
### Réponse

1.  $K = \frac{(\text{N}_2)(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}}{(\text{N}_2\text{O})}$
2.  $K = \frac{(\text{CO}_2)^{16}(\text{H}_2\text{O})^{18}}{(\text{C}_8\text{H}_{18})^2(\text{O}_2)^{25}}$
3.  $K = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2)(\text{I}_2)}$
4.  $K = (\text{CO}_2)$
5.  $K = \frac{(\text{CO}_2)^6(\text{H}_2\text{O})^6}{(\text{O}_2)^6}$

## Manipulation des constantes d'équilibre

### Inverser l'équation d'équilibre

Comme l'équilibre peut être approché dans les deux sens dans une réaction chimique, l'expression de la constante d'équilibre et donc l'ampleur de la constante d'équilibre dépendent de la forme sous laquelle la réaction chimique est écrite. Par exemple, si nous écrivons l'équation générique de la réaction d'équilibre à l'envers, nous obtenons ce qui suit :

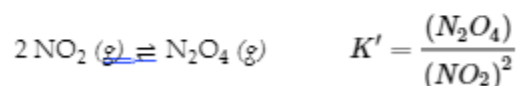
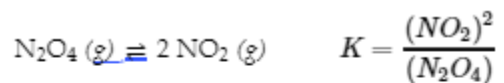


Si toutes les espèces sont des solutés, alors la constante d'équilibre correspondante  $K'$  est la suivante :

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

### 4.2.2

Cette expression est l'inverse de l'expression de la constante d'équilibre initiale, donc  $K' = 1/K$ . C'est-à-dire que lorsque nous écrivons une réaction dans le sens inverse, l'expression de la constante d'équilibre est inversée. Voici un exemple :

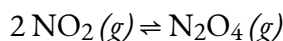


Prenons un autre exemple, la formation de l'eau :  $2 \text{H}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} (g)$ . Comme  $\text{H}_2$  est un bon réducteur et que  $\text{O}_2$  est un bon oxydant, cette réaction a une très grande constante d'équilibre ( $K = 2,4 \times 10^{47}$  à 500 K). Par conséquent, la constante d'équilibre de la réaction inverse, c'est-à-dire la décomposition de l'eau pour former  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ , est très faible :  $K' = 1/K = 1/(2,4 \times 10^{47}) = 4,2 \times 10^{-48}$ . Comme le suggère la très

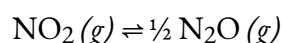
petite constante d'équilibre, l'équilibre dynamique favorise toujours très fortement la formation de molécules d'eau. Ceci est lié au fait que la décomposition de l'eau en  $O_2$  et  $H_2$  nécessite une quantité importante d'énergie d'activation ; un concept sur lequel nous reviendrons dans notre étude de la cinétique chimique (chapitre 7).

#### *Modification des coefficients d'espèces*

L'écriture d'une équation sous des formes différentes mais chimiquement équivalentes entraîne également une différence dans l'expression et l'ampleur de la constante d'équilibre. Par exemple, en revenant à notre équation d'équilibre inverse avec une constante d'équilibre  $K$ , nous pourrions écrire l'équation pour cette réaction



comme



avec la constante d'équilibre  $K''$  "comme suit :

$$K'' = \frac{(\text{N}_2\text{O}_4)^{\frac{1}{2}}}{(\text{NO}_2)}$$

Les valeurs pour  $K'$  et  $K''$  sont liées comme suit :

$$K'' = (K')^{\frac{1}{2}} = \sqrt{K'}$$

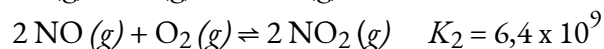
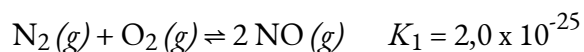
#### 4.2.3

En général, si tous les coefficients d'une équation chimique équilibrée sont ensuite multipliés par  $n$ , alors la nouvelle constante d'équilibre est la constante d'équilibre initiale portée à la  $n^{\text{ième}}$  puissance.

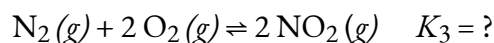
#### *Combinaison des équations d'équilibre chimique*

Les chimistes ont souvent besoin de connaître la constante d'équilibre d'une réaction qui n'a pas été étudiée auparavant. Dans ce cas, la réaction souhaitée peut souvent être écrite comme la somme d'autres réactions dont les constantes d'équilibre sont connues. La constante d'équilibre pour la réaction inconnue peut alors être calculée à partir des valeurs tabulées pour les autres réactions.

Pour illustrer cette procédure, considérons la réaction du  $N_2$  avec l' $O_2$  pour donner du  $NO_2$ . Cette réaction est une source importante de  $NO_2$  qui donne au smog urbain sa couleur brune typique. La réaction se produit normalement en deux étapes distinctes. Dans la première réaction (1), le  $N_2$  réagit avec l' $O_2$  aux températures élevées à l'intérieur d'un moteur à combustion interne pour donner du  $NO$ . Le  $NO$  libéré réagit ensuite avec de l' $O_2$  supplémentaire pour donner du  $NO_2$  (2). La constante d'équilibre pour chaque réaction à  $100^\circ\text{C}$  est également donnée.



L'addition des réactions (1) et (2) donne la réaction globale de  $N_2$  avec  $O_2$  :



Les expressions des constantes d'équilibre pour les réactions sont les suivantes :

$$K_1 = \frac{(NO)^2}{(N_2)(O_2)} \quad K_2 = \frac{(NO_2)^2}{(NO)^2(O_2)} \quad K_3 = \frac{(NO_2)^2}{(N_2)(O_2)^2}$$

Quelle est la relation entre  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$ , tous à 100°C ? L'expression pour  $K_1$  a  $[NO]^2$  au numérateur, l'expression pour  $K_2$  a  $[NO]^2$  au dénominateur, et  $[NO]^2$  n'apparaît pas dans l'expression pour  $K_3$ . Multiplication de  $K_1$  par  $K_2$  et annulation des termes  $[NO]^2$ ,

$$K_1 K_2 = \frac{(NO)^2}{(N_2)(O_2)} \times \frac{(NO_2)^2}{(NO)^2(O_2)} = \frac{(NO_2)^2}{(N_2)(O_2)^2} = K_3$$

Ainsi, le produit des expressions des constantes d'équilibre pour  $K_1$  et  $K_2$  est le même que l'expression des constantes d'équilibre pour  $K_3$  :

$$K_3 = K_1 K_2 = (2.0 \times 10^{-25})(6.4 \times 10^9) = 1.3 \times 10^{-15}$$

La constante d'équilibre d'une réaction qui est la somme de deux ou plusieurs réactions est égale au produit des constantes d'équilibre des réactions individuelles. En revanche, rappelons que selon la loi de Hess (voir le chapitre précédent sur la thermochimie),  $\Delta H$  pour la somme de deux ou plusieurs réactions est la somme des valeurs de  $\Delta H$  pour les réactions individuelles.

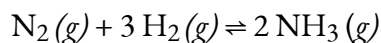
### Résumé

Il est important de se rappeler qu'une constante d'équilibre est toujours liée à une équation chimique spécifique, et si vous manipulez l'équation de quelque façon que ce soit, la valeur de  $K$  changera. Heureusement, les règles sont très simples :

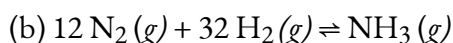
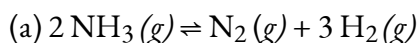
- L'écriture de l'équation à l'envers inversera l'expression d'équilibre (c'est-à-dire  $K' = 1/K$ )
- En multipliant les coefficients par un facteur commun  $n$ , on obtient  $K$  à la puissance correspondante de  $n$  (c'est-à-dire  $K' = K^n$  où  $n$  est un facteur commun)
- La constante d'équilibre pour une réaction qui est la somme de plusieurs équations d'équilibre chimique est le produit des constantes d'équilibre pour chacune des étapes (c'est-à-dire  $K' = K_1 K_2 K_3 \dots$ )

### Exemple 4.2.2 – Manipulation des constantes d'équilibre – 1

À 745 K,  $K$  est de 0,118 pour la réaction suivante :



Quelle est la constante d'équilibre pour chaque réaction connexe à 745 K ?



#### Solution

L'expression de la constante d'équilibre pour la réaction donnée de  $N_2(g)$  avec  $H_2(g)$  pour produire  $NH_3(g)$  à 745 K est la suivante :

$$K = \frac{(NH_3)^2}{(N_2)(H_2)^3} = 0.118$$

(a) Cette réaction est l'inverse de celle qui est donnée, de sorte que son expression de la constante d'équilibre est la suivante :

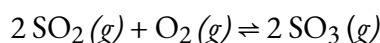
$$K' = \frac{1}{K} = \frac{(N_2)(H_2)^3}{(NH_3)^2} = \frac{1}{0.118} = 8.47$$

(b) Dans cette réaction, les coefficients stœchiométriques de la réaction donnée sont divisés par 2, de sorte que la constante d'équilibre est calculée comme suit :

$$K'' = \frac{(NH_3)}{(N_2)^{\frac{1}{2}}(H_2)^{\frac{3}{2}}} = K^{\frac{1}{2}} = \sqrt{K} = \sqrt{0.118} = 0.344$$

### Vérifiez votre apprentissage 4.2.2 – Manipulation des constantes d'équilibre – 1

À 527 °C, la constante d'équilibre de la réaction ci-dessous est de  $7,9 \times 10^4$ .



Calculer la constante d'équilibre pour la réaction suivante à la même température :

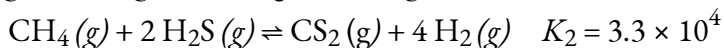
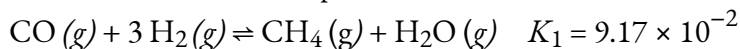


**Répondez**

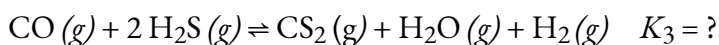
$$3.6 \times 10^{-3}$$

### Exemple 4.2.3 – Manipulation des constantes d'équilibre – 2

Les réactions suivantes se produisent à 1200°C :

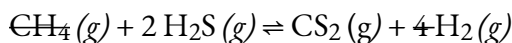
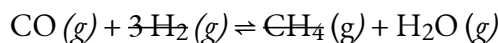


Calculer la constante d'équilibre pour la réaction suivante à la même température.



**Solution**

La clé pour résoudre ce problème est de reconnaître que la réaction 3 est la somme des réactions 1 et 2 :



Les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  sont données, il est donc facile de calculer  $K_3$  :

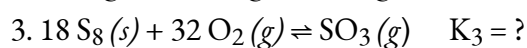
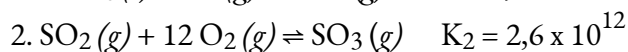
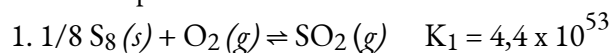
$$K_3 = K_1 K_2 = (9.17 \times 10^{-2})(3.3 \times 10^4) = 3.03 \times 10^3$$

### Vérifiez votre apprentissage 4.2.3 – Manipulation des constantes d'équilibre – 2

Dans la première des deux étapes de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique, le soufre élémentaire réagit avec l'oxygène pour produire du dioxyde de soufre. Dans la deuxième étape, le dioxyde de soufre réagit avec de l'oxygène supplémentaire pour former du trioxyde de soufre. La réaction de chaque étape est indiquée, ainsi que la valeur de la constante d'équilibre



correspondante à 25°C. Calculer la constante d'équilibre pour l'ensemble de la réaction à cette même température.



### Réponse

$$K_3 = 1.1 \times 10^{66}$$

### Équilibres impliquant des gaz

Pour les réactions qui impliquent des espèces en solution, les concentrations utilisées dans les calculs d'équilibre sont des molarités, exprimées en moles/litre. Pour les gaz, cependant, les activités de chaque composant de la réaction sont exprimées en termes de pressions partielles plutôt que de molarité, où l'état standard est 1 bar de pression. Parfois, le symbole  $K_P$  est utilisé pour mettre en évidence les constantes d'équilibre calculées à partir des pressions partielles. Pour la réaction générale  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , dans laquelle tous les composants sont des gaz, l'expression de la constante d'équilibre *doit* être écrite comme le rapport des pressions partielles des produits et des réactifs (chacun élevé à son coefficient dans l'équation chimique) :

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

4.2.4

Ainsi, le  $K_P$  pour la décomposition du  $\text{N}_2\text{O}_4$  est le suivant :

$$K_P = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Le  $K_P$  est une quantité sans unité parce que la quantité qui est effectivement utilisée pour le calculer est une "pression effective", le rapport entre la pression mesurée et un état standard de 1 bar, qui produit une quantité sans unité. Mais qu'en est-il si nous devons décrire un équilibre de la phase gazeuse en unités de concentration ?

Comme les pressions partielles sont généralement exprimées en bar, la concentration molaire d'un gaz et sa pression partielle n'ont pas la même valeur numérique. Par conséquent, si nous recalculions  $K$  en utilisant les concentrations molaires (comme les solutés) au lieu des pressions partielles, nous obtiendrions une nouvelle constante d'équilibre, appelée  $K_C$ . La valeur numérique résultante de  $K_C$  serait très probablement différente de celle de  $K_P$ . Elles sont cependant liées par la constante idéale du gaz ( $R$ ) et la température absolue ( $T$ ) – ceci parce que la pression partielle d'un gaz est directement proportionnelle à sa concentration à température constante. Cette relation peut être dérivée de l'équation du gaz idéal, où  $M$  est la concentration molaire du gaz, nV.

$$PV = nRT$$

$$P = (n/V)RT$$

$$P = MRT$$

4.2.5

Ainsi, à température constante, la pression d'un gaz est directement proportionnelle à sa concentration.

Par conséquent, l'équation reliant  $K_C$  et  $K_P$  est dérivée comme suit. Pour la réaction en phase gazeuse  $mA + nB \rightleftharpoons xC + yD$  :

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{(P_C)^x (P_D)^y}{(P_A)^m (P_B)^n} \\ &= \frac{([C] \times RT)^x ([D] \times RT)^y}{([A] \times RT)^m ([B] \times RT)^n} \\ &= \frac{[C]^x [D]^y}{[A]^m [B]^n} \times \frac{(RT)^{x+y}}{(RT)^{m+n}} \\ &= K_C (RT)^{(x+y)-(m+n)} \\ &= K_C (RT)^{\Delta n} \end{aligned}$$

Par conséquent, la relation entre  $K_C$  et  $K_P$  est

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$


4.2.6

où  $K_C$  est la constante d'équilibre exprimée en unités de concentration (mol/L),  $K_P$  est la constante d'équilibre exprimée en unités de pression (bars), la température est exprimée comme la température absolue en Kelvin,  $R$  est la constante de gaz idéale dans les unités appropriées ( $R = 0,083145 \text{ bar}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ) et  $\Delta n$  est la différence entre la somme des coefficients des produits gazeux et la somme des coefficients des réactifs gazeux dans la réaction (le changement en moles de gaz entre les réactifs et les produits). Pour la réaction en phase gazeuse  $mA + nB \rightleftharpoons xC + yD$ , nous avons

$$\Delta n = (x + y) - (m + n)$$

4.2.7

Si tous les composants d'une réaction d'équilibre sont gazeux, la constante d'équilibre doit être  $K_P$  car son expression est dérivée uniquement des pressions partielles et donc en unités de pression. Le calcul de  $K_C$  ne sera approprié que dans les cas où l'on dispose de concentrations de gaz. Lorsque vous résolvez des problèmes d'équilibre, soyez conscient des données fournies et donc si vous devrez utiliser  $K_C$  ou  $K_P$

dans votre solution. 

**NOTE :**

Selon l'équation

$$\Delta n = (x + y) - (m + n)$$

$K_P = K_C$  uniquement si les moles de produits gazeux et de réactifs gazeux sont les mêmes (c'est-à-dire  $\Delta n = 0$ ):

$$K_P = K_C(RT)^n$$

$$K_P = K_C(RT)^0$$

$$K_P = K_C$$

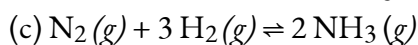
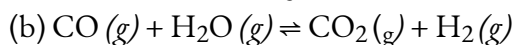
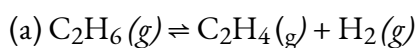
Selon l'équation ci-dessus,  $K_P = K_C$  *uniquement* si les moles de produits gazeux et de réactifs gazeux sont identiques (c'est-à-dire,  $\Delta n = 0$ ).

Pour la décomposition du  $N_2O_4$ , il y a 2 moles de produit gazeux et 1 mole de réactif gazeux, donc  $\Delta n = 1$ . Donc, pour cette réaction,

$$K_P = K_C(RT)^1 = K_C RT$$

**Exemple 4.2.4 – Calcul du  $K_p$** 

Écrivez les équations de conversion de  $K_C$  en  $K_P$  pour chacune des réactions suivantes :



Qu'est-ce que le  $K_p$  à cette température ?

**Solution**

(a)  $\Delta n = (2) - (1) = 1$

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} = K_C(RT)^1 = K_C(RT)$$

(b)  $\Delta n = (2) - (2) = 0$

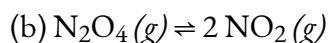
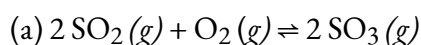
$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} = K_C(RT)^0 = K_C$$

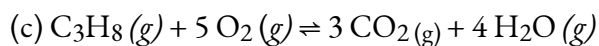
(c)  $\Delta n = (2) - (1 + 3) = -2$

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} = K_C(RT)^{-2} = \frac{K_C}{(RT)^2}$$

**Vérifiez votre apprentissage 4.2.4 – Calcul du  $K_p$** 

Écrivez les équations de conversion de  $K_C$  en  $K_P$  pour chacune des réactions suivantes, qui se produisent en phase gazeuse :





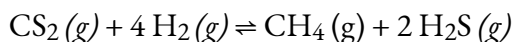
Quelle serait la valeur du  $K_P$  à cette température ?

**Réponse**

$$(a) K_P = K_C(RT)^{-1}; (b) K_P = K_C(RT); (c) K_P = K_C(RT)$$

**Exemple 4.2.5 – Calcul du  $K_P$**

Écrivez l'équation de la conversion de  $K_C$  en  $K_P$  pour la réaction suivante, qui se produit en phase gazeuse :



$K_C$  est égal à 0,28 pour la réaction suivante à 900°C, qu'est-ce que le  $K_P$  à cette température ?

**Solution**

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} = (0,28)[(0,0821)(1173)]^{-2} = 3,0 \times 10^{-5}$$

**Vérifiez votre apprentissage 4.2.5 – Calcul du  $K_P$**

Écrivez l'équation de la conversion de  $K_C$  en  $K_P$  pour la réaction suivante, qui se produit en phase gazeuse :



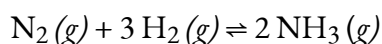
À 227°C, la réaction suivante a  $K_C = 0,0952$ , Quelle serait la valeur du  $K_P$  à cette température ?

**Réponse**

$$160 \text{ ou } 1,6 \times 10^2$$

**Exemple 4.2.6 – Calcul du  $K_P$  – Le processus Haber**

La constante d'équilibre pour la réaction de l'azote et de l'hydrogène pour donner de l'ammoniac est de 0,118 à 745 K. L'équation d'équilibre est la suivante :



Quel est le  $K_P$  pour cette réaction à la même température ?

**Solution**

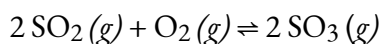
Cette réaction a 2 moles de produit gazeux et 4 moles de réactifs gazeux, donc  $\Delta n = (2 - 4) = -2$ . Nous connaissons  $K$ , et  $T = 745$  K. Ainsi, nous avons ce qui suit :

$$K_P = K_C(RT)^{-2} = \frac{K}{(RT)^2} = \frac{0,118}{\left\{ \left[ 0,08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right] [745 \text{ K}] \right\}^2} = 3,16 \times 10^{-5}$$

Comme  $K_P$  est une quantité sans unité, la réponse est  $K_P = 3,16 \times 10^{-5}$ .

**Vérifiez votre apprentissage 4.2.6 – Calcul du  $K_P$  – Le processus Haber**

Calculer le  $K_P$  pour la réaction



à 527°C, si  $K = 7,9 \times 10^4$  à cette température.

**Réponse**

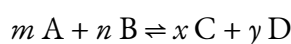
$$K_P = 1,2 \times 10^3$$

## Équilibres hétérogènes

### Le quotient de réaction, $Q$

Nous avons vu précédemment que la connaissance de l'ampleur de la constante d'équilibre dans un ensemble de conditions données permet aux chimistes de prédire l'ampleur d'une réaction. Souvent, cependant, les chimistes doivent décider si un système a atteint l'équilibre ou si la composition du mélange continuera à changer avec le temps.

Pour déterminer si un système a atteint l'équilibre, les chimistes utilisent une quantité appelée **quotient de réaction ( $Q$ )**. L'expression du quotient de réaction a exactement la même forme que l'expression de la constante d'équilibre, sauf que  $Q$  peut être dérivé d'un ensemble de valeurs mesurées à tout moment pendant la réaction de tout mélange de réactifs et de produits, que le système soit ou non à l'équilibre. Par conséquent, pour la réaction générale suivante :



le quotient de réaction est défini comme suit :

$$Q = \frac{(a_C)^x (a_D)^y}{(a_A)^m (a_B)^n}$$

4.2.7

Tout comme la constante d'équilibre, le quotient de réaction est sans dimension (pas d'unités) – ceci provient de l'utilisation des activités de l'espèce comme concentrations effectives. Comme précédemment, l'activité de chaque espèce participant à l'équilibre peut être représentée comme suit :

- Pour un soluté X,  $a_X \approx [X]$  en mol/L (notez que, là encore, cela ne s'applique pas aux solutions très concentrées)
- Pour les gaz,  $a_X = P_X$  en bar
- Pour les solides et les liquides purs,  $a_X = 1$

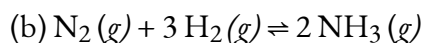
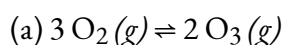
#### Trucs CHM1711

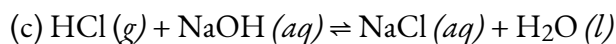
Pour rappel, les expressions du quotient de réaction,  $Q$ , et de la constante d'équilibre,  $K$ , sont construites exactement de la même manière, mais sont utilisées dans des circonstances différentes :

Concentrations/pressions partielles dans **un premier temps** →  $Q$   
 Concentration/pressions partielles **à l'équilibre** →  $K$

#### Exemple 4.2.6 – Rédaction des expressions du quotient de réaction

Écrivez l'expression du quotient de réaction pour chacune des réactions suivantes :



**Solution**

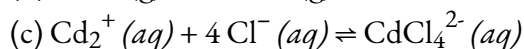
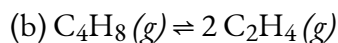
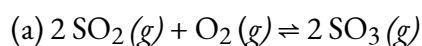
$$1. Q_C = \frac{(\text{O}_3)^2}{(\text{O}_2)^3}$$

$$2. Q_C = \frac{(\text{NH}_3)^2}{(\text{N}_2)(\text{H}_2)^3}$$

$$3. Q_C = \frac{[\text{NaCl}]}{[\text{HCl}][\text{NaOH}]}$$

**Vérifiez votre apprentissage 4.2.7 – Rédaction des expressions du quotient de réaction**

Écrivez l'expression du quotient de réaction pour chacune des réactions suivantes :

**Réponse**

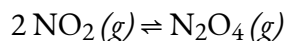
$$a. Q_C = \frac{(\text{SO}_3)^2}{(\text{SO}_2)^2 (\text{O}_2)}$$

$$b. Q_C = \frac{(\text{C}_2\text{H}_4)^2}{(\text{C}_4\text{H}_8)}$$

$$c. Q_C = \frac{(\text{CdCl}_4^{2-})}{(\text{Cd}^{2+})(\text{Cl}^-)^4}$$

**Exemple 4.2.8 – Évaluation du quotient de réaction**

Selon cette équation, le dioxyde d'azote gazeux forme du tétroxyde de diazote:



Lorsqu'on ajoute 0,10 mol de NO<sub>2</sub> dans un ballon de 1,0 L à 25°C, la concentration change de telle sorte qu'à l'équilibre, [NO<sub>2</sub>] = 0,016 mol/L et [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 0,042 mol/L.

a) Quelle est la valeur du quotient de réaction en unités de concentration, Q<sub>C</sub>, avant qu'une réaction ne se produise ?

(b) Quelle est la valeur de la constante d'équilibre en unités de concentration, K<sub>C</sub>, pour la réaction ?

**Solution**

(a) Avant la formation de tout produit, [NO<sub>2</sub>] =  $\frac{0.10 \text{ mol}}{1.0 \text{ L}}$  = 0,10 mol/L, et [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 0 mol/L. Donc,

$$Q_C = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0}{0.10^2} = 0$$

b) À l'équilibre, la valeur de la constante d'équilibre est égale à la valeur du quotient de réaction. À l'équilibre,

$$K_C = Q_C = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{0.042}{0.016^2} = 1.6 \times 10^2$$

La constante d'équilibre est de  $1,6 \times 10^2$ .

Notez que l'analyse dimensionnelle suggère que l'unité pour cette valeur  $K_C$  devrait être  $(\text{mol/L})^{-1}$ . Cependant, comme mentionné précédemment, il est courant d'omettre les unités pour les valeurs de  $K_C$  puisque c'est l'ampleur d'une constante d'équilibre qui relaie les informations utiles.

### Vérifiez votre apprentissage 4.2.8 – Évaluation du quotient de réaction

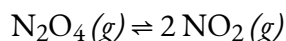
Pour la réaction  $2 \text{SO}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (g)$ , les concentrations à l'équilibre sont  $[\text{SO}_2] = 0,90 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{O}_2] = 0,35 \text{ mol/L}$ , et  $[\text{SO}_3] = 1,1 \text{ mol/L}$ . Quelle est la valeur de la constante d'équilibre,  $K_C$  ?

#### Réponse

$$K_C = 4,3$$

### Prévoir la direction du changement net à l'aide de $Q$

Pour comprendre comment l'information est obtenue à l'aide d'un quotient de réaction, examinons une fois de plus la dissociation du téroxyde de diazote en dioxyde d'azote,



pour laquelle  $K = 4,65 \times 10^{-3}$  à 298 K. Nous pouvons écrire  $Q_C$  pour cette réaction comme suit :

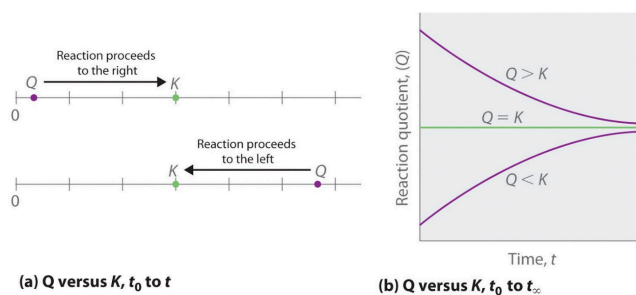
$$Q_2 = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Le tableau suivant présente les données de trois expériences dans lesquelles des échantillons du mélange réactionnel ont été obtenus et analysés à des intervalles de temps équivalents, et les valeurs correspondantes de  $Q$  ont été calculées pour chacune d'entre elles. Chaque expérience commence avec des proportions différentes de produit et de réactif :

Expérience	NO <sub>2</sub> (mol/L)	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (mol/L)	$Q = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
1	0	0.0400	$\frac{0^2}{0.0400} = 0$
2	0.0600	0	$\frac{(0.0600)^2}{0} = \text{ind. fini}$
3	0.0200	0.0600	$\frac{(0.0200)^2}{0.0600} = 6.67 \times 10^{-3}$

Comme le montrent ces calculs,  $Q$  peut avoir n'importe quelle valeur numérique entre 0 et l'infini (indéfini), c'est-à-dire que  $Q$  peut être supérieur, inférieur ou égal à  $K$ . La comparaison des valeurs de  $Q$  et de  $K$  permet de déterminer si un mélange réactionnel est déjà à l'équilibre et, dans le cas contraire, de prédire comment sa composition changera avec le temps pour atteindre l'équilibre (*c'est-à-dire* si la réaction se déroulera à droite ou à gauche comme indiqué). Il suffit de se rappeler que la composition d'un système qui n'est pas à l'équilibre changera d'une manière qui fait que  $Q$  s'approche de  $K$  :

- Si  $Q = K$ , par exemple, alors le système est **déjà à l'équilibre**, et aucun autre changement dans la composition du système ne se produira à moins que les conditions ne soient modifiées.
- Si  $Q < K$ , alors le rapport entre les concentrations de produits et les concentrations de réactifs est inférieur au rapport à l'équilibre. Par conséquent, **la réaction se déroulera à droite** comme écrit, en formant des produits aux dépens des réactifs
- Si  $Q > K$ , alors le rapport entre les concentrations de produits et les concentrations de réactifs est supérieur à l'équilibre, de sorte que **la réaction se déroulera à gauche** comme écrit, en formant des réactifs au détriment des produits. Ces points sont illustrés graphiquement dans la figure 4.2.1.



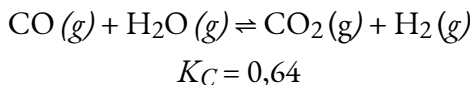
**Figure 4.2.1.** (a)  $Q$  et  $K$  sont tous deux représentés sous forme de points le long d'une ligne numérique : le système réagira toujours de la manière qui fait que  $Q$  se rapproche de  $K$ . (b) La modification de la



composition d'un système en fonction du temps est illustrée pour les systèmes dont les valeurs initiales sont  $Q > K$ ,  $Q < K$  et  $Q = K$ .

### Exemple 4.2.9 – Prévoir la direction de la réaction

Voici les concentrations initiales de réactifs et de produits pour trois expériences impliquant cette réaction :



Déterminez dans quelle direction la réaction se déroule lorsqu'elle atteint l'équilibre dans chacune des trois expériences indiquées.

Réactifs/Produits	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
[CO] <sub>i</sub>	0,0203 mol/L	0,011 mol/L	0,0094 mol/L
[H <sub>2</sub> O] <sub>i</sub>	0,0203 mol/L	0,0011 mol/L	0,0025 mol/L
[CO <sub>2</sub> ] <sub>i</sub>	0,0203 mol/L	0,037 mol/L	0,0015 mol/L
[H <sub>2</sub> ] <sub>i</sub>	0,0203 mol/L	0,046 mol/L	0,0076 mol/L

### Solution

Expérience 1 :

$$Q_C = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(0,0040)(0,0040)}{(0,0203)(0,0203)} = 0,039$$

$$Q_C < K_C (0,039 < 0,64)$$

La réaction va se déplacer vers la droite.

Expérience 2:

$$Q_C = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(0,037)(0,046)}{(0,011)(0,0011)} = 1,4 \times 10^2$$

$$Q_C > K_C (140 > 0,64)$$

La réaction va se déplacer vers la gauche.

Expérience 3:

$$Q_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{(0.0015)(0.0076)}{(0.0094)(0.0025)} = 0.48$$

$$Q_c < K_c \text{ (0,48 < 0,64)}$$

La réaction va se déplacer vers la droite.

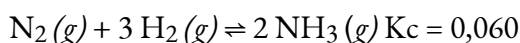
### Vérifiez votre apprentissage 4.2.9

Calculer le quotient de réaction et déterminer la direction dans laquelle chacune des réactions suivantes se déroulera pour atteindre l'équilibre.

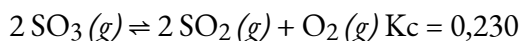
(a) Un flacon de 1,00 L contenant 0,0500 mole de NO (g), 0,0155 mole de Cl<sub>2</sub> (g) et 0,500 mole de NOCl :



b) Un flacon de 5,0 L contenant 17 g de NH<sub>3</sub>, 14 g de N<sub>2</sub> et 12 g de H<sub>2</sub> :



c) Un flacon de 2,00 L contenant 230 g de SO<sub>3</sub>(g) :



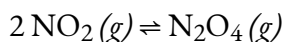
### Réponse

(a)  $Q_c = 6,45 \times 10^3$ , se déplace vers la droite. (b)  $Q_c = 0,23$ , se décale vers la gauche. (c)  $Q_c = 0$ , se décale vers la droite

### Questions

#### ★ Questions

1. Expliquez pourquoi un équilibre entre Br<sub>2</sub> (l) et Br<sub>2</sub> (g) ne serait pas établi si le contenant n'était pas étanche.
2. Si vous observez la réaction suivante à l'équilibre, est-il possible de dire si la réaction a commencé avec du NO<sub>2</sub> pur ou avec du N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur ?



3. Parmi les règles de solubilité dont il a été question précédemment figure la déclaration : Les carbonates, les phosphates, les borates et les arséniate – à l'exception de l'ion ammonium et des métaux alcalins – sont insolubles.

a. Écrivez l'expression de la constante d'équilibre de la réaction représentée par l'équation  $\text{CaCO}_3 \text{ (s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} \text{ (aq)} + \text{CO}_3^{2-} \text{ (aq)}$ . Est-ce que  $K_c > 1$ ,  $< 1$ , ou  $\approx 1$  ? Expliquez votre réponse.

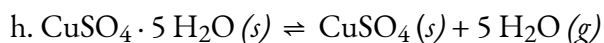
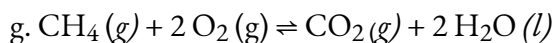
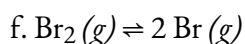
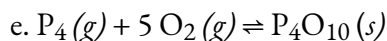
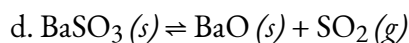
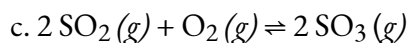
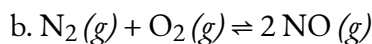
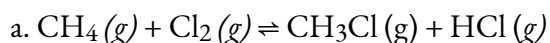
b. Écrivez l'expression de la constante d'équilibre de la réaction représentée par l'équation  $3 \text{ Ba}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ PO}_4^{3-} \text{ (aq)} \rightleftharpoons \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ (s)}$ . Est-ce que  $K_c > 1$ ,  $< 1$ , ou  $\approx 1$  ? Expliquez votre réponse.

4. Le benzène est l'un des composés utilisés comme renforçateurs d'octane dans l'essence sans plomb. Il est fabriqué par la conversion catalytique de l'acétylène en benzène :  $3 \text{ C}_2\text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (g)}$ . Quelle valeur de  $K_C$  rendrait cette réaction la plus utile commercialement ?  $K_C \approx 0,01$ ,  $K_C \approx 1$ , ou  $K_C \approx 10$ . Expliquez votre réponse.

5. Montrer que l'équation chimique complète, l'équation ionique totale et l'équation ionique nette de la réaction représentée par l'équation  $\text{KI} (aq) + \text{I}_2 (aq) \rightleftharpoons \text{KI}_3 (aq)$  donnent la même expression pour le quotient de réaction.  $\text{KI}_3$  est composé des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{I}_3^-$ .

6. Pour qu'un titrage soit efficace, la réaction doit être rapide et le rendement de la réaction doit être essentiellement de 100 %.  $K_C > 1$ ,  $< 1$ , ou  $\approx 1$  pour une réaction de titrage ?

7. Écrivez l'expression mathématique du quotient de réaction,  $Q_C$ , pour chacune des réactions suivantes :



8. Les concentrations ou pressions initiales des réactifs et des produits sont données pour chacun des systèmes suivants. Calculer le quotient de réaction et déterminer la direction dans laquelle chaque système va procéder pour atteindre l'équilibre.

a.  $2 \text{NH}_3 (g) \rightleftharpoons \text{N}_2 (g) + 3 \text{H}_2 (g)$   $K_C = 17$ ;  $[\text{NH}_3] = 0,20 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{N}_2] = 1,00 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{H}_2] = 1,00 \text{ mol/L}$

b.  $2 \text{NH}_3 (g) \rightleftharpoons \text{N}_2 (g) + 3 \text{H}_2 (g)$   $K_P = 6,8 \times 10^4$ ; pressions initiales :  $\text{NH}_3 = 2,00 \text{ atm}$ ,  $\text{N}_2 = 10,00 \text{ atm}$ ,  $\text{H}_2 = 10,00 \text{ atm}$

c.  $2 \text{SO}_3 (g) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 (g) + \text{O}_2 (g)$   $K_C = 0,230$ ;  $[\text{SO}_3] = 2,00 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{SO}_2] = 2,00 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{O}_2] = 2,00 \text{ mol/L}$

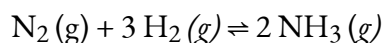
d.  $2 \text{SO}_3 (g) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 (g) + \text{O}_2 (g)$   $K_P = 6,5 \text{ atm}$ ; pressions initiales :  $\text{SO}_2 = 1,00 \text{ atm}$ ,  $\text{O}_2 = 1,130 \text{ atm}$ ,  $\text{SO}_3 = 0 \text{ atm}$

e.  $2 \text{NO} (g) + \text{Cl}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl} (g)$   $K_P = 2,5 \times 10^3$ ; pressions initiales :  $\text{NO} = 1,00 \text{ atm}$ ,  $\text{Cl}_2 = 1,00 \text{ atm}$ ,  $\text{NOCl} = 0 \text{ atm}$

f.  $\text{N}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NO} (g)$   $K_C = 0,050$ ;  $[\text{N}_2] = 0,100 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{O}_2] = 0,200 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{NO}] = 1,00 \text{ mol/L}$

### ★★ Questions

9. La réaction suivante a  $K_P = 4,50 \times 10^{-5}$  à 720 K.



Si une cuve de réaction est remplie de chaque gaz aux pressions partielles indiquées, dans quelle direction se déplacera-t-elle pour atteindre l'équilibre ?  $P(\text{NH}_3) = 93 \text{ atm}$ ,  $P(\text{N}_2) = 48 \text{ atm}$ , et  $P(\text{H}_2) =$

52

10. Déterminez si le système suivant est à l'équilibre. Si ce n'est pas le cas, dans quelle direction le système devra-t-il se déplacer pour atteindre l'équilibre ?

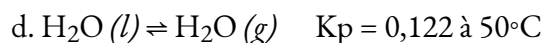
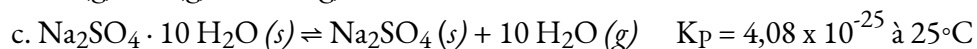
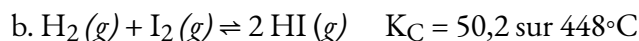


$[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 0,12 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,16 \text{ mol/L}$  et  $[\text{SO}_2] = 0,050 \text{ mol/l}$ .  $K_C$  pour la réaction est de 0,078.

11. Parmi les systèmes décrits à la question 8, lesquels donnent des équilibres homogènes ? Lesquels donnent des équilibres hétérogènes ?

12. Pour laquelle des réactions de la question 8 le  $K_C$  (calculé à partir des concentrations) est-il égal au  $K_P$  (calculé à partir des pressions) ?

13. Convertissez les valeurs de  $K_C$  en valeurs de  $K_P$  ou les valeurs de  $K_P$  en valeurs de  $K_C$ .



14. Quelle est la valeur de l'expression de la constante d'équilibre pour le changement  $\text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (g)$  à  $30^\circ\text{C}$  ? (Voir annexe F.)

15. Écrivez l'expression du quotient de réaction pour l'ionisation des HOCN dans l'eau.

16. Écrivez l'expression du quotient de réaction pour l'ionisation du  $\text{NH}_3$  dans l'eau.

17. Quelle est la valeur approximative de la constante d'équilibre  $K_P$  pour la variation  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 (l) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 (g)$  à  $25^\circ\text{C}$ . (La pression de vapeur a été décrite dans le chapitre précédent sur les liquides et les solides ; reportez-vous à ce chapitre pour trouver les informations pertinentes nécessaires à la résolution de ce problème).

### Réponses

1. L'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse ne peut être établi si le bouchon est retiré de la bouteille parce que le système n'est pas fermé ; l'un des composants de l'équilibre, la vapeur de  $\text{Br}_2$ , s'échapperait de la bouteille jusqu'à ce que tout le liquide ait disparu. Ainsi, plus de liquide s'évaporerait que ce qui peut se condenser de la phase gazeuse à la phase liquide.

2. Oui, en se basant sur le changement de couleur de la réaction, il est possible de déterminer la direction de la réaction.

3. (a)  $K_C = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $K_C < 1$ ; (b)  $K_C = 1 / [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$ ,  $K_C > 1$

$$K_C = \frac{[\text{C}_6\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_2]}$$

4. Depuis une valeur de  $K_C \approx 10$  signifie que  $\text{C}_6\text{H}_6$  prédomine sur  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Dans un tel cas, la réaction serait commercialement réalisable si le taux d'équilibre est approprié.

5. Totale ionique :  $\text{K}^+ (aq) + \text{I}^- (aq) + \text{I}_2 (aq) \rightleftharpoons \text{K}^+ (aq) + \text{I}_3^- (aq)$ , Ionique net :  $\text{I}^- (aq) + \text{I}_2 (aq) \rightleftharpoons \text{I}_3^- (aq)$

6.  $K_C > 1$

$$\text{a) } Q_C = \frac{[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HCl}]}{[\text{CH}_4][\text{Cl}_2]}$$

$$\text{b) } Q_C = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

$$\text{c) } Q_C = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

$$\text{d) } Q_C = [\text{SO}_2]$$

$$\text{e) } Q_C = \frac{1}{[\text{P}_4][\text{O}_2]^5}$$

$$\text{f) } Q_C = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]}$$

$$\text{g) } Q_C = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_4][\text{O}_2]^2}$$

$$\text{7. h) } Q_C = [\text{H}_2\text{O}]^5$$

8. (a)  $Q_C$  25 produit à gauche ; (b)  $Q_C$  0,22 produit à droite ; (c)  $Q_C$  indéfini produit à gauche ; (d)  $Q_C$  1,00 produit à droite ; (e)  $Q_C$  0 produit à droite ; (f)  $Q_C$  4 produit à gauche

9. Le système va se déplacer vers les réactifs pour atteindre l'équilibre.

10. Le système n'est pas à l'équilibre puisque  $Q < K$ , donc la réaction va se déplacer vers la droite.

11. (a) Homogène, (b) Homogène, (c) Homogène, (d) Homogène, (e) Homogène, (f) Homogène

12. F est le seul où  $K_C = K_P$

13. (a)  $K_P = 1,6 \times 10^{-4}$  ; (b)  $K_P = 50,2$  ; (c)  $K_C = 5,31 \times 10^{-39}$  ; (d)  $K_C = 4,60 \times 10^{-3}$

14.  $K_P = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,042$ .

$$\text{15. } Q_C = \frac{[\text{H}^+][\text{OCN}^-]}{[\text{HOCN}]}$$

$$\text{16. } Q_C = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{HN}_3]}$$

17. 0,717 atm

## 4.3 – RÉOLUTION DES PROBLÈMES D'ÉQUILIBRE

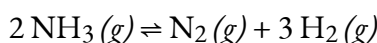
---

Nous savons qu'à l'équilibre, la valeur du quotient de réaction de toute réaction est égale à sa constante d'équilibre. Ainsi, nous pouvons utiliser l'expression mathématique de  $Q$  pour déterminer un certain nombre de quantités associées à une réaction à l'équilibre ou proche de l'équilibre. Si nous avons appris à identifier la direction dans laquelle une réaction va se déplacer pour atteindre l'équilibre, nous voulons étendre cette compréhension aux calculs quantitatifs. Nous le faisons en évaluant la façon dont les concentrations de produits et de réactifs changent lorsqu'une réaction s'approche de l'équilibre, en gardant à l'esprit les rapports stoechiométriques de la réaction. Cette approche algébrique des calculs d'équilibre sera explorée dans cette section.

### Changements relatifs de la concentration

Les changements de concentration ou de pression des réactifs et des produits se produisent lorsqu'un système réactionnel s'approche de l'équilibre. Dans cette section, nous verrons que nous pouvons relier ces changements les uns aux autres en utilisant les coefficients de l'équation chimique équilibrée décrivant le système. Nous utilisons la décomposition de l'ammoniac comme exemple.

En chauffant, l'ammoniac se décompose de manière réversible en azote et en hydrogène selon cette équation :



Si un échantillon d'ammoniac se décompose dans un système fermé et que la concentration de  $\text{N}_2$  augmente de 0,11 mol/L, la variation de la concentration de  $\text{N}_2$ ,  $\Delta[\text{N}_2] = [\text{N}_2]_f - [\text{N}_2]_i$ , est de 0,11 M. La variation est *positive* car la concentration de  $\text{N}_2$  *augmente*.

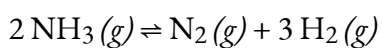
La modification de la concentration en  $\text{H}_2$ ,  $\Delta[\text{H}_2]$ , est également positive – la concentration en  $\text{H}_2$  augmente avec la décomposition de l'ammoniac. L'équation chimique nous dit que la variation de la concentration de  $\text{H}_2$  est trois fois plus importante que celle de la concentration de  $\text{N}_2$  car pour chaque mole de  $\text{N}_2$  produite, 3 moles de  $\text{H}_2$  sont produites.

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= 3 \times [\text{N}_2] \\ &= 3 \times (0.11 \text{ mol/L}) = 0.33 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Le changement de concentration de  $\text{NH}_3$ ,  $\Delta[\text{NH}_3]$ , est deux fois plus important que celui de  $\Delta[\text{N}_2]$  ; l'équation indique que 2 moles de  $\text{NH}_3$  doivent se décomposer pour chaque mole de  $\text{N}_2$  formée. Cependant, le changement de la concentration de  $\text{NH}_3$  est *négatif* car la concentration d'ammoniac *diminue au fur et à mesure* de sa décomposition.

$$\Delta[\text{NH}_3] = -2 \times \Delta[\text{N}_2] = -2 \times (0.11 \text{ mol/L}) = -0.22 \text{ mol/L}$$

Nous pouvons relier ces relations directement aux coefficients de l'équation



$$\Delta[\text{NH}_3] = -2 \times \Delta[\text{N}_2]$$

$$\Delta[\text{N}_2] = 0,11 \text{ mol/L}$$

$$\Delta[\text{H}_2] = 3 \times \Delta[\text{N}_2]$$

Notez que tous les changements d'un côté des flèches sont du même signe et que tous les changements de l'autre côté des flèches sont du signe opposé.

Si nous ne connaissons pas l'ampleur de la variation de la concentration de  $\text{N}_2$ , nous pourrions la représenter par le symbole  $+x$ .

$$\Delta[\text{N}_2] = +x$$

Les changements dans les autres concentrations seraient alors représentés comme :

$$\Delta[\text{H}_2] = 3 \times \Delta[\text{N}_2] = +3x$$

$$\Delta[\text{NH}_3] = -2 \times \Delta[\text{N}_2] = -2x$$

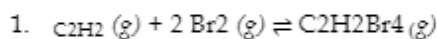
Les coefficients des termes  $\Delta$  sont identiques à ceux de l'équation équilibrée de la réaction.

$2 \text{NH}_3(g) \rightleftharpoons$	$\text{N}_2(g) +$	$3 \text{H}_2(g)$
$-2x$	$+x$	$+3x$

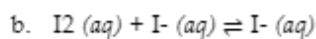
La façon la plus simple pour nous de trouver les coefficients des changements de concentration dans une réaction est d'utiliser les coefficients de l'équation chimique équilibrée. Le signe du coefficient est positif lorsque la concentration augmente ; il est négatif lorsque la concentration diminue.

### Exemple 4.3.1 – Déterminer les changements relatifs de la concentration

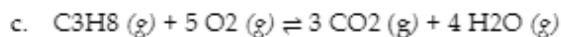
Complétez les changements de concentration pour chacune des réactions suivantes.



$$+x \quad \underline{\quad} \quad \underline{\quad}$$

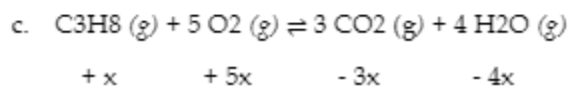
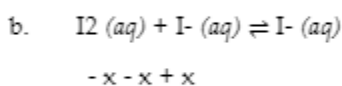
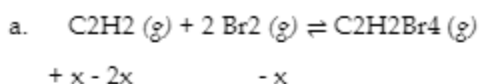


$$\underline{\quad} \quad \underline{\quad} \quad +x$$



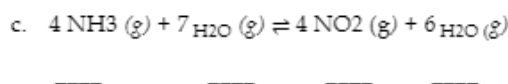
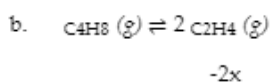
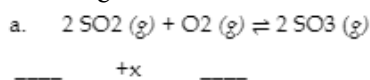
$$+x \quad \underline{\quad} \quad \underline{\quad} \quad \underline{\quad}$$

### Solution



### Vérifiez votre apprentissage 4.3.1

Complétez les changements de concentration pour chacune des réactions suivantes :



### Réponse

(a)  $+ 2x, + x, - 2x$ ; (b)  $+ x, - 2x$ ; (c)  $+ 4x, + 7x, - 4x, - 6x$  ou  $- 4x, - 7x, + 4x, + 6x$

### Calculs impliquant des concentrations ou des pressions à l'équilibre

Parce que la valeur du quotient de réaction de toute réaction à l'équilibre est égale à sa constante d'équilibre, nous pouvons utiliser l'expression mathématique de  $Q$  pour déterminer un certain nombre de quantités associées à une réaction à l'équilibre. Il peut être utile de garder à l'esprit que  $Q = K$  (à l'équilibre) dans toutes ces situations et qu'il n'existe que deux types de problèmes d'équilibre :

1. Calcul d'une constante d'équilibre. Si les concentrations/pressions partielles des réactifs et des produits à l'équilibre sont connues, la valeur de la constante d'équilibre pour la réaction peut être calculée.
2. Calcul des concentrations d'équilibre/pressions partielles. Si la valeur de la constante d'équilibre et toutes les concentrations / pressions d'équilibre, sauf une, sont connues, l'inconnue restante peut être calculée. En outre, si la valeur de la constante d'équilibre et un ensemble de concentrations ou de pressions de réactifs et de produits qui ne sont pas à l'équilibre sont connus, la quantité à l'équilibre peut être calculée.



Dans la discussion suivante, nous examinerons des exemples de calculs d'équilibre impliquant des solutés et des valeurs de  $K$  en unités de concentration ( $K_C$ ). Cependant, veuillez noter que les procédures de résolution de problèmes s'appliquent également aux réactions impliquant des gaz et des valeurs de  $K$  en unités de pression ( $K_P$ ).

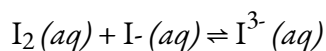
### Calcul d'une constante d'équilibre

Pour calculer une constante d'équilibre, il faut disposer de suffisamment d'informations pour déterminer les concentrations d'équilibre de tous les réactifs et produits. Grâce à ces concentrations, nous pouvons résoudre l'équation pour  $K$ , car ce sera la seule inconnue.

Dans la section précédente, nous avons appris comment déterminer la constante d'équilibre d'une réaction si nous connaissons les concentrations des réactifs et des produits à l'équilibre. L'exemple suivant montre comment utiliser la stoechiométrie de la réaction et une combinaison des concentrations initiales et des concentrations à l'équilibre pour déterminer une constante d'équilibre. Cette technique, communément appelée tableau ICE – pour Initial, Changement, and Équilibre – sera utile pour résoudre de nombreux problèmes d'équilibre. Un graphique est généré à partir de la réaction d'équilibre en question. Les concentrations initiales des réactifs et des produits sont indiquées dans la première ligne du tableau ICE (il s'agit essentiellement de concentrations nulles dans le temps qui supposent qu'aucune réaction n'a eu lieu). La ligne suivante du tableau contient les changements de concentrations qui se produisent lorsque la réaction se rapproche de l'équilibre (n'oubliez pas de tenir compte de la stoechiométrie de la réaction). La dernière ligne contient les concentrations une fois que l'équilibre a été atteint.

#### Exemple 4.3.2 – Calcul d'une constante d'équilibre – 1

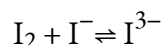
Les molécules d'iode réagissent de manière réversible avec les ions iodure pour produire des ions triiodure.



Si une solution dont les concentrations de  $\text{I}_2$  et  $\text{I}^-$  sont toutes deux égales à  $1\,000 \times 10^{-3}$  mol/L avant la réaction donne une concentration d'équilibre de  $\text{I}_2$  de  $6,61 \times 10^{-4}$  mol/L, quelle est la constante d'équilibre de la réaction ?

#### Solution

Nous commencerons ce problème en calculant les changements de concentration au fur et à mesure que le système se rapproche de l'équilibre. Ensuite, nous déterminons les concentrations d'équilibre et, enfin, la constante d'équilibre. Tout d'abord, nous établissons un tableau avec les concentrations initiales, les changements de concentration et les concentrations d'équilibre en utilisant  $-x$  comme changement de concentration de  $\text{I}_2$ .



<b>Concentration initiale (mol/L)</b>	$1.000 \times 10^{-3}$	$1.000 \times 10^{-3}$	0
<b>Changement (mol/L)</b>	- x	- x	+ x
<b>Concentration d'équilibre (mol/L)</b>	$1.000 \times 10^{-3} - x$	$1.000 \times 10^{-3} - x$	+ x

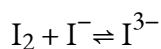
Puisque la concentration de I<sub>2</sub> à l'équilibre est donnée, nous pouvons résoudre x. À l'équilibre, la concentration de I<sup>2</sup> est donc de  $6,61 \times 10^{-4}$  M:

$$1.000 \times 10^{-3} - x = 6.61 \times 10^{-4}$$

$$x = 1.000 \times 10^{-3} - 6.61 \times 10^{-4}$$

$$x = 3.39 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Nous pouvons maintenant remplir le tableau avec les concentrations à l'équilibre.



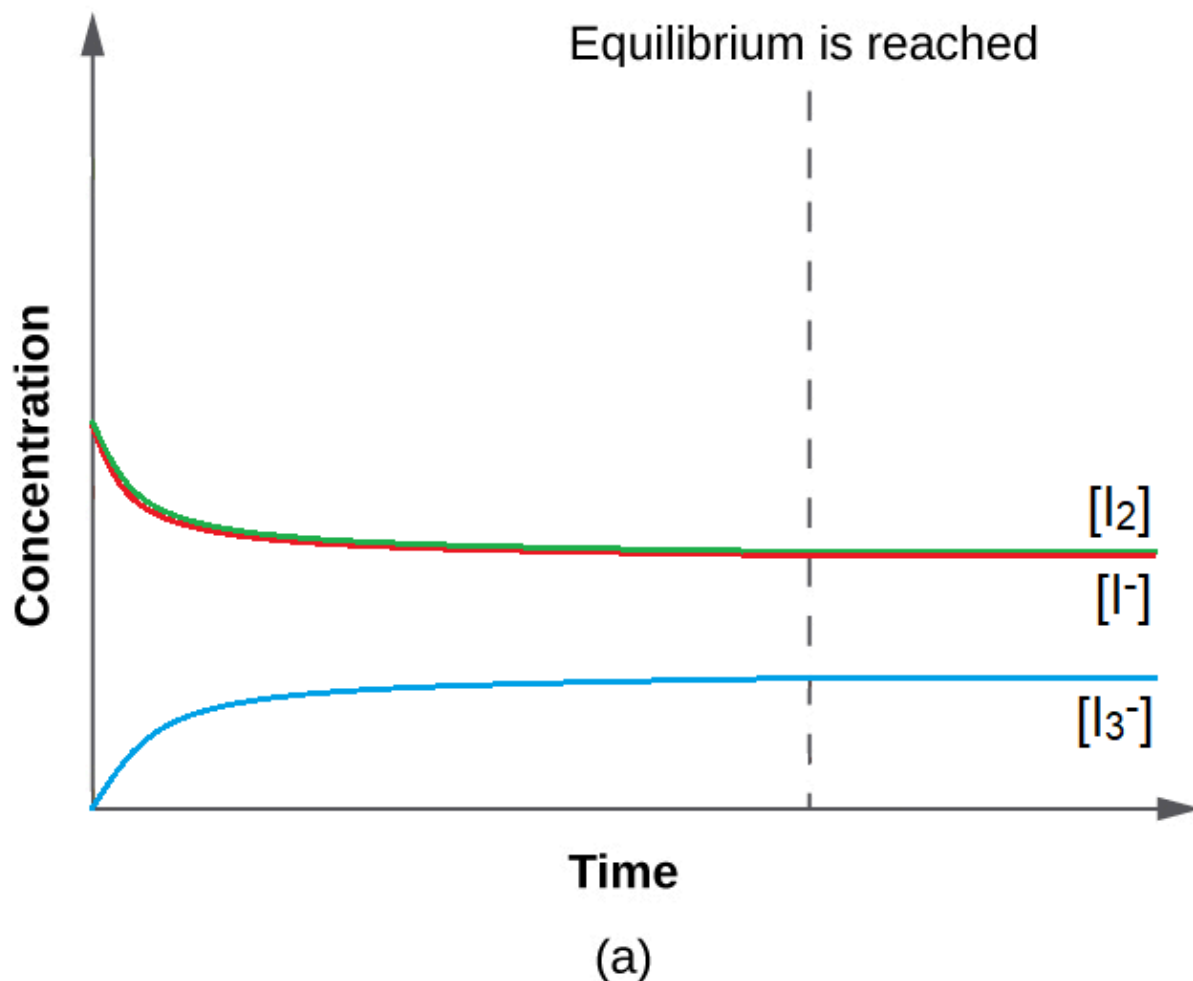
<b>Concentration initiale (mol/L)</b>	$1.000 \times 10^{-3}$	$1.000 \times 10^{-3}$	0
<b>Changement (mol/L)</b>	- x = $-3,39 \times 10^{-4}$	- x	+ x
<b>Concentration d'équilibre (mol/L)</b>	$6.61 \times 10^{-4}$	$6.61 \times 10^{-4}$	$3.39 \times 10^{-4}$

Nous calculons maintenant la valeur de la constante d'équilibre.

$$K = Q = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

$$= \frac{3.39 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{(6.61 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}})(6.61 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}})} = 776$$

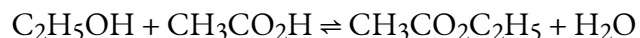
Cette valeur pour  $K$  est logique – elle est proche de 1, ce qui indique qu'à l'équilibre, le système contiendra des quantités comparables de réactifs et de produits. Cela est vrai lorsque l'on regarde la concentration à l'équilibre dans le tableau ICE, ou même que l'on visualise la proximité des courbes de concentration (dans un graphique) des espèces lorsque l'équilibre est atteint (figure 4.3.1).



**Figure 4.3.1.** Avec une valeur de  $K$  relativement proche de 1, les concentrations des réactifs et des produits se rapprochent les unes des autres lorsque le système se rapproche de l'équilibre.

### Vérifiez votre apprentissage 4.3.2 – Calcul d'une constante d'équilibre – 1

L'éthanol et l'acide acétique réagissent pour former de l'eau et de l'acétate d'éthyle, le solvant responsable de l'odeur de certains dissolvants de vernis à ongles :



Lorsqu'on laisse réagir 1,00 mol de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  et de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  dans 1 L de dioxane, l'équilibre est établi lorsqu'il reste 0,13 mol de chacun des réactifs. Calculer la constante d'équilibre pour la réaction. (Remarque : l'eau n'est pas un solvant dans cette réaction).

**Réponse**

$$K_C = 45$$

**Exemple 4.3.3 – Calcul d'une constante d'équilibre – 2**

Un échantillon de 1,00 mol de NOCl a été placé dans un réacteur de 2,00 L et chauffé à 227°C jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre. Le contenu du réacteur a ensuite été analysé et on a constaté qu'il contenait 0,056 mol de Cl<sub>2</sub>. Calculer le  $K_C$  à cette température. L'équation pour la décomposition de NOCl en NO et Cl<sub>2</sub> est la suivante :

**Solution**

La première étape de tout problème de ce type consiste à équilibrer l'équation chimique de la réaction (si elle n'est pas déjà équilibrée) et à l'utiliser pour dériver l'expression de la constante d'équilibre. Dans ce cas, l'équation est déjà équilibrée, et l'expression de la constante d'équilibre est la suivante :

$$K_C = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

Au départ, le système contient 1,00 mol de NOCl dans un récipient de 2,00 L. Ainsi,  $[\text{NOCl}]_i = 1,00 \text{ mol}/2,00 \text{ L} = 0,500 \text{ mol/L}$ . Les concentrations initiales de NO et de Cl<sub>2</sub> sont de 0 mol/L parce qu'initialement aucun produit n'est présent. De plus, on nous dit qu'à l'équilibre, le système contient 0,056 mol de Cl<sub>2</sub> dans un récipient de 2,00 L, donc  $[\text{Cl}_2]_f = 0,056 \text{ mol}/2,00 \text{ L} = 0,028 \text{ mol/L}$ . Nous insérons ces valeurs dans le tableau suivant :

$2 \text{NOCl}(g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(g) + \text{Cl}_2$			
	[NOCl]	NON	[Cl <sub>2</sub> ]
Concentration initiale (mol/ L)	0.500	0	0
Changement (mol/L)			
Concentration d'équilibre (mol/L)			0.028

Nous utilisons les relations stœchiométriques données dans l'équation chimique équilibrée pour trouver la variation de la concentration de Cl<sub>2</sub>, la substance dont les concentrations initiale et finale sont connues :

$$\Delta [\text{Cl}_2] = [0,028 \text{ mol/L (final)} - 0,00 \text{ mol/L (initial)}] = + 0,028 \text{ mol/L}$$

Selon les coefficients de l'équation chimique équilibrée, 2 mol de NO sont produites pour 1 mol de Cl<sub>2</sub>, donc l'évolution de la concentration de NO est la suivante :

$$\Delta [\text{NO}] = \left( \frac{0,028 \text{ mol Cl}_2}{L} \right) \left( \frac{2 \text{ mol NO}}{1 \text{ mol Cl}_2} \right) = 0,056 \frac{\text{mol}}{L}$$

De même, 2 mol de NOCl sont consommées pour 1 mol de Cl<sub>2</sub> produite, donc l'évolution de la concentration de NOCl est la suivante :

$$\Delta [\text{NOCl}] = \left( \frac{0,028 \text{ mol Cl}_2}{L} \right) \left( \frac{-2 \text{ mol NO}}{1 \text{ mol Cl}_2} \right) = -0,056 \frac{\text{mol}}{L}$$

Nous insérons ces valeurs dans notre tableau :

<b>2 NOCl(g) ⇌ 2 NO(g) + Cl<sub>2</sub></b>			
	<b>[NOCl]</b>	<b>NO</b>	<b>[Cl<sub>2</sub>]</b>
Concentration initiale (M)	0.500	0	0
Changement (M)	- 0.056	+ 0.056	+ 0.028
Concentration d'équilibre (M)			0.028

Nous additionnons les chiffres des colonnes [NOCl] et [NO] pour obtenir les concentrations finales de NO et de NOCl :

$$[\text{NO}]_f = 0,000 \text{ M} + 0,056 \text{ M} = 0,056 \text{ M}$$

$$[\text{NOCl}]_f = 0,500 \text{ M} + (-0,056 \text{ M}) = 0,444 \text{ M}$$

Nous pouvons maintenant compléter le tableau :

$2 \text{NOCl}(g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(g) + \text{Cl}_2$			
	[NOCl]	NO	[Cl <sub>2</sub> ]
Concentration initiale (M)	0.500	0	0
Changement (M)	- 0.056	+ 0.056	+ 0.028
Concentration d'équilibre (M)	0.444	0.056	0.028

Nous pouvons maintenant calculer la constante d'équilibre de la réaction :

$$K_C = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{(0.056)^2 (0.028)}{0.444} = 4.5 \times 10^{-4}$$

### Vérifiez votre apprentissage 4.3.3 – Calcul d'une constante d'équilibre – 2

Le chimiste allemand Fritz Haber (1868-1934 ; prix Nobel de chimie 1918) a réussi à synthétiser de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) en faisant réagir 0,1248 M H<sub>2</sub> et 0,0416 M N<sub>2</sub> à environ 500°C (figure 4.3.2). À l'équilibre, le mélange contenait 0,00272 M NH<sub>3</sub>. Quel est le  $K_C$  pour la réaction  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  à cette température ? Quelle est la valeur du  $K_P$  ?



**Figure 4.3.2.** L'appareil de laboratoire original conçu par Fritz Haber et Robert Le Rossignol en 1908 pour synthétiser l'ammoniac à partir de ses éléments. Un lit catalytique métallique, où l'ammoniac était produit, se trouve dans le grand cylindre à gauche. Le procédé Haber-Bosch utilisé pour la production industrielle d'ammoniac utilise essentiellement le même procédé et les mêmes composants, mais à une échelle beaucoup plus grande. Malheureusement, le procédé Haber a permis à l'Allemagne de prolonger la Première Guerre mondiale lorsque les réserves allemandes de composés azotés, qui étaient utilisés pour les explosifs, ont été épuisées en 1914.

### Réponse

$$K_C = 0,105 ; K_P = 2,61 \times 10^{-5}$$

### Calcul de la (des) concentration(s) à l'équilibre

Dans ce type de problèmes d'équilibre, si nous connaissons la constante d'équilibre d'une réaction et les concentrations à l'équilibre de tous les réactifs et produits sauf un, nous pouvons calculer la concentration manquante.

#### Exemple 4.3.4 – Calcul d'une concentration manquante à l'équilibre

Les oxydes d'azote sont des polluants atmosphériques produits par la réaction de l'azote et de l'oxygène à haute température. À 2000°C, la valeur de la constante d'équilibre  $K_C$  de la réaction,  $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(g)$ , est de  $4,1 \times 10^{-4}$ . Calculer la concentration d'équilibre de  $\text{NO}(g)$

dans l'air à une pression de 1,00 atm et à 2000°C. Les concentrations d'équilibre de  $N_2$  et de  $O_2$  à cette pression et à cette température sont respectivement de 0,036 M et 0,0089 M.

### Solution

On nous donne toutes les concentrations d'équilibre sauf celle du NO. Ainsi, nous pouvons résoudre la concentration d'équilibre manquante en réorganisant l'équation pour la constante d'équilibre.

$$\begin{aligned} K_C &= \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} \\ [NO]^2 &= K_C [N_2][O_2] \\ [NO] &= \sqrt{K_C [N_2][O_2]} \\ &= \sqrt{(4.1 \times 10^{-4})(0.036)(0.0089)} \\ &= \sqrt{1.31 \times 10^{-7}} \\ &= 3.6 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Ainsi,  $[NO]$  est de  $3,6 \times 10^{-4}$  mol/L à l'équilibre dans ces conditions.

Nous pouvons vérifier notre réponse en substituant toutes les concentrations d'équilibre dans l'expression au quotient de réaction,  $Q_C$ , pour voir s'il est égal à la constante d'équilibre, et ainsi confirmer que le système est bien à l'équilibre.

$$\begin{aligned} Q_C &= \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} \\ &= \frac{(3.6 \times 10^{-4})^2}{(0.036)(0.0089)} \\ Q_C &= 4.0 \times 10^{-4} = K_C \end{aligned}$$

La réponse est logique ; notre valeur calculée donne la constante d'équilibre au sein de l'erreur associée aux chiffres significatifs du problème.

### Vérifiez votre apprentissage 4.3.4 – Calcul d'une concentration manquante à l'équilibre

La constante d'équilibre pour la réaction de l'azote et de l'hydrogène pour produire de l'ammoniac à une certaine température est de  $6,00 \times 10^{-2}$ . Calculer la concentration d'équilibre de l'ammoniac si les concentrations d'équilibre de l'azote et de l'hydrogène sont respectivement de 4,26 M et 2,09 M.

### Réponse

1,53 mol/L

Dans un autre scénario, si nous connaissons la constante d'équilibre d'une réaction et un ensemble de concentrations de réactifs et de produits qui *ne sont pas à l'équilibre*, nous pouvons calculer les changements de concentrations au fur et à mesure que le système s'équilibre, ainsi que les nouvelles concentrations à l'équilibre. La procédure typique peut être résumée en quatre étapes.



1. Déterminer la direction que prend la réaction pour parvenir à l'équilibre.
  - a. Rédigez une équation chimique équilibrée pour la réaction.
  - b. Si la direction dans laquelle la réaction doit se dérouler pour atteindre l'équilibre n'est pas évidente, calculer  $Q$  à partir des valeurs initiales et le comparer à  $K$  pour déterminer la direction du changement.
2. Déterminez les changements relatifs nécessaires pour atteindre l'équilibre, puis écrivez les concentrations d'équilibre en fonction de ces changements.
  - a. Définir les modifications des concentrations initiales qui sont nécessaires pour que la réaction atteigne l'équilibre. En général, nous représentons le plus petit changement avec le symbole  $x$  et exprimons les autres changements en termes de plus petit changement.
  - b. Définir les concentrations d'équilibre manquantes en fonction des concentrations initiales et des changements de concentration déterminés au point (a).
3. Résoudre le changement et les concentrations d'équilibre.
  - a. Substituer les concentrations d'équilibre dans l'expression pour la constante d'équilibre, résoudre  $x$ , et vérifier toutes les hypothèses utilisées pour trouver  $x$ .
  - b. Calculer les concentrations à l'équilibre.
4. Vérifiez l'arithmétique.
5. Vérifiez les concentrations d'équilibre calculées en les substituant dans l'expression d'équilibre et en déterminant si elles donnent la constante d'équilibre.

Parfois, une étape particulière peut différer d'un problème à l'autre – elle peut être plus complexe pour certains problèmes et moins complexe pour d'autres. Cependant, tout calcul des concentrations d'équilibre à partir d'un ensemble de concentrations initiales comportera ces étapes.

Pour résoudre les problèmes d'équilibre qui impliquent des changements de concentration, il est à nouveau très pratique de mettre en place une table de ICE.

#### Exemple 4.3.5 – Calcul des variations de concentration en réaction à l'équilibre

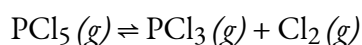
Dans certaines conditions, la constante d'équilibre  $K_C$  pour la décomposition de  $\text{PCl}_5(g)$  en  $\text{PCl}_3(g)$  et  $\text{Cl}_2(g)$  est de 0,0211. Quelles sont les concentrations d'équilibre de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  et  $\text{Cl}_2$  si la concentration initiale de  $\text{PCl}_5$  était de 1,00 M ?

#### Solution

Utilisez le processus par étapes décrit plus haut.

1. Déterminer la direction de la réaction.

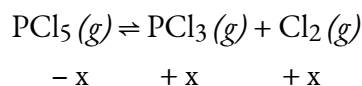
L'équation équilibrée pour la décomposition de la  $\text{PCl}_5$  est



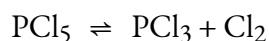
Comme nous n'avons pas de produits au départ,  $Q = 0$  et la réaction doit se faire vers la droite (vers les produits).

2. Déterminez les changements relatifs nécessaires pour atteindre l'équilibre, puis écrivez les concentrations d'équilibre en fonction de ces changements.

Représentons l'augmentation de la concentration de  $\text{PCl}_3$  par le symbole  $x$ . Les autres changements peuvent être écrits en termes de  $x$  en considérant les coefficients de l'équation chimique.



Les changements de concentration et les expressions pour les concentrations d'équilibre sont :



<b>Concentration initiale (M)</b>	1.00	0	0
<b>Changement (M)</b>	- x	+ x	+ x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	1.00 - x	0 + x = x	0 + x = x

3. Rechercher les concentrations de changement et d'équilibre.

La substitution des concentrations d'équilibre dans l'équation de la constante d'équilibre donne

$$\begin{aligned} K_C &= \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = 0.0211 \\ &= \frac{(x)(x)}{(1.00 - x)} \end{aligned}$$

Cette équation ne contient qu'une seule variable,  $x$ , la variation de la concentration. Nous pouvons écrire l'équation comme une équation quadratique et résoudre  $x$  en utilisant la formule quadratique.

$$0.0211 = \frac{(x)(x)}{(1.00 - x)}$$

$$0.0211(1.00 - x) = x^2$$

$$x^2 + 0.0211x - 0.0211 = 0$$

L'annexe C nous montre une équation de la forme  $ax^2 + bx + c = 0$  qui peut être réarrangée pour résoudre  $x$  :

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Dans ce cas,  $a = 1$ ,  $b = 0,0211$ , et  $c = -0,0211$ . En substituant les valeurs appropriées à  $a$ ,  $b$  et  $c$ , on obtient le rendement :

$$x = \frac{-0.0211 \pm \sqrt{(0.0211)^2 - 4(1)(-0.0211)}}{2(1)}$$

$$x = \frac{-0.0211 \pm \sqrt{(4.45 \times 10^{-4}) + (8.44 \times 10^{-2})}}{2}$$

$$x = \frac{-0.0211 \pm 0.291}{2}$$

D'où

$$x = \frac{-0.0211 + 0.291}{2} = 0.135$$

ou

$$x = \frac{-0.0211 - 0.291}{2} = -0.156$$

#### NOTE :

Les équations quadratiques ont souvent deux solutions différentes : une qui est physiquement **possible** et une qui est physiquement **impossible** (une racine inadmissible).

Une racine inadmissible pourrait être, par exemple, une valeur négative ou physiquement impossible (par exemple, si la "variation" dans un tableau ICE est de  $0,100 - x$ , et qu'une valeur possible pour  $x$  est  $0,300$ , alors cette valeur ne peut pas être physiquement possible car cela donnerait une valeur négative pour la concentration d'équilibre).

Dans ce cas, la deuxième solution ( $-0,156$ ) est physiquement impossible parce que nous savons que la variation doit être un nombre positif (sinon nous nous retrouverions avec des valeurs négatives pour les concentrations des produits). Ainsi,  $x = 0,135$  M.

Les concentrations d'équilibre sont les suivantes

$$[\text{PCl}_5] = 1,00 - 0,135 = 0,87 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3] = x = 0,135 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = x = 0,135 \text{ M}$$

## 4. Vérifiez l'arithmétique.

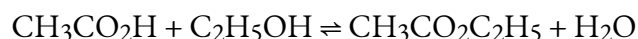
La substitution dans l'expression de  $K_c$  (pour vérifier le calcul) donne

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0.135)(0.135)}{0.87} = 0.021$$

La constante d'équilibre calculée à partir des concentrations d'équilibre est égale à la valeur de  $K_c$  donnée dans le problème (lorsqu'elle est arrondie au nombre approprié de chiffres significatifs). Ainsi, les concentrations d'équilibre calculées sont confirmées.

### Vérifiez votre apprentissage 4.3.5 – Calcul des variations de concentration en réaction à l'équilibre

L'acide acétique,  $CH_3CO_2H$ , réagit avec l'éthanol,  $C_2H_5OH$ , pour former de l'eau et de l'acétate d'éthyle,  $CH_3CO_2C_2H_5$ .



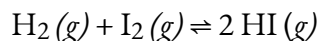
La constante d'équilibre de cette réaction à une certaine température, en utilisant le dioxane comme solvant, est de 4,0. Quelles sont les concentrations d'équilibre lorsque 0,15 mol de  $CH_3CO_2H$ , 0,15 mol de  $C_2H_5OH$ , 0,40 mol de  $CH_3CO_2C_2H_5$  et 0,40 mol de  $H_2O$  sont mélangés dans suffisamment de solvant à base de dioxane pour obtenir 1,0 L de solution ?

#### Réponse

$[CH_3CO_2H] = 0,36 \text{ M}$ ,  $[C_2H_5OH] = 0,36 \text{ M}$ ,  $[CH_3CO_2C_2H_5] = 0,17 \text{ M}$ ,  $[H_2O] = 0,17 \text{ M}$

### Vérifiez votre apprentissage 4.3.6 – Calcul des variations de concentration en réaction à l'équilibre

Un flacon de 1,00 L est rempli de 1,00 mole de  $H_2$  et de 2,00 moles de  $I_2$ . La valeur de la constante d'équilibre  $K_C$  pour la réaction de l'hydrogène et de l'iode réagissant pour former de l'iodure d'hydrogène est de 50,5 dans les conditions données. Quelles sont les concentrations d'équilibre de  $H_2$ ,  $I_2$  et  $HI$  en mol/L ?



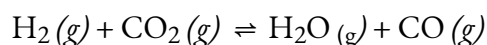
#### Réponse

$H_2 = 0,06 \text{ M}$ ,  $I_2 = 1,06 \text{ M}$ ,  $HI = 1,88 \text{ M}$

Considérons maintenant un autre exemple où nous pouvons utiliser une méthode de raccourci de racine carrée pour faciliter la résolution des problèmes. Si nous constatons que le terme fractionnaire composé de réactifs (dénominateur) et de produits (numérateur) a des carrés parfaits, nous pouvons prendre la racine carrée des deux côtés lors de la résolution pour  $x$ .

### Exemple 4.3.6 – La concentration change en réaction à l'équilibre – Racine carrée

La réaction de déplacement eau-gaz est importante dans plusieurs processus chimiques, comme la production de  $H_2$  pour les piles à combustible. Cette réaction peut s'écrire comme suit :



$K_C = 0,106$  à 700 K. Si on laisse un mélange de gaz qui contient initialement 0,0150 M en  $H_2$  et 0,0150 M en  $CO_2$  s'équilibrer à 700 K, quelles sont les concentrations finales de toutes les substances présentes ?

### Solution

Les concentrations initiales des réactifs sont  $[H_2]_i = [CO_2]_i = 0,0150$  M. Comme précédemment, nous nous concentrerons sur la *variation* des concentrations des différentes substances entre l'état initial et l'état final. Si nous définissons le changement de la concentration de  $H_2O$  comme  $x$ , alors  $\Delta [H_2O] = +x$ . Nous pouvons utiliser la stœchiométrie de la réaction pour exprimer les changements des concentrations des autres substances en termes de  $x$ . Par exemple, 1 mol de  $CO$  est produite pour 1 mol de  $H_2O$ , donc le changement de la concentration de  $CO$  peut être exprimé comme  $\Delta [CO] = +x$ . De même, pour chaque mole de  $H_2O$  produite, 1 mole de  $H_2$  et 1 mole de  $CO_2$  sont consommées, de sorte que la variation de la concentration des réactifs est exprimée par  $\Delta [H_2] = \Delta [CO_2] = -x$ . Nous saisissons les valeurs dans le tableau suivant et calculons les concentrations finales.

$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$				
	$[H_2]$	$[CO_2]$	$[H_2O]$	$[CO]$
Concentration initiale (M)	0.0150	0.0150	0	0
Changement (M)	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
Concentration d'équilibre (M)	$(0.0150 - x)$	$(0.0150 - x)$	$+x$	$+x$

Nous pouvons maintenant utiliser l'équation d'équilibre et le  $K$  donné pour résoudre  $x$  :

$$K = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = \frac{(x)(x)}{(0.150 - x)(0.150 - x)} = \frac{x^2}{(0.150 - x)^2} = 0.106$$

Nous pourrions résoudre cette équation avec la formule quadratique, mais il est beaucoup plus facile de résoudre pour  $x$  en reconnaissant que le côté gauche de l'équation est un carré parfait, c'est-à-dire,

$$\left( \frac{x}{0.0150 - x} \right)^2 = 0.106$$

En prenant la racine carrée des deux côtés de cette équation, on obtient

$$\left(\frac{x}{0.0150 - x}\right) = (0.106)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{x}{0.0150 - x} = 0.326$$

$$x = (0.326)(0.0150 - x)$$

$$1.326x = 0.00489$$

$$x = 0.00369 = 3.69 \times 10^{-3}$$

Les concentrations finales de toutes les espèces dans le mélange réactionnel sont les suivantes :

$$[H_2]_f = [H_2]_i + \Delta[H_2] = (0.0150 - 0.00369)M = 0.0113 M$$

$$[CO_2]_f = [CO_2]_i + \Delta[CO_2] = (0.0150 - 0.00369)M = 0.0113 M$$

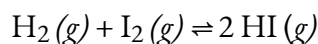
Nous pouvons vérifier notre travail en réinscrivant les valeurs calculées dans l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_C = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = \frac{(0.00369)^2}{(0.0113)^2} = 0.107$$

Pour deux chiffres significatifs, cette  $K_C$  est la même que la valeur donnée dans le problème, donc notre réponse est confirmée.

### Vérifiez votre apprentissage 4.3.7 – La concentration change en réaction à l'équilibre – Racine carrée

L'hydrogène gazeux réagit avec la vapeur d'iode pour donner de l'iodure d'hydrogène selon l'équation chimique suivante :



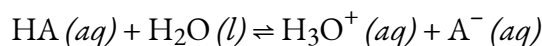
$K_C = 54,0$  à  $425^\circ\text{C}$ . Si  $0,172 M H_2$  et  $I_2$  sont injectés dans un réacteur et maintenus à  $425^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que le système s'équilibre, quelle est la concentration finale de chaque substance dans le mélange réactionnel ?

#### Réponse

$$[HI]_f = 0,270 M ; [H_2]_f = [I_2]_f = 0,037 M$$

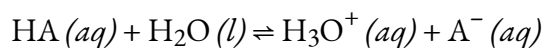
Il est parfois possible d'utiliser l'intuition chimique pour trouver des solutions à des problèmes d'équilibre sans pour autant résoudre une équation quadratique (ou plus compliquée). Cependant, il est d'abord utile de vérifier que l'équilibre peut être obtenu à partir de deux extrêmes : tous (ou principalement) les réactifs et tous (ou principalement) les produits.

Considérons l'ionisation de  $0,150 M HA$ , un acide faible.



$$K_C = 6.80 \times 10^{-4}$$

La façon la plus évidente de déterminer les concentrations d'équilibre serait de commencer dans un système ne contenant que des réactifs. C'est ce qu'on pourrait appeler le point de départ "tous les réactifs". En utilisant  $x$  pour la quantité d'acide ionisé à l'équilibre, on obtient le tableau et la solution de la ICE.



<b>Concentration initiale (M)</b>	0.150	—	0	0
<b>Changement (M)</b>	-x	—	+x	+x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	0.150 - x	—	+x	+x

La mise en place et la résolution de l'équation quadratique donne

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(x)(x)}{(0.150 - x)} = 6.80 \times 10^{-4}$$

En utilisant la racine positive (physique), les concentrations d'équilibre sont

$$[\text{HA}] = 0,150 - x = 0,140 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = x = 0,00977 \text{ M}$$

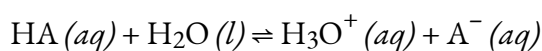
Une façon moins évidente de résoudre le problème serait de supposer que *tout* l'HA ionise d'abord, *et* que le système s'équilibre. C'est ce que l'on pourrait appeler le point de départ "tous les produits". En supposant que tout l'HA ionisé donne

$$[\text{HA}] = 0,150 - 0,150 = 0 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0 + 0,150 = 0,150 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = 0 + 0,150 = 0,150 \text{ M}$$

En utilisant ces données comme concentrations initiales et " $y$ " pour représenter la concentration d'HA à l'équilibre, voici le tableau ICE pour ce point de départ.



<b>Concentration initiale (M)</b>	0	—	0.150	0.150
<b>Changement (M)</b>	+y	—	-y	-y
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	+y	—	0.150 - y	0.150 - y

La mise en place et la résolution de l'équation quadratique donne

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(0.150 - y)(0.150 - y)}{(y)} = 6.80 \times 10^{-4}$$

$$6.80 \times 10^{-4}y = 0.0225 - 0.300y + y^2$$

Conservez quelques chiffres significatifs supplémentaires pour minimiser les problèmes d'arrondissement.

$$y^2 - 0.30068y + 0.022500 = 0$$

$$y = \frac{0.30068 \pm \sqrt{(0.30068)^2 - (4)(1)(0.022500)}}{(2)(1)}$$

$$y = \frac{0.30068 \pm 0.020210}{2}$$

En arrondissant chaque solution à trois chiffres significatifs, on obtient

$$y = 0,160 \text{ M} \text{ ou } y = 0,140 \text{ M}$$

L'utilisation de la racine physiquement significative (0,140 M) donne les concentrations d'équilibre comme

$$[\text{HA}] = y = 0,140 \text{ M}$$

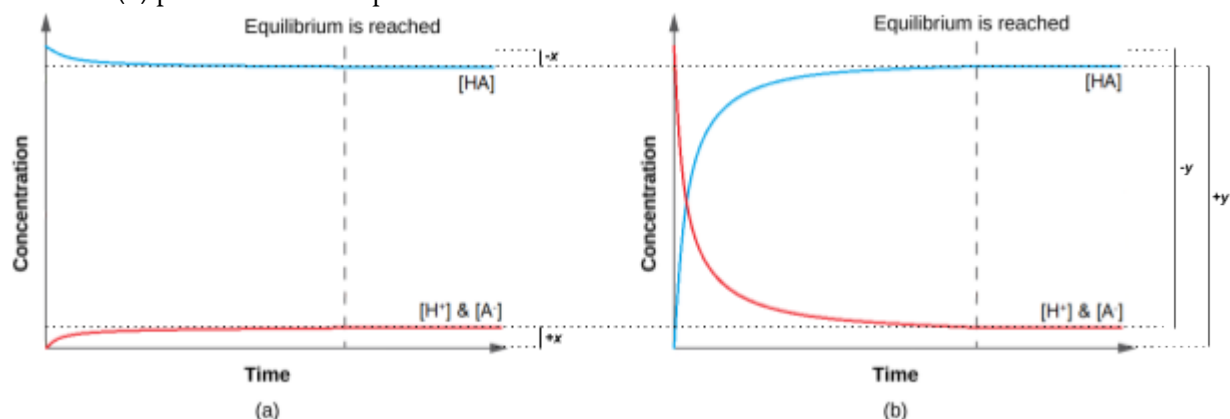
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,150 - y = 0,010 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = 0,150 - y = 0,010 \text{ M}$$

Ainsi, les deux approches donnent les mêmes résultats (à trois *décimales de précis*), et montrent que les *deux* points de départ conduisent aux mêmes conditions d'équilibre (figure 4.3.3). Le point de départ "tous les réactifs" a donné lieu à une variation relativement faible ( $x$ ) parce que le système était proche de l'équilibre, tandis que le point de départ "tous les produits" a donné lieu à une variation relativement importante ( $y$ ) qui était proche de la taille des concentrations initiales. Remarquez que le graphique de la partie (a) de la figure 4.3.3 présente peu de changement de concentration ; on peut donc



dire qu'un système qui commence "près" de l'équilibre n'aura besoin que d'un "petit" changement des conditions ( $x$ ) pour atteindre l'équilibre.



**Figure 4.3.3.** Quel que soit le point de départ, que ce soit avec 100 % de réactifs en (a) ou 100 % de produits en (b), on se retrouve quand même au même point d'équilibre. (a) La variation des concentrations de réactifs et de produits est représentée par la réaction  $\text{HA} (aq) \rightleftharpoons \text{H}^+ (aq) + \text{A}^- (aq)$  approche de l'équilibre, lorsque l'on part d'un point de départ "tous réactifs". (b) Le changement dans les concentrations des réactifs et des produits est représenté par la réaction  $\text{HA} (aq) \rightleftharpoons \text{H}^+ (aq) + \text{A}^- (aq)$  approche de l'équilibre, en partant d'un point de départ "tous produits".

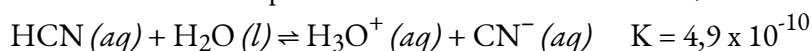
Rappelons qu'une petite valeur de  $K$  signifie que très peu de réactifs forment des produits et qu'un grand  $K$  signifie que la plupart des réactifs forment des produits. Si le système peut être agencé de manière à ce qu'il commence à être "proche" de l'équilibre, alors si la variation ( $x$ ) est faible par rapport à une quelconque concentration initiale, elle peut être négligée. Les deux exemples suivants le démontrent.

**NOTE :**

Pour les problèmes d'équilibre dans le CHM1711, "*x est petit*" est officiellement défini comme résultant d'une erreur **inférieure à 5%**.

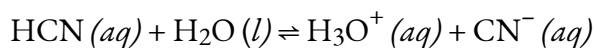
**Exemple 4.3.7 – Solution approximative commençant près de l'équilibre**

Quelles sont les concentrations à l'équilibre d'une solution de HCN à 0,15 M ?



**Solution**

L'utilisation de " $x$ " pour représenter la concentration de chaque produit à l'équilibre donne ce tableau ICE.



<b>Concentration initiale (M)</b>	0.15	—	0	0
<b>Changement (M)</b>	-x	—	+x	+x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	0.15 - x	—	+x	+x

La solution exacte peut être obtenue en utilisant la formule quadratique avec

$$K = \frac{(x)(x)}{(0.15 - x)}$$

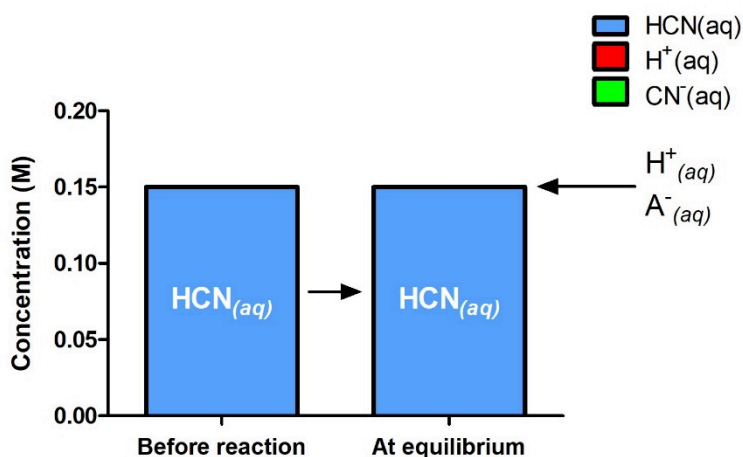
résoudre

$$x^2 + (4.9 \times 10^{-10}) - (7.35 \times 10^{-11}) = 0$$

$$x = 8.56 \times 10^{-6} \text{ M (3 sig. figs.)} = 8.6 \times 10^{-6} \text{ M (2 sig. figs.)}$$

Ainsi,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] = x = 8,6 \times 10^{-6} \text{ M}$  et  $[\text{HCN}] = 0,15 - x = 0,15 \text{ M}$ .

Dans ce cas, l'intuition chimique peut fournir une solution plus simple. À partir de la constante d'équilibre et des conditions initiales,  $x$  doit être petit par rapport à 0,15 M. Plus formellement, si  $x \ll 0,15$ , alors  $0,15 - x \approx 0,15$  (la figure 4.3.4 le démontre visuellement).



**Figure 4.3.4.** Les concentrations du réactif et des produits sont indiquées au départ et à l'équilibre pour la réaction suivante :  $\text{HCN}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{CN}^-(aq)$ . La réaction commence avec seulement  $\text{HCN}(aq)$ , mais même à l'équilibre, on peut dire que les

quantités relatives de  $H^+$  et  $CN^-$  sont si faibles qu'elles sont négligeables – il n'y a pratiquement encore que le réactif qui démontre la valeur  $K$  extrêmement faible de la réaction et confirme la validité de l'hypothèse selon laquelle  $0,15 - x \approx 0,15$ .

Si cette hypothèse est vraie, alors elle simplifie l'obtention de  $x$

$$K_C = \frac{(x)(x)}{(0,15 - x)} \approx \frac{x^2}{0,15}$$

$$4,9 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15}$$

$$x^2 = (0,15)(4,9 \times 10^{-10}) = 7,4 \times 10^{-11}$$

$$x = \sqrt{7,4 \times 10^{-11}} = 8,6 \times 10^{-6} M$$

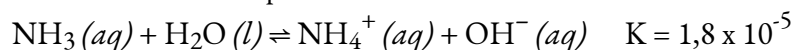
Dans cet exemple, la résolution de l'équation exacte (quadratique) et l'utilisation d'approximations ont donné le même résultat à deux chiffres significatifs. Bien que la plupart du temps l'approximation soit un peu différente de la solution exacte, tant que l'erreur est inférieure à 5%, la solution approximative est considérée comme valable. Dans ce problème, les 5% s'appliquent à  $(0,15 - x) \approx 0,15 M$ , donc si

$$\frac{x}{0,15} \times 100\% = \frac{8,6 \times 10^{-6}}{0,15} \times 100\% = 0,006\%$$

est inférieure à 5 %, comme c'est le cas ici, l'hypothèse est valable. La solution approximative est donc une solution valable.

### Vérifiez votre apprentissage 4.3.8 – Solution approximative commençant près de l'équilibre

Quelles sont les concentrations d'équilibre dans une solution de  $NH_3$  à 0,25 M ?



Supposez que  $x$  est bien inférieur à 0,25 M et calculez l'erreur dans votre hypothèse.

#### Réponse

$[OH^-] = [NH_4^+] = 0,0021 M$  ;  $[NH_3] = 0,25 M$ , erreur = 0,84%.

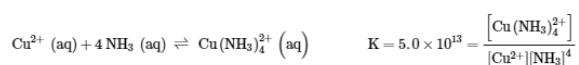


Chaque fois que vous faites l'hypothèse que  $[initial] \approx [équilibre]$  parce que l'erreur est inférieure à 5%, vous DEVEZ effectivement faire les calculs et vérifier si l'erreur est effectivement inférieure à 5% et donc que l'hypothèse est valable.

Le deuxième exemple exige que l'information originale soit un peu traitée, mais elle peut encore être résolue en utilisant une petite approximation  $x$ .

### Exemple 4.3.8 – Solution approximative après modification de la concentration de départ

Les ions de cuivre(II) forment un ion complexe en présence d'ammoniac



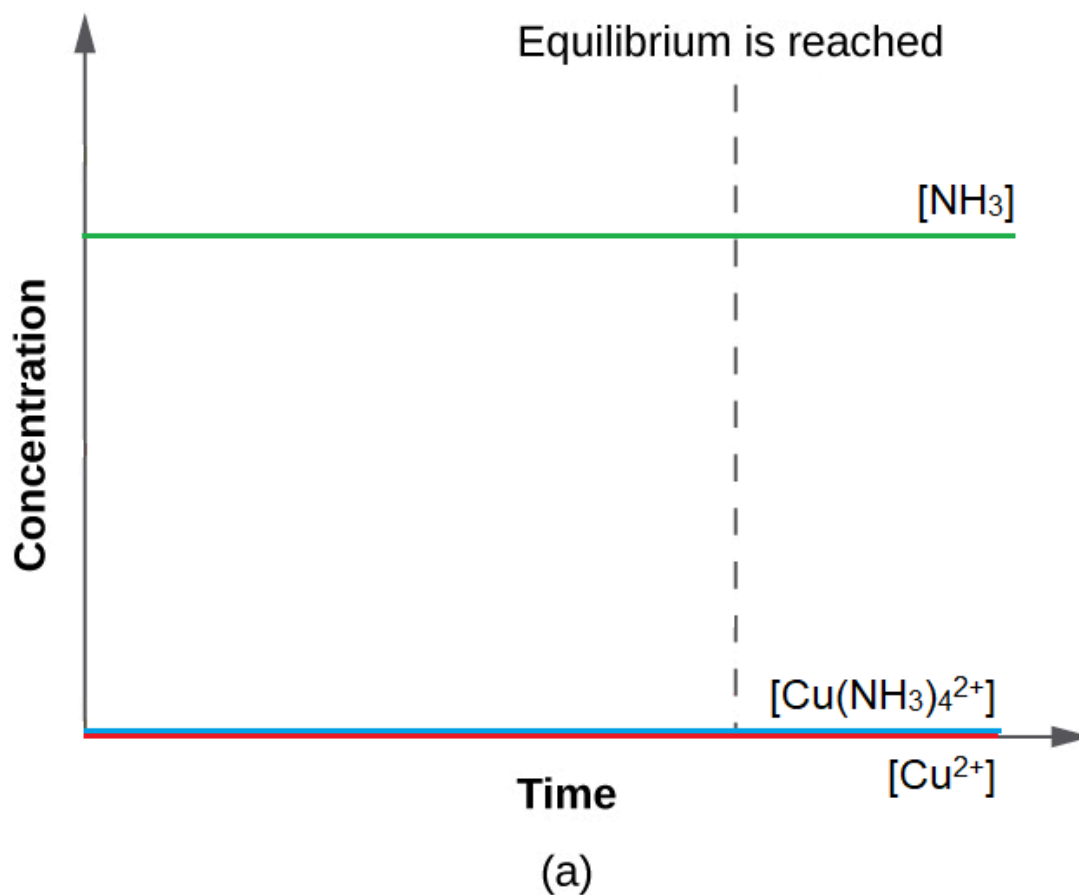
Si l'on ajoute 0,010 mol  $\text{Cu}^{2+}$  à 1,00 L d'une solution de 1,00 M  $\text{NH}_3$ , quelles sont les concentrations lorsque le système atteint l'équilibre ?

### Solution

La concentration initiale de cuivre(II) est de 0,010 M. La constante d'équilibre est très grande, il serait donc préférable de commencer avec le plus de produit possible car "tous les produits" est beaucoup plus proche de l'équilibre que "tous les réactifs" (figure 4.3.5). Par conséquent, pour simplifier nos calculs, supposons que la réaction se termine à 100 %. Notez que  $\text{Cu}^{2+}$  est le réactif limitant ; si la totalité des 0,010 M réagit pour former un produit, les concentrations seraient

être

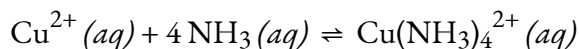
$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}] &= 0,010 - 0,010 = 0 \text{ M} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] &= 0,010 \text{ M} \\ [\text{NH}_3] &= 1,00 - 4 \times 0,010 = 0,96 \text{ M} \end{aligned}$$



**Figure 4.3.5.** La valeur  $K$  est très importante pour la réaction d'équilibre  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ , les produits sont donc très fortement favorisés. La *modification*

de la concentration des produits et des réactifs est presque minimale car, dans l'état actuel des choses, la concentration relative de toutes les espèces correspond déjà presque aux quantités relatives à l'équilibre, où le produit est proche de sa concentration maximale possible.

L'utilisation de ces valeurs "décalées" comme concentrations initiales, avec  $x$  comme concentration d'ions cuivre(II) libres à l'équilibre, donne ce tableau de la ICE.



<b>Concentration initiale (M)</b>	0	0.96	0.010
<b>Changement (M)</b>	+x	+4x	-x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	+x	0.96 + 4x	0.010 - x

Comme nous commençons à nous rapprocher de l'équilibre,  $x$  doit être petit pour que

$$\begin{aligned} 0.96 + 4x &\approx 0.96 \text{ M} \\ 0.010 - x &\approx 0.010 \text{ M} \\ K_C &= \frac{(0.010 - x)}{x(0.96 - 4x)^4} \approx \frac{(0.010)}{x(0.96)^4} = 5.0 \times 10^{13} \\ x &= \frac{(0.010 - x)}{K_C(0.96)^4} = 2.4 \times 10^{-16} \text{ M} \end{aligned}$$

Choisissez la plus petite concentration pour la règle des 5 % – en divisant une valeur par la plus petite valeur possible, on obtient l'erreur la plus grande possible pour mettre réellement la règle des 5 % à l'épreuve.

$$\frac{2.4 \times 10^{-16}}{0.010} \times 100\% = 2 \times 10^{-12}\%$$

Ce chiffre est bien inférieur à 5 %, les hypothèses sont donc valables. Les concentrations à l'équilibre sont

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}] &= x = 2,4 \times 10^{-16} \text{ M} \\ [\text{NH}_3] &= 0,96 - 4x = 0,96 \text{ M} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] &= 0,010 - x = 0,010 \text{ M} \end{aligned}$$

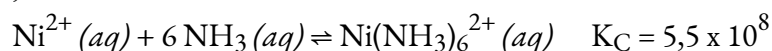
Si nous soustrayons  $x$  de 0,010 M, par exemple, nous obtenons 0,00999999... M qui, en comptant les chiffres significatifs, s'arrondit de toute façon à 0,010 M.

Dans l'ensemble, nous avons commencé avec une concentration beaucoup plus élevée de réactif par rapport au produit – notez que nous utilisons du  $\text{Cu}^{2+}$ , donc au départ, nous avons la concentration de produits la plus élevée possible. Mais comme  $K$  a une valeur très grande, la *modification de la concentration est* maintenue minimale puisque ce mélange réactionnel correspond presque pratiquement à ce que l'on attend à l'équilibre.

En partant de la quantité maximale de produit, ce système était proche de l'équilibre et la variation ( $x$ ) était très faible – cette très faible variation était notamment due à l'absence totale de  $\text{Cu}^{2+}$  au départ (nous en parlons dans le contexte du principe du Châtelier dans la section suivante). Avec seulement un petit changement nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'équation pour  $x$  a été grandement simplifiée et a donné un résultat valide bien en dessous du maximum d'erreur de 5%.

### Vérifiez votre apprentissage 4.3.9 – Solution approximative après modification de la concentration de départ

Quelles sont les concentrations d'équilibre lorsque 0,25 mol de  $\text{Ni}^{2+}$  est ajouté à 1,00 L de solution  $\text{NH}_3$  à 2,00 M ?



Avec une constante d'équilibre aussi élevée, il faut d'abord former autant de produit que possible, puis supposer qu'il ne reste qu'une petite quantité ( $x$ ) du produit. Calculez l'erreur de votre hypothèse.

#### Réponse

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = 0,25 \text{ M}, [\text{NH}_3] = 0,50 \text{ M}, [\text{Ni}^{2+}] = 2,9 \times 10^{-8} \text{ M}, \text{erreur} = 1,2 \times 10^{-5} \%$$

### Questions

#### ★ Questions

1. Dans la réaction d'équilibre  $A + B \rightleftharpoons C$ , qu'arrive-t-il à  $K$  si les concentrations des réactifs sont doublées ? triplées ? Peut-on en dire autant de la réaction d'équilibre  $A \rightleftharpoons B + C$  ?
2. Le tableau suivant indique les valeurs de l'équilibre  $P_{(\text{O}_2)}$  à trois températures pour la réaction  $\text{Ag}_2\text{O} (s) \rightleftharpoons 2 \text{Ag} (s) + 1/2 \text{O}_2 (g)$  pour laquelle  $\Delta H^\circ = 31 \text{ kJ/mol}$ . Ces données sont-elles cohérentes avec ce que vous attendez ? Pourquoi ou pourquoi pas ?

T (°C)	P(O <sub>2</sub> ) mm Hg
150	182
184	143
191	126

3. Étant donné le système d'équilibre  $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(g)$ , qu'arrive-t-il au  $K_P$  si la pression initiale du  $\text{N}_2\text{O}_4$  est doublée ? Si  $K_P$  est de  $1,7 \times 10^{-1}$  à  $2300^\circ\text{C}$ , et que le système contient initialement 100% de  $\text{N}_2\text{O}_4$  à une pression de  $2,6 \times 10^2$  bar, quelle est la pression d'équilibre de chaque composant ?

4. À  $430^\circ\text{C}$ , 4,20 moles de HI dans une cuve de réaction de 9,60 L atteignent l'équilibre selon l'équation suivante :  $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(g)$ . À l'équilibre,  $[\text{H}_2] = 0,047 \text{ M}$  et  $[\text{HI}] = 0,345 \text{ M}$ . Quels sont le  $K$  et le  $K_P$  pour cette réaction ?

5. Le méthanol, un liquide utilisé comme additif pour les carburants automobiles, est produit commercialement à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène à  $300^\circ\text{C}$  selon la réaction suivante :  $\text{CO}(g) + 2 \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(g)$  et  $K_P = 1,3 \times 10^{-4}$ . Si l'on mélange 56,0 g de CO avec un excès d'hydrogène dans un ballon de 250 ml à cette température, et que la pression de l'hydrogène est maintenue en permanence à 100 bars, quel serait le rendement maximal en pourcentage de méthanol ? Quelle pression d'hydrogène serait nécessaire pour obtenir un rendement minimal de 95 % de méthanol dans ces conditions ?

### ★★ Questions

6. En partant de A pur, si la pression d'équilibre totale est de 0,969 atm pour la réaction  $\text{A}(s) \rightleftharpoons 2 \text{B}(g) + \text{C}(g)$ , qu'est-ce que le  $K_P$  (indice : il faut utiliser l'unité "bar" lorsqu'on travaille avec le  $K_P$ ) ?

7. La décomposition du carbamate d'ammonium en  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$  à  $40^\circ\text{C}$  s'écrit  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(s) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(g) + \text{CO}_2$ . Si la pression partielle de  $\text{NH}_3$  à l'équilibre est de 0,242 atm, quelle est la pression partielle d'équilibre (en atm) du  $\text{CO}_2$  ? Quelle est la pression gazeuse totale du système (en atm) ? Qu'est-ce que le  $K_P$  (conseil : il faut utiliser l'unité "bar" lorsqu'on travaille avec le  $K_P$ ) ?

8. À 375 K, le  $K_P$  pour la réaction  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$  est de 2,4, avec des pressions exprimées en atmosphères. À 303 K, le  $K_P$  est de  $2,9 \times 10^{-2}$ .

a. Quelle est la valeur de  $K$  pour la réaction à chaque température ?

b. Si un échantillon à 375 K contient 0,100 M  $\text{Cl}_2$  et 0,200 M  $\text{SO}_2$  à l'équilibre, quelle est la concentration de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ?

c. Si l'échantillon donné dans la partie b est refroidi à 303 K, quelle est la pression à l'intérieur de l'ampoule (en atm) ?

9. Les données expérimentales sur le système  $\text{Br}_2(l) \rightleftharpoons \text{Br}_2(aq)$  sont données dans le tableau suivant.

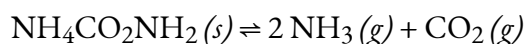
Graphique  $[\text{Br}_2]$  en fonction des moles de  $\text{Br}_2 (l)$  présentes ; puis écrire l'expression de la constante d'équilibre et déterminer  $K$ .

Grammes de $\text{Br}_2$ dans 100 ml d'eau	$[\text{Br}_2] (\text{M})$
1.0	0.0626
2.5	0.156
3.0	0.188
4.0	0.219
4.5	0.219

10. Les données accumulées pour la réaction  $n\text{-butane} (g) \rightleftharpoons \text{isobutane} (g)$  à l'équilibre sont présentées dans le tableau suivant. Quelle est la constante d'équilibre pour cette conversion ? Si on laisse 1 mol de  $n\text{-butane}$  s'équilibrer dans les mêmes conditions de réaction, quel est le nombre final de moles de  $n\text{-butane}$  et d'isobutane ?

Moles $n\text{-butane}$	Moles Isobutane
0.5	1.25
1.0	2.5
1.50	3.75

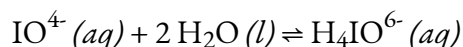
11. Le carbamate d'ammonium solide ( $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ ) se dissocie complètement en ammoniac et en dioxyde de carbone lorsqu'il se vaporise :



A  $25^\circ\text{C}$ , la pression totale des gaz en équilibre avec le solide est de 0,116 atm. Quelle est la pression partielle à l'équilibre de chaque gaz (en atm) ? Qu'est-ce que le  $K_p$  (indice : il faut utiliser l'unité "bar" lorsqu'on travaille avec le  $K_p$ ) ? Si la concentration de  $\text{CO}_2$  est doublée et s'équilibre ensuite à sa pression partielle d'équilibre initiale  $+x$  atm, quelle modification de la concentration de  $\text{NH}_3$  est nécessaire pour que le système rétablisse l'équilibre ?

12. La constante d'équilibre pour la réaction  $\text{COCl}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CO} (g) + \text{Cl}_2 (g)$  est  $K_p = 2,2 \times 10^{-10}$  à  $100^\circ\text{C}$ . Si la concentration initiale de  $\text{COCl}_2$  est de  $3,05 \times 10^{-3} \text{ M}$ , quelle est la pression partielle de chaque gaz à l'équilibre à  $100^\circ\text{C}$  (en bar) ? Quelle hypothèse peut-on faire pour simplifier vos calculs ?

13. La dilution aqueuse de  $\text{IO}_4^-$  entraîne la réaction suivante :

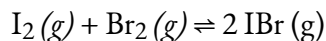




et  $K = 3,5 \times 10^{-2}$ . Si vous commencez avec 50 ml d'une solution de  $\text{IO}_4^-$  0,896 M diluée à 250 ml avec de l'eau, combien de moles de  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  se forment à l'équilibre ?

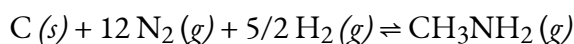
### ★★★ Questions

14. L'iode et le brome réagissent pour former l'IBr, qui se sublime ensuite. À 184,4 °C, la réaction globale se déroule selon l'équation suivante :



$K_p = 1,2 \times 10^2$  (Indice : on suppose que l'on a utilisé "bar" comme unité lors du calcul de  $K_p$ ). Si vous commencez la réaction avec 7,4 g de vapeur de  $\text{I}_2$  et 6,3 g de vapeur de  $\text{Br}_2$  dans un récipient de 1,00 L, quelle est la concentration d'IBr (g) à l'équilibre ( $\text{gmol}^{-1}$ ) ? Quelle est la pression partielle de chaque gaz à l'équilibre (en bar) ? Quelle est la pression totale du système (en bar) ?

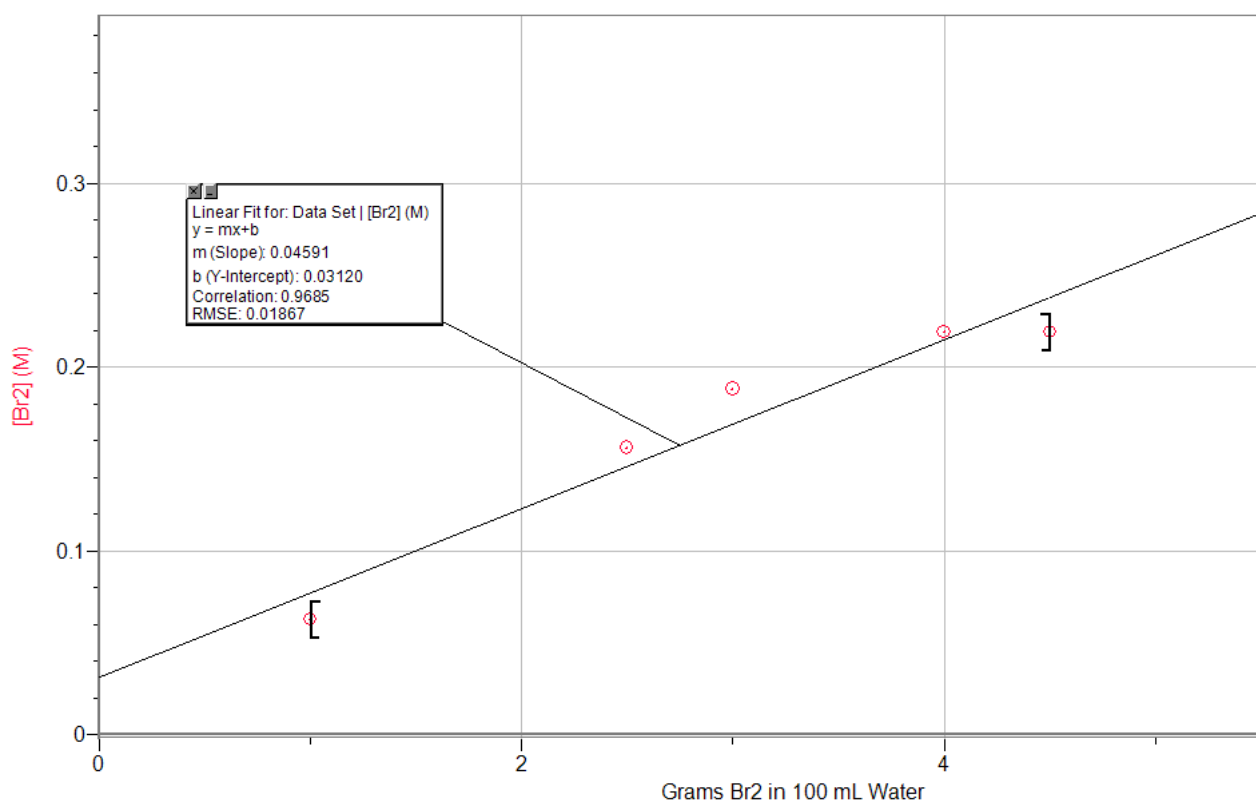
15. Pour la réaction



$K = 1.8 \times 10^{-6}$ . Si vous commencez la réaction avec 1,0 mole de  $\text{N}_2$ , 2,0 moles de  $\text{H}_2$  et suffisamment de  $\text{C}(s)$  dans un récipient de 2,00 L, quelles sont les concentrations de  $\text{N}_2$  et de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  à l'équilibre ( $\text{gmol}^{-1}$ ) ? Qu'arrive-t-il à  $K$  si la concentration de  $\text{H}_2$  est doublée ?

### Réponses

1. La valeur  $K$  est maintenant élevée au niveau du facteur respecté. Lorsqu'il est doublé,  $K$  est maintenant  $K_2$  et lorsqu'il est triplé,  $K$  est  $K_3$
2. Ces résultats ne sont pas attendus, car en cas d'augmentation de la température, une augmentation de la pression devrait se produire.  $\Delta H^\circ$  est une valeur positive dans ce cas (31 kJ/mol) indiquant qu'il s'agit d'une réaction endothermique. Cela dit, avec une augmentation de la température, la réaction se déplacera vers l'avant, ce qui signifie que davantage de produit sera produit. Si plus de produit est produit, plus d'oxygène gazeux est présent, ce qui augmente sa pression.
3.  $K_p$  resterait le même,  $P_{\text{N}_2\text{O}_2} = 2,3 \times 10^2$  bar,  $P_{\text{NO}_2} = 6,6$  bar
4.  $K = 53,88$  ;  $K_p = 53,88$
5. 215 bar MeOH ; 383 bar  $\text{H}_2$
6.  $K_p = 0,140$
7. Pression partielle du  $\text{CO}_2 = 0,121$  atm ; pression totale du gaz du système = 0,363 atm ;  $K_p = 7,37 \times 10^{-3}$
8. (a)  $K = 7,8 \times 10^{-2}$  à 375K,  $K = 1,2 \times 10^{-3}$  à 303K ; (b) 0,256 M ; (c) 14,13 atm



9.

$K = 0,046$  (basé sur la pente de la régression linéaire)

10.  $K = 2,5$  ; les moles finales seront de 0,3 mole de n-butane et de 0,7 mole d'isobutane.

11.  $P_{\text{NH}_3} = 0,0773 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 0,0387 \text{ atm}$  ;  $K_p = 2,411 \times 10^{-4}$  ; la concentration de  $\text{NH}_3$  diminuera afin que l'équilibre se rétablisse.

12.  $P_{\text{COCl}_2} = 0,042 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{CO}} = 4,59 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ,  $P_{\text{Cl}_2} = 4,59 \times 10^{-6} \text{ bar}$  ; On suppose que le volume total est de 1L.

13.  $\text{H}_4\text{IO}_6^- = 9,09 \times 10^{-3} \text{ mol}$

14.  $P_{\text{I}_2} = 7,7 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{Br}_2} = 47 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{IBr}_2} = 2,1 \times 10^2 \text{ bar} = 0,054 \text{ M}$ ,  $P_{\text{T}} = 2,6 \times 10^2 \text{ bar}$

15.  $[\text{N}_2] \approx 0,99 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2] \approx 2 \text{ M}$ ,  $[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 1,02 \times 10^{-5} \text{ M}$  ; si le  $[\text{H}_2]$  double,  $K$  reste inchangé (seule la température peut modifier une valeur  $K$ )

## 4.4 – LE PRINCIPE DE LE CHÂTELIER

---

Comme vous le savez déjà, les réactions d'équilibre se déroulent dans les deux sens (les réactifs vont aux produits et les produits vont aux réactifs). Nous pouvons dire qu'une réaction est à l'équilibre si le quotient de réaction ( $Q$ ) est égal à la constante d'équilibre ( $K$ ). Nous abordons ensuite ce qui se passe lorsqu'un système à l'équilibre est perturbé de sorte que  $Q$  n'est plus égal à  $K$ . Si un système à l'équilibre est soumis à une perturbation ou à un stress (comme un changement de concentration), la position d'équilibre change. Comme ce stress affecte les concentrations des réactifs et des produits, la valeur de  $Q$  n'est plus égale à la valeur de  $K$ . Pour rétablir l'équilibre, le système se déplace soit vers les produits (si  $Q < K$ ), soit vers les réactifs (si  $Q > K$ ) jusqu'à ce que  $Q$  retrouve la même valeur que  $K$ .

Ce processus est décrit par le **principe de Le Châtelier** : lorsqu'un système chimique à l'équilibre est perturbé, il revient à l'équilibre en contrebalançant la perturbation. Comme décrit dans le paragraphe précédent, la perturbation provoque un changement de  $Q$  ; la réaction se déplace pour rétablir  $Q = K$ .

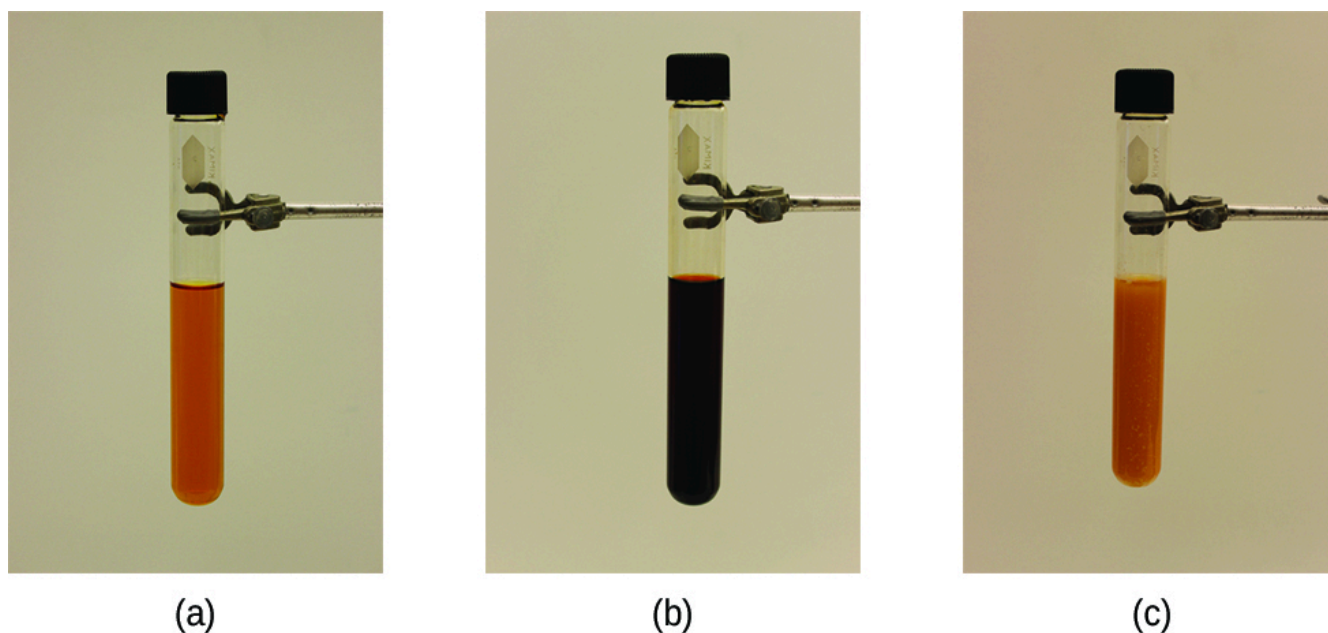
### Prévoir la direction d'une réaction réversible

Le principe du Châtelier peut être utilisé pour prédire les changements de concentrations d'équilibre lorsqu'un système à l'équilibre est soumis à une contrainte. Cependant, si nous avons un mélange de réactifs et de produits qui n'ont pas encore atteint l'équilibre, les changements nécessaires pour atteindre l'équilibre peuvent ne pas être aussi évidents. Dans un tel cas, nous pouvons comparer les valeurs de  $Q$  et  $K$  pour le système afin de prévoir les changements.

### Effet du changement de concentration sur l'équilibre

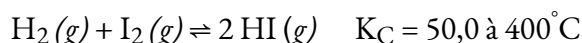
Un système chimique à l'équilibre peut être temporairement déséquilibré par l'ajout ou le retrait d'un ou de plusieurs réactifs ou produits. Les concentrations des réactifs et des produits subissent alors des modifications supplémentaires pour ramener le système à l'équilibre.

La contrainte sur le système dans la figure 4.4.1 est la réduction de la concentration d'équilibre du  $\text{SCN}^-$  : une diminution de la concentration de ce réactif entraînerait une augmentation de  $Q$  supérieure à  $K$ . En conséquence, le principe de Le Châtelier nous conduit à prévoir que la concentration de  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  devrait diminuer, en augmentant la concentration de  $\text{SCN}^-$  jusqu'à revenir à sa concentration initiale, et en augmentant la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  au-dessus de sa concentration d'équilibre initiale.



**Figure 4.4.1.** a) Le tube à essai contient 0,1 M  $\text{Fe}^{3+}$ . b) L'ion thiocyanate a été ajouté à la solution en a), formant l'ion rouge  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ , selon l'équilibre chimique :  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}(\text{aq})$ . (c) Du nitrate d'argent a été ajouté à la solution du point (b), précipitant une partie du  $\text{SCN}^{-}$  sous forme de solide blanc  $\text{AgSCN}$ , selon :  $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgSCN}(\text{s})$ . La diminution de la concentration du  $\text{SCN}^{-}$  déplace le premier équilibre de la solution vers la gauche, diminuant la concentration (et la couleur de l'éclaircissement) du  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . (crédit : modification du travail de Mark Ott)

L'effet d'un changement de concentration sur un système à l'équilibre est illustré plus loin par l'équilibre de cette réaction chimique :



Les valeurs numériques de cet exemple ont été déterminées expérimentalement. Un mélange de gaz à  $400^\circ\text{C}$  avec  $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,221 \text{ M}$  et  $[\text{HI}] = 1,563 \text{ M}$  est à l'équilibre ; pour ce mélange,  $Q_C = K_C = 50,0$ . Si  $\text{H}_2$  est introduit dans le système si rapidement que sa concentration double instantanément (nouveau  $[\text{H}_2] = 0,442 \text{ M}$ ), la réaction se déplacera de manière à atteindre un nouvel équilibre, où  $[\text{H}_2] = 0,374 \text{ M}$ ,  $[\text{I}_2] = 0,153 \text{ M}$ , et  $[\text{HI}] = 1,692 \text{ M}$ . Cela donne

$$Q_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1,692)^2}{(0,374)(0,153)} = 50,0 = K_C$$

Nous avons mis l'accent sur ce système en introduisant de l' $\text{H}_2$  supplémentaire. Le stress est atténué lorsque la réaction se déplace vers la droite, en utilisant une partie (mais pas la totalité) de l'excès d' $\text{H}_2$ , en réduisant la quantité d' $\text{I}_2$  non combiné et en formant de l' $\text{HI}$  supplémentaire.

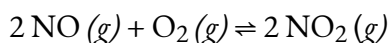
### Effet du changement de pression/volume sur l'équilibre

Parfois, nous pouvons changer la position d'équilibre en modifiant la pression d'un système. Cependant, les changements de pression n'ont un effet mesurable que dans les systèmes où des gaz sont impliqués, et seulement lorsque la réaction chimique produit un changement dans le nombre total de molécules de gaz dans

le système. Un moyen facile de reconnaître un tel système est de rechercher différents nombres de moles de gaz du côté des réactifs et des produits de l'équilibre. Lors de l'évaluation de la pression (ainsi que des facteurs connexes comme le volume), il est important de se rappeler que les constantes d'équilibre sont définies en fonction de la concentration (pour  $K_C$ ) ou de la pression partielle (pour  $K_P$ ). Certaines modifications de la pression totale, comme l'ajout d'un gaz inerte qui ne fait pas partie de l'équilibre, modifieront la pression totale mais pas les pressions partielles des différents gaz dans l'expression des constantes d'équilibre. Ainsi, l'ajout d'un gaz qui ne fait pas partie de l'équilibre ne perturbera pas l'équilibre.

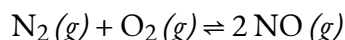
Lorsque nous augmentons la pression d'un système gazeux à l'équilibre, soit en diminuant le volume du système, soit en ajoutant plus d'un des composants du mélange d'équilibre, nous introduisons une contrainte en augmentant les pressions partielles d'un ou de plusieurs des composants. Selon le principe du Châtelier, un changement d'équilibre qui réduit le nombre total de molécules par unité de volume sera favorisé car cela soulage le stress. La réaction inverse serait favorisée par une diminution de la pression.

Considérez ce qui se passe lorsque nous augmentons la pression sur un système dans lequel le NO, l'O<sub>2</sub> et le NO<sub>2</sub> sont à l'équilibre :



La formation de quantités supplémentaires de NO<sub>2</sub> diminue le nombre total de molécules dans le système car chaque fois que deux molécules de NO<sub>2</sub> se forment, un total de trois molécules de réactifs (NO et O<sub>2</sub>) sont consommées. Cela réduit la pression totale exercée par le système et réduit, mais ne soulage pas complètement, le stress de l'augmentation de la pression. D'autre part, une diminution de la pression sur le système favorise la décomposition du NO<sub>2</sub> en NO et O<sub>2</sub>, ce qui tend à rétablir la pression.

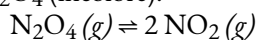
Considérons maintenant cette réaction :



Comme le nombre total de molécules dans le système ne change pas pendant la réaction, une modification de la pression ne favorise ni la formation ni la décomposition du monoxyde d'azote gazeux.

### Effet du changement de pression sur l'équilibre – Démonstration vidéo

Regardez cette vidéo pour observer le changement de couleur qui se produit lorsqu'on applique une pression sur un mélange équilibré de NO<sub>2</sub> (brun) et de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (incolore).



Remarquez comment, quelque temps après l'application de la pression, la couleur du mélange s'éclaircit – si l'on y pense en utilisant le principe du Châtelier, l'augmentation de la pression est le stress qui doit être compensé par la diminution de la pression dans le système – cela peut être obtenu en réduisant le nombre de moles de gaz dans le système. Cela signifie que la réaction à gauche est poussée vers l'avant, où les molécules de NO<sub>2</sub> réagissent pour former plus de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui est incolore et donne donc au mélange une couleur plus claire (c'est-à-dire un degré accru d'incoloration).

### Effet du changement de température sur l'équilibre

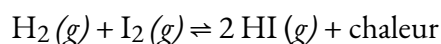
La modification de la concentration ou de la pression perturbe un équilibre parce que le quotient de réaction

s'éloigne de la valeur d'équilibre. La modification de la température d'un système à l'équilibre a un effet différent : Un changement de température modifie en fait la valeur de la constante d'équilibre. Cependant, nous pouvons prédire qualitativement l'effet du changement de température en le traitant comme une contrainte sur le système et en appliquant le principe de Le Châtelier.

Lorsque l'hydrogène réagit avec l'iode gazeux, la chaleur est dégagée.

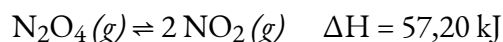


Comme cette réaction est exothermique, nous pouvons l'écrire avec la chaleur comme produit.

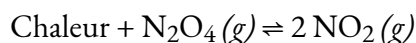


L'augmentation de la température de la réaction augmente l'énergie interne du système. Ainsi, l'augmentation de la température a pour effet d'augmenter la quantité d'un des produits de cette réaction. La réaction se déplace vers la gauche pour soulager le stress, et il y a une augmentation de la concentration de  $\text{H}_2$  et  $\text{I}_2$  et une réduction de la concentration de  $\text{HI}$ . L'abaissement de la température de ce système réduit la quantité d'énergie présente, favorise la production de chaleur et la formation d'iodure d'hydrogène.

Lorsque nous modifions la température d'un système à l'équilibre, la constante d'équilibre de la réaction change. Abaisser la température du système  $\text{HI}$  augmente la constante d'équilibre : au nouvel équilibre, la concentration de  $\text{HI}$  a augmenté et les concentrations de  $\text{H}_2$  et  $\text{I}_2$  ont diminué. L'augmentation de la température diminue la valeur de la constante d'équilibre, qui passe de 67,5 à 357 °C à 50,0 à 400 °C. La température affecte l'équilibre entre  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  dans cette réaction



La valeur positive de  $\Delta H$  nous indique que la réaction est endothermique et pourrait s'écrire



À des températures plus élevées, le mélange gazeux a une couleur brun foncé, indiquant une quantité importante de molécules de  $\text{NO}_2$  brunes. Si, toutefois, nous exerçons une contrainte sur le système en refroidissant le mélange (en retirant de l'énergie), l'équilibre se déplace vers la gauche pour fournir une partie de l'énergie perdue par le refroidissement. La concentration de  $\text{N}_2\text{O}_4$  incolore augmente, et la concentration de  $\text{NO}_2$  brun diminue, ce qui provoque l'effacement de la couleur brune.

### *Dépendance de la température du $K$*

Comme nous venons de le noter, la température est spéciale en ce sens qu'elle affecte la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction. Par conséquent, les constantes d'équilibre dépendent de la température. Cette relation, qui relie également  $K$  et les enthalpies et entropies standard, est connue sous le nom d'**équation de van't Hoff**. Elle est exprimée par

#### 4.4.1

où

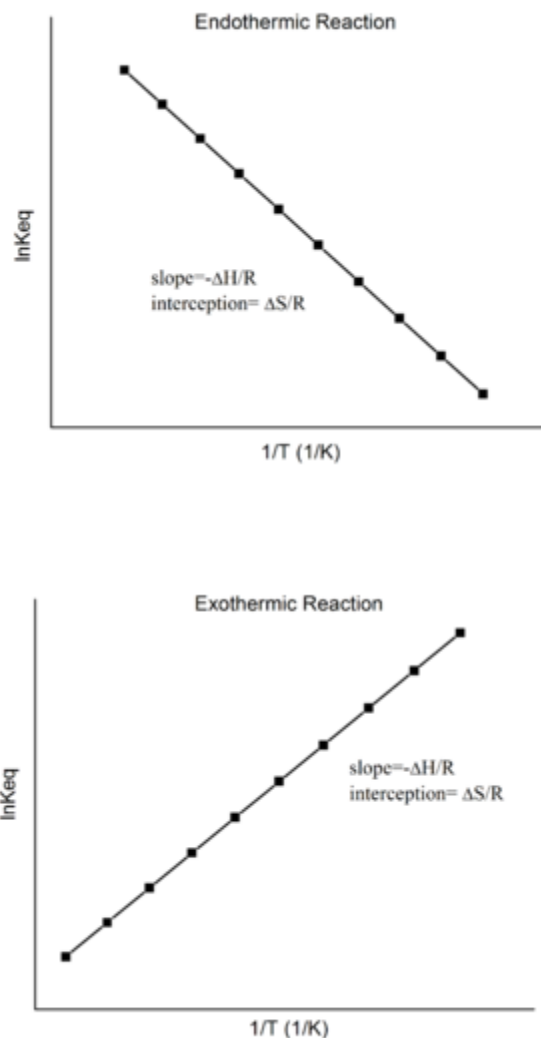
- $K$  est la constante d'équilibre

- $\Delta H^\circ$  est le changement d'enthalpie standard, en unités d'énergie (par *exemple* J)
- $R$  est la constante des gaz (telle que vue dans l'unité des gaz) exprimée en unités d'énergie par Kelvin (par *exemple* J/K)
- $T$  est la température en Kelvin

$\Delta S^\circ$  est une propriété thermodynamique tout comme l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), connue sous le nom de variation standard de l'**entropie (S)**, exprimée en unités d'énergie par Kelvin (par *exemple* J/K). Ce sujet dépasse le cadre de ce cours (vous en apprendrez plutôt sur l'entropie en détail dans votre cours de chimie physique de 2<sup>ème</sup> année), mais pour l'instant, tout ce que vous devez savoir, c'est qu'elle est une mesure de la dispersion ou de la distribution de la matière et/ou de l'énergie dans un système, et qu'elle est souvent décrite comme représentant le "désordre" du système. Plus le désordre est grand dans un système, plus l'entropie est grande. Par exemple, l'entropie d'un gaz est plus grande que celle d'un liquide, et l'entropie d'un liquide est plus grande que celle d'un solide. En outre, les substances chauffantes augmentent le désordre de ses particules constitutives et donc leur entropie.

En examinant l'équation ci-dessus, remarquez comment elle peut être formatée sous la forme  $y = mx + b$ . Cela nous donne une relation linéaire entre  $\ln K$  ( $y$ ) et  $1/T$  ( $x$ ). Par conséquent, les changements d'enthalpie et d'entropie thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) pour une réaction réversible peuvent être déterminés en traçant les données de  $\ln K$  par rapport à  $1/T$  sans l'aide de la calorimétrie. Le graphique de l'inertie  $K$  en fonction de  $1/T$  montre qu'il devrait s'agir d'une ligne avec une pente  $^{-\Delta H^\circ/R}$  (ce qui représente  $m$ ) et une ordonnée à l'origine  $\Delta S^\circ/R$  (ce qui représente  $b$ ). Bien entendu, l'hypothèse principale est que seul  $K$  dépend de  $T$ ;  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ne dépendent que très faiblement de  $T$ , ce qui est généralement valable sur une plage de température étroite.

En supposant que  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont indépendants de la température, pour une réaction **exothermique** ( $\Delta H^\circ < 0$ ), la pente du graphique est **positive et la** magnitude de  $\ln K$  augmente avec l'augmentation de la température, alors que pour une réaction endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ), la pente du graphique est **négative et la** magnitude de  $\ln K$  diminue avec l'augmentation de la température (figure 4.4.2).



**Figure 4.4.2.** Réaction endothermique (à gauche) et réaction exothermique sur les graphiques de van't Hoff (à droite). (CC BY-SA 3.0)

La relation quantitative exprimée dans l'équation de van't Hoff est en accord avec les prévisions qualitatives faites en appliquant le principe du Châtelier. Parce que la chaleur est produite dans une réaction exothermique, l'ajout de chaleur (en augmentant la température) déplacera l'équilibre vers la gauche, favorisant les réactifs et diminuant la magnitude de  $K$ . Inversement, parce que la chaleur est consommée dans une réaction endothermique, l'ajout de chaleur déplacera l'équilibre vers la droite, favorisant les produits et augmentant la magnitude de  $K$ . L'équation de van't Hoff montre également que la magnitude de  $\Delta H^\circ$  dicte la vitesse à laquelle  $K$  change en fonction de la température. En revanche, la magnitude et le signe de  $\Delta S^\circ$  affectent la magnitude de  $K$  mais pas sa dépendance à la température.

Si nous connaissons la valeur de  $K$  à une température donnée et la valeur de  $\Delta H^\circ$  pour une réaction, nous pouvons estimer la valeur de  $K$  à toute autre température, même en l'absence d'informations sur  $\Delta S^\circ$ . Supposons, par exemple, que  $K_1$  et  $K_2$  soient les constantes d'équilibre pour une réaction à des températures



$T_1$  et  $T_2$ , respectivement. En appliquant l'équation de van't Hoff, on obtient la relation suivante à chaque température :

En soustrayant le  $K_1$  du  $K_2$ , on obtient :

Cette équation van't Hoff modifiée est une équation que nous appellerons "équation van't Hoff à deux points". Ainsi, en calculant  $\Delta H^\circ$  à partir des enthalpies de formation tabulées et en mesurant la constante d'équilibre à une température ( $K_1$ ), nous pouvons calculer la valeur de la constante d'équilibre à n'importe quelle autre température ( $K_2$ ), en supposant que  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont indépendants de la température. Il y a également quelques autres points à considérer lors de l'utilisation de l'équation de van't Hoff à deux points – voir la note ci-dessous.

**NOTE :**

Pour déterminer les valeurs les plus précises de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  pour une réaction particulière dans un cadre expérimental, un bon scientifique mesurerait plusieurs valeurs de  $K$  à différentes températures pour recueillir de nombreux points de données. Cela leur permet de visualiser une relation plus précise entre  $\ln K$  et  $1/T$  dans un diagramme de van't Hoff.

Si le scientifique est pressé, la collecte de seulement deux points de données et l'utilisation de la version en deux points de l'équation de van't Hoff devrait encore suffire dans la plupart des cas. Cependant, pour que cela fonctionne, nous devons supposer que la relation entre  $\ln K$  et  $1/T$  est parfaitement linéaire entre les deux températures  $T_1$  et  $T_2$ . Cette linéarité est généralement le cas lorsque les deux températures sont relativement proches l'une de l'autre, mais elle s'effondre plus les deux températures sont éloignées l'une de l'autre.

**Exemple 4.4.1 – Utilisation de l'équation van't Hoff**

La constante d'équilibre pour la formation de  $\text{NH}_3$  à partir de  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  est  $K_p = 5,4 \times 10^5$ . Qu'est-ce que le  $K_p$  à  $500^\circ\text{C}$  ? ( $\Delta H^\circ = -91,8 \text{ kJ}$ )

**Solution**

Si nous fixons  $T_1 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$  et  $T_2 = 500^\circ\text{C} = 773 \text{ K}$ , alors en utilisant l'équation de van't Hoff, nous obtenons ce qui suit :

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

Ainsi, à  $500^\circ\text{C}$ , l'équilibre favorise fortement les réactifs par rapport aux produits.

**Vérifiez votre apprentissage 4.4.1 – Utilisation de l'équation van't Hoff**

Vous calculez  $K_p = 2,2 \times 10^{12}$  pour la réaction du  $\text{NO}$  avec l' $\text{O}_2$  pour donner du  $\text{NO}_2$  à  $25^\circ\text{C}$ . Utilisez les valeurs de  $\Delta H_f^\circ$  fournies à l'annexe G pour calculer le  $K_p$  pour cette réaction à  $1000^\circ\text{C}$ .

**Répondez :**

$$5.6 \times 10^{-4}$$

**Effet des catalyseurs sur l'équilibre**

Comme nous l'apprendrons plus tard et plus en détail au cours de notre étude de la cinétique, un catalyseur accélère la vitesse d'une réaction et se régénère au cours du processus. Les catalyseurs fonctionnent en fournissant un mécanisme de réaction alternatif qui a une énergie d'activation plus faible que celle que l'on trouverait en l'absence du catalyseur. Notez la définition de l'énergie d'activation : il s'agit de la quantité minimale d'énergie requise pour qu'une réaction chimique se déroule soit dans le sens direct des réactifs aux produits, soit dans le sens inverse des produits aux réactifs.

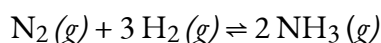
Cette énergie d'activation réduite par un catalyseur entraîne une augmentation de la vitesse comme le décrit l'équation d'Arrhenius (que nous aborderons en détail au chapitre 7 : Cinétique chimique). Notez qu'un catalyseur diminue l'énergie d'activation pour les réactions en amont et en aval et donc *accélère les réactions en amont et en aval*. Par conséquent, la présence d'un catalyseur permet à un système d'atteindre l'équilibre plus rapidement, mais elle n'a aucun effet sur la position de l'équilibre telle qu'elle est reflétée dans la valeur de sa constante d'équilibre.



Les catalyseurs n'affectent en aucune façon la position d'équilibre – cela ne concerne que le temps nécessaire pour atteindre la “destination” finale. Par exemple, si un mélange réactionnel à l'équilibre a un rapport produits:réactifs de 1:4, la réaction se déroulera toujours vers cette position d'équilibre de 1:4, quelles que soient les conditions de départ. L'ajout d'un catalyseur accélérera la réaction, mais vous obtiendrez toujours le rapport produit/réactif de 1:4. Même si la réaction non catalysée se poursuit pendant des jours, des semaines ou même des mois, le mélange réactionnel *finira par* atteindre l'équilibre, les concentrations d'espèces restent constantes, mais vous retrouverez le même rapport produit/réaction de 1:4.

**Une application des concepts d'équilibre – Le processus Haber**

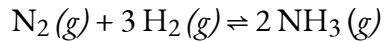
L'interaction des changements de concentration ou de pression, de température et de la présence d'un catalyseur sur un équilibre chimique est illustrée dans la synthèse industrielle de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène selon l'équation



Une grande quantité d'ammoniac est fabriquée par cette réaction. Chaque année, l'ammoniac figure parmi les dix premiers produits chimiques, en masse, fabriqués dans le monde. Environ 2 milliards de livres sont fabriqués aux États-Unis chaque année. L'ammoniac joue un rôle essentiel dans notre économie mondiale. Il est utilisé dans la production d'engrais et est lui-même un engrais important pour la croissance du maïs, du coton et d'autres cultures. De grandes quantités d'ammoniac sont converties en acide nitrique, qui joue un rôle important dans la production d'engrais, d'explosifs, de plastiques, de colorants et de fibres, et qui est également utilisé dans l'industrie sidérurgique.

On sait depuis longtemps que l'azote et l'hydrogène réagissent pour former de l'ammoniac. Cependant, ce n'est qu'au début du XXe siècle, après avoir compris les facteurs qui influencent son équilibre, qu'il est devenu possible de fabriquer de l'ammoniac en quantités utiles par la réaction de l'azote et de l'hydrogène.

Pour être pratique, un processus industriel doit donner un grand rendement de produit relativement rapidement. Une façon d'augmenter le rendement de l'ammoniac est d'augmenter la pression sur le système dans lequel  $N_2$ ,  $H_2$  et  $NH_3$  sont à l'équilibre ou sont en train de s'équilibrer.



La formation de quantités supplémentaires d'ammoniac réduit la pression totale exercée par le système et réduit quelque peu le stress de l'augmentation de la pression.

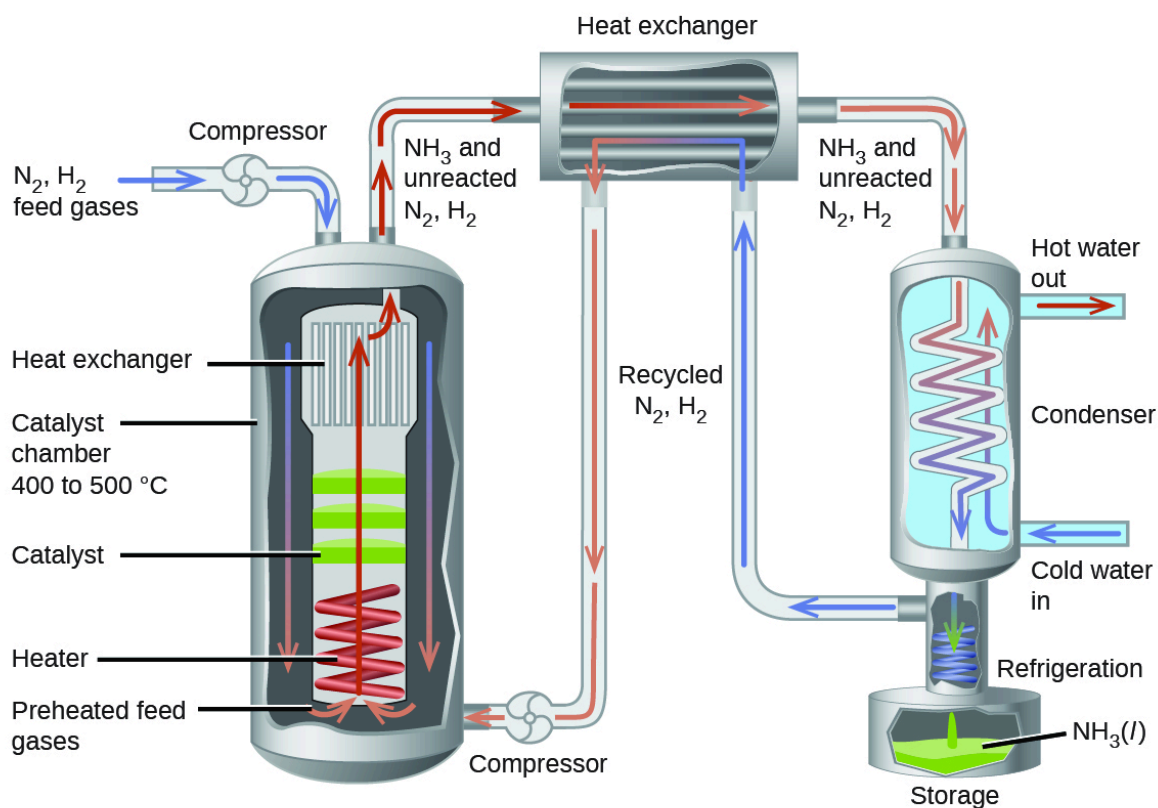
Bien que l'augmentation de la pression d'un mélange de  $N_2$ ,  $H_2$  et  $NH_3$  augmente le rendement de l'ammoniac, à basse température, la vitesse de formation de l'ammoniac est lente. À température ambiante, par exemple, la réaction est si lente que si nous préparions un mélange de  $N_2$  et de  $H_2$ , aucune quantité détectable d'ammoniac ne se formerait au cours de notre vie. La formation d'ammoniac à partir d'hydrogène et d'azote est un processus exothermique :



Ainsi, augmenter la température pour augmenter le taux diminue le rendement. Si nous abaissons la température pour modifier l'équilibre afin de favoriser la formation de plus d'ammoniac, l'équilibre est atteint plus lentement en raison de la forte diminution de la vitesse de réaction avec la baisse de la température.

Une partie de la vitesse de formation perdue en opérant à des températures plus basses peut être récupérée en utilisant un catalyseur. L'effet net du catalyseur sur la réaction est de provoquer un équilibre plus rapide.

Dans la production commerciale d'ammoniac, des conditions d'environ 500 °C, 150-900 atm, et la présence d'un catalyseur sont utilisées pour donner le meilleur compromis entre le taux, le rendement et le coût de l'équipement nécessaire pour produire et contenir des gaz à haute pression et à haute température (figure 4.4.3).



**Figure 4.4.3.** La production commerciale d'ammoniac nécessite un équipement lourd pour supporter les températures et les pressions élevées requises. Ce schéma illustre la conception d'une usine d'ammoniac.

### Résumé – Le principe du Châtelier

Le tableau suivant résume comment chaque perturbation va rétablir l'équilibre du système et son effet (le cas échéant) sur  $K$ .

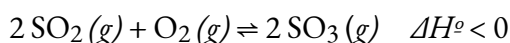
**Tableau 4.4.1** Effets des perturbations de l'équilibre et de  $K$

### Effets des perturbations de l'équilibre et du $K$

Perturbation	Changement observé alors que l'équilibre est rétabli	Direction de la réaction	Effet sur $K$
réactif ajouté	le réactif ajouté est partiellement consommé	vers les produits	aucun
produit ajouté	le produit ajouté est partiellement consommé	vers les réactifs	aucun
diminution du volume/ augmentation de la pression du gaz	la pression diminue	vers le côté avec moins de moles de gaz	aucun
augmentation du volume/ diminution de la pression du gaz	la pression augmente	vers le côté avec plus de moles de gaz	aucun
l'augmentation de la température	la chaleur est absorbée	vers des produits pour les réactions endothermiques, vers des réactifs pour les réactions exothermiques	changements
baisse de la température	de la chaleur est dégagée	vers les réactifs pour les réactions endothermiques, vers les produits pour les réactions exothermiques	changements

#### Exemple 4.4.2 – Prévisions qualitatives des changements d'équilibre – 1

Considérez la réaction suivante :



Expliquez comment chacun des éléments suivants affectera la quantité de  $\text{SO}_3(g)$  :

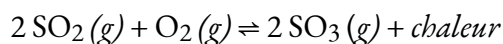
- Augmentation de la pression
- Augmentation de la température
- Augmentation de la quantité d' $\text{O}_2(g)$

#### Solution

(a) Il y a trois moles de gaz du côté des réactifs et seulement deux moles de gaz du côté des produits. La position d'équilibre va se déplacer pour diminuer la pression totale exercée par le système et contrecarrer le stress de l'augmentation de la pression. Le fait d'avoir moins de moles

de gaz présentes diminue la pression. Par conséquent, la réaction vers l'avant est favorisée et la quantité de  $\text{SO}_3(g)$  augmente.

(b)  $\Delta H^\circ < 0$ , donc la réaction est exothermique et produit donc de la chaleur et nous pouvons réécrire l'équation d'équilibre chimique comme suit :

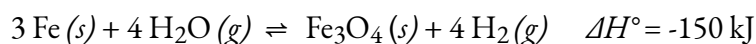


La position d'équilibre se déplacera pour contrecarrer l'augmentation de la température en évacuant la chaleur du système. Par conséquent, la réaction inverse est favorisée pour produire plus de réactifs, et la quantité de  $\text{SO}_3(g)$  diminuera en conséquence.

(c) La position d'équilibre se déplacera pour diminuer la quantité d' $\text{O}_2(g)$  présente afin de contrecarrer l'augmentation de l' $\text{O}_2(g)$ . Il est préférable d'utiliser l'excès d' $\text{O}_2(g)$  pour diminuer sa quantité dans le système. Par conséquent, la réaction en amont est favorisée pour donner plus de produit, et la quantité de  $\text{SO}_3(g)$  augmentera.

### Vérifiez votre apprentissage 4.4.2 – Prévisions qualitatives des changements d'équilibre – 1

Compte tenu des situations suivantes, déterminez ce qu'il adviendra de la quantité d' $\text{H}_2$  qui sera présente dans un mélange d'équilibre dans la réaction



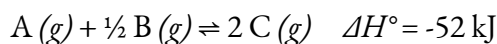
- Diminution de la température du mélange
- Introduction d'un plus grand nombre de  $\text{Fe}(s)$
- Réduire de moitié le volume du conteneur
- Ajout d'un catalyseur

#### Réponse

(a) la quantité de  $\text{H}_2(g)$  augmente ; (b) pas de changement de la quantité de  $\text{H}_2(g)$  (rappelons que les solides et les liquides purs ont des activités égales à 1 et n'ont donc aucune influence sur la position d'équilibre !

### Vérifiez votre apprentissage 4.4.3 – Prévisions qualitatives des changements d'équilibre – 1

Considérer la réaction d'équilibre



Parmi les options suivantes, laquelle serait la plus efficace pour encourager la réaction en amont ?

- Enlever C + ajouter du feu
- Augmenter le volume + ajouter de la chaleur
- Ajouter C + enlever la chaleur
- Diminuer le volume + ajouter de la chaleur
- Augmentation du volume + ajout d'un A
- Enlever B + enlever la chaleur

#### Réponse

- Augmentation du volume + ajout d'un A

**Au cas où vous seriez intéressé... Equilibres dans le jardin**

Les hortensias sont des plantes à fleurs communes dans le monde entier. Bien que de nombreux hortensias soient blancs, il existe une espèce commune (*Hydrangea macrophylla*) dont les fleurs peuvent être soit rouges soit bleues, comme le montre la figure ci-jointe. Comment se fait-il qu'une plante puisse avoir des fleurs de différentes couleurs comme celle-ci ?



**Figure 4.4.4.** Cette espèce d'hortensia a des fleurs qui peuvent être soit rouges soit bleues. Pourquoi cette différence de couleur ? Source : “Hydrangea” par Janné Moren est sous licence Creative Commons Paternité-Pas d'Utilisation Commerciale-Partage des Conditions Initiales à l'Identique 2.0 Générique.

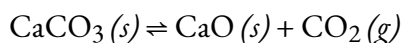
Il est intéressant de noter que la couleur des fleurs est due à l'acidité du sol dans lequel l'hortensia est planté. Un jardinier avisé peut ajuster le pH du sol et modifier la couleur des fleurs. Cependant, ce ne sont pas les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$  eux-mêmes qui affectent la couleur des fleurs. C'est plutôt la présence d'ions d'aluminium qui provoque le changement de couleur.

La solubilité de divers sels d'aluminium dans le sol – et donc la capacité des plantes à absorber les ions  $\text{Al}^{3+}$  – dépend de l'acidité du sol. Si le sol est relativement acide, l'aluminium est plus soluble et les plantes peuvent l'absorber plus facilement. Dans ces conditions, les fleurs d'hortensias sont bleues car les ions Al interagissent avec les pigments anthocyaniques de la plante. Dans les sols plus basiques, l'aluminium est moins soluble, et dans ces conditions, les fleurs d'hortensias sont rouges. Les jardiniers qui modifient le pH de leur sol pour changer la couleur de leurs fleurs d'hortensias utilisent donc le principe de Le Chatelier : la quantité d'acide dans le sol modifie l'équilibre de la solubilité de l'aluminium, qui à son tour affecte la couleur des fleurs.

Nous examinerons plus en détail l'effet du pH sur la solubilité du sel au chapitre 6.

**Questions****★ Questions**

1. L'équation suivante représente une décomposition réversible :



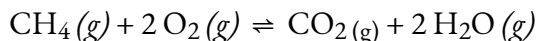
Dans quelles conditions la décomposition dans un conteneur fermé va-t-elle s'achever de sorte qu'il ne reste plus de  $\text{CaCO}_3$  ?

2. Expliquer comment reconnaître les conditions dans lesquelles les changements de pression affecteraient les systèmes à l'équilibre.

3. Quelle propriété d'une réaction pouvons-nous utiliser pour prédire l'effet d'un changement de température sur la valeur d'une constante d'équilibre ?

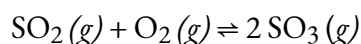
4. Qu'arriverait-il à la couleur de la solution de la partie (b) de la figure 4.4.1. si une petite quantité de NaOH était ajoutée et que le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  précipitait ? Expliquez votre réponse.

5. La réaction suivante se produit lorsqu'un brûleur d'une cuisinière à gaz est allumé:



Un équilibre entre  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  est-il établi dans ces conditions ? Expliquez votre réponse.

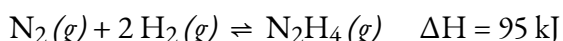
6. Une étape nécessaire à la fabrication de l'acide sulfurique est la formation de trioxyde de soufre,  $\text{SO}_3$ , à partir du dioxyde de soufre,  $\text{SO}_2$ , et de l'oxygène,  $\text{O}_2$ , illustrés ici. À haute température, le taux de formation de  $\text{SO}_3$  est plus élevé, mais la quantité de  $\text{SO}_3$  à l'équilibre (concentration ou pression partielle) est plus faible qu'à basse température.



a. L'équilibre constant de la réaction augmente-t-il, diminue-t-il ou reste-t-il à peu près le même lorsque la température augmente ?

b. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

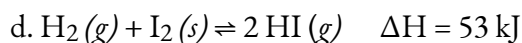
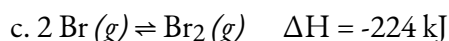
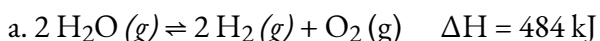
7. Suggérez quatre façons d'augmenter la concentration d'hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , dans un équilibre décrit par l'équation suivante :



8. Suggérez quatre façons d'augmenter la concentration de  $\text{PH}_3$  dans un équilibre décrit par l'équation suivante :



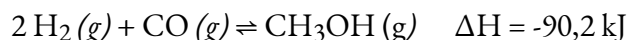
9. Comment une augmentation de la température affectera-t-elle chacun des équilibres suivants ? Comment une diminution du volume de la cuve de réaction affectera-t-elle chacun d'entre eux ?



### ★★ Questions

10. Le gaz de l'eau est un mélange 1:1 de monoxyde de carbone et d'hydrogène gazeux. Il est appelé gaz de l'eau parce qu'il est formé à partir de vapeur et de carbone chaud dans la réaction suivante :  $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{CO}(g)$ . Le méthanol, un combustible liquide qui pourrait éventuellement remplacer l'essence, peut être préparé à partir de gaz de l'eau et d'hydrogène à haute température et à haute pression en présence d'un catalyseur approprié.

a. Écrivez l'expression de la constante d'équilibre ( $K_C$ ) pour la réaction réversible



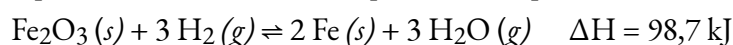
b. Qu'arrivera-t-il aux concentrations de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$  à l'équilibre si l'on ajoute plus de  $\text{H}_2$  ?



- c. Qu'arrivera-t-il aux concentrations de H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>3</sub>OH à l'équilibre si le CO est éliminé ?
- d. Qu'arrivera-t-il aux concentrations de H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>3</sub>OH à l'équilibre si l'on ajoute du CH<sub>3</sub>OH ?
- e. Qu'arrivera-t-il aux concentrations de H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>3</sub>OH à l'équilibre si la température du système est augmentée ?
- f. Qu'arrivera-t-il aux concentrations de H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>3</sub>OH à l'équilibre si l'on ajoute plus de catalyseur ?

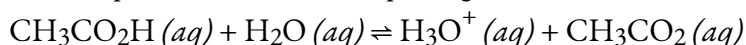
11. Le fer métallique pur peut être produit par la réduction de l'oxyde de fer(III) avec de l'hydrogène gazeux.

- a. Écrivez l'expression de la constante d'équilibre ( $K_C$ ) pour la réaction réversible



- b. Qu'arrivera-t-il à la concentration de chaque réactif et produit à l'équilibre si l'on ajoute plus de Fe ?
- c. Qu'arrivera-t-il à la concentration de chaque réactif et produit à l'équilibre si l'on élimine l'H<sub>2</sub>O ?
- d. Qu'arrivera-t-il à la concentration de chaque réactif et produit à l'équilibre si l'on ajoute de l'H<sub>2</sub> ?
- e. Qu'arrivera-t-il à la concentration de chaque réactif et produit à l'équilibre si la pression sur le système est augmentée en réduisant le volume de la cuve de réaction ?
- f. Qu'arrivera-t-il à la concentration de chaque réactif et produit à l'équilibre si la température du système est augmentée ?

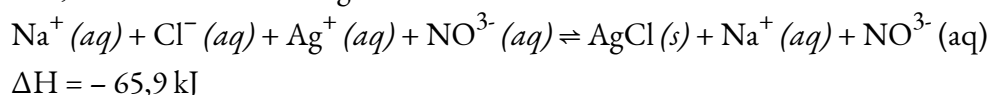
12. L'acide acétique est un acide faible qui réagit avec l'eau selon cette équation :



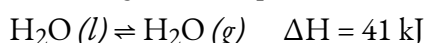
L'un des éléments suivants augmentera-t-il le pourcentage d'acide acétique qui réagit et produit l'ion CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> ?

- Ajout de HCl
- Ajout de NaOH
- Ajout de NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>

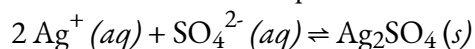
13. Proposez deux façons de réduire la concentration d'équilibre de Ag<sup>+</sup> dans une solution de Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ag<sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en contact avec de l'AgCl solide.



14. Comment augmenter la pression de la vapeur d'eau dans l'équilibre suivant ?



15. Du sulfate d'argent solide supplémentaire, un solide légèrement soluble, est ajouté à une solution d'ions argent et d'ions sulfate à l'équilibre avec le sulfate d'argent solide.



Laquelle des situations suivantes se produira ?

- Les concentrations d'Ag<sup>+</sup> ou de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ne changeront pas.
  - Le sulfate d'argent ajouté se dissout.
  - Du sulfate d'argent supplémentaire se formera et précipitera de la solution lorsque les ions Ag<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se combineront.
  - La concentration en ions Ag<sup>+</sup> augmentera et la concentration en ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> diminuera.
16. L'acide aminé alanine a deux isomères, α-alanine et β-alanine. Lorsque des masses égales de ces deux composés sont dissoutes dans des quantités égales d'un solvant, la solution de α-alanine gèle à la température la plus basse. Quelle forme, α-alanine ou β-alanine, possède la plus grande constante d'équilibre pour l'ionisation (HX ⇌ H<sup>+</sup> + X<sup>-</sup>) ?

### Réponses

- La quantité de CaCO<sub>3</sub> doit être si faible que la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> est inférieure au K<sub>p</sub> lorsque le CaCO<sub>3</sub> s'est complètement décomposé. En d'autres termes, la quantité initiale de CaCO<sub>3</sub> ne peut pas générer complètement la totalité de la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> nécessaire à l'équilibre.
  - Lorsqu'il y a une quantité inégale de gaz dans les produits par rapport aux réactifs, cela aurait un effet sur le système à l'équilibre.
  - Le changement d'enthalpie peut être utilisé. Si la réaction est exothermique, la chaleur produite peut être considérée comme un produit. Si la réaction est endothermique, la chaleur ajoutée peut être considérée comme un réactif. La chaleur additionnelle ferait revenir une réaction exothermique vers les réactifs, mais ferait passer une réaction endothermique vers les produits. Le refroidissement d'une réaction exothermique entraîne le déplacement de la réaction vers le côté du produit ; le refroidissement d'une réaction endothermique l'entraînerait vers le côté des réactifs.
  - Le SCN<sup>-</sup> commencerait à être retiré de la réaction, et le système se déplacerait vers les réactifs. La solution commencera à ressembler à la solution (a).
  - Non, il n'est pas à l'équilibre. Comme le système n'est pas confiné, des produits s'échappent continuellement de la région de la flamme ; des réactifs sont également ajoutés en permanence à partir du brûleur et de l'atmosphère environnante.
  - (a) Avec l'augmentation de la température, P ∝ T, la pression augmente et la réaction se déplace vers les produits en diminuant la constante d'équilibre, (b) Exothermique
  - Ajouter N<sub>2</sub> ; ajouter H<sub>2</sub> ; diminuer le volume du récipient ; chauffer le mélange.
  - Augmenter la température, augmenter la pression, introduire plus d'hydrogène gazeux, diminuer le volume, éliminer le PH<sub>3</sub>
  - (a) (i) décalage vers la droite, (ii) décalage vers la gauche, (b) (i) décalage vers la gauche, (ii) décalage vers la droite, (c) (i) décalage vers la gauche, (ii) décalage vers la droite, (d) (i) décalage vers la droite, (ii) décalage vers la gauche
- 10.

$$K_C = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]}$$

a.

b.  $[\text{H}_2]$  augmente,  $[\text{CO}]$  diminue,  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  augmentec.  $[\text{H}_2]$  augmente,  $[\text{CO}]$  diminue,  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  diminued. Augmentation de  $[\text{H}_2]$ , augmentation de  $[\text{CO}]$ , augmentation de  $[\text{CH}_3\text{OH}]$ .e.  $[\text{H}_2]$  augmente,  $[\text{CO}]$  augmente,  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  diminue

f. aucun changement

11. (a)  $K_C = [\text{H}_2\text{O}]^3 / [\text{H}_2]^3$ , (b) aucun effet, (c) déplacement vers les produits, (d) déplacement vers les produits, (e) la réaction n'est pas affectée par la pression, (f) déplacement vers les produits

12. B

13. Ajoutez à la solution du NaCl ou un autre sel qui produit du  $\text{Cl}^-$ . Le refroidissement de la solution force l'équilibre vers la droite, ce qui précipite davantage de  $\text{AgCl}(s)$ .

14. Diminuer la température

15. A

16.  $\alpha$ -alanine



# CHAPITRE 5



## 5.1 – DÉFINITIONS ACIDE-BASE ET PAIRES ACIDE-BASE CONJUGÉES

---

Les acides et les bases sont connus depuis longtemps. Lorsque Robert Boyle les a caractérisés en 1680, il a constaté que les acides dissolvaient de nombreuses substances, changeaient la couleur de certains colorants naturels (par exemple, ils font passer le bleu au rouge), et perdaient ces propriétés caractéristiques au contact des alcalis (bases). Au XVIII<sup>e</sup> siècle, il a été reconnu que les acides ont un goût aigre, réagissent avec le calcaire pour libérer une substance gazeuse (aujourd'hui connue sous le nom de CO<sub>2</sub>), et interagissent avec les alcalis pour former des substances neutres. En 1815, Humphry Davy a largement contribué au développement du concept moderne d'acide-base en démontrant que l'hydrogène est le constituant essentiel des acides. Vers la même époque, Joseph Louis Gay-Lussac a conclu que les acides sont des substances qui peuvent neutraliser les bases et que ces deux classes de substances ne peuvent être définies que l'une par rapport à l'autre. L'importance de l'hydrogène a été réaffirmée en 1884 lorsque Svante Arrhenius a défini un acide comme un composé qui se dissout dans l'eau pour donner des cations d'hydrogène (aujourd'hui reconnus comme des ions hydronium) et une base comme un composé qui se dissout dans l'eau pour donner des anions d'hydroxyde.

Les acides et les bases sont des solutions communes qui existent partout. Ils ont des propriétés chimiques opposées et sont capables de se neutraliser mutuellement pour former H<sub>2</sub>O, ce qui sera abordé plus loin dans une sous-section. Les acides et les bases peuvent être définis par leurs observations physiques et chimiques dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 5.1.1** Propriétés générales des acides et des bases

---

**Propriétés générales des acides et des bases**


---

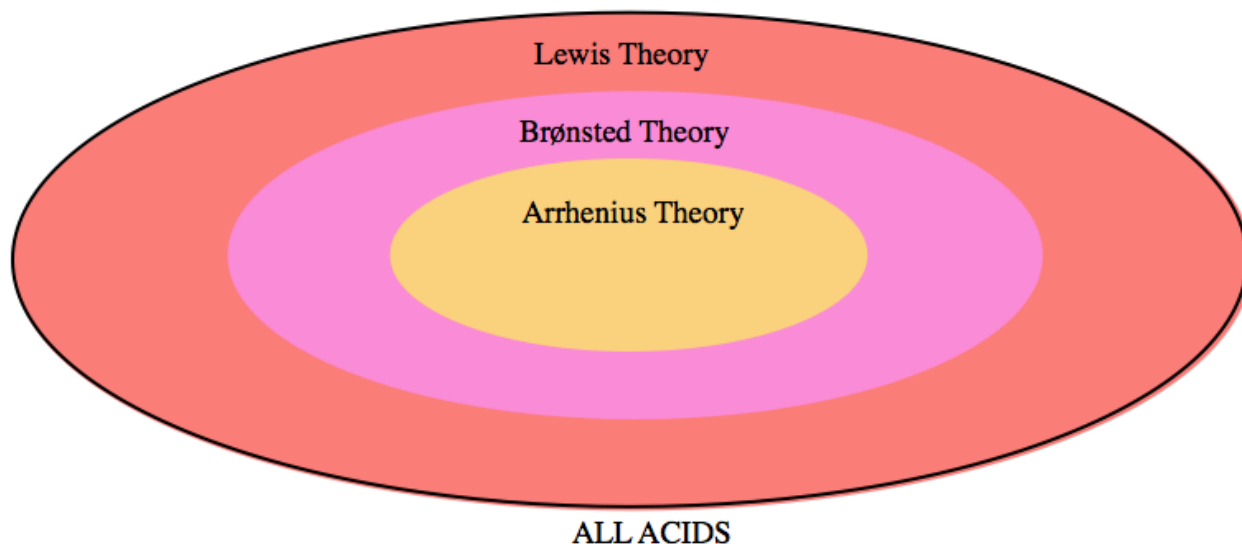
<b>Acides</b>	<b>Bases</b>
Produire une douleur perçante dans une plaie	Donner une impression de glissement
Goût aigre	Goût amer
Sont incolores lorsqu'ils sont placés dans la phénolphtaléine (un indicateur)	Sont roses lorsqu'elles sont placées dans de la phénolphtaléine (un indicateur)
Sont rouges sur du papier de tournesol bleu (un indicateur de pH)	Sont bleus sur du papier de tournesol rouge (un indicateur de pH)
ont un $\text{pH} < 7$	Avoir un $\text{pH} > 7$
Produisent de l'hydrogène gazeux lorsqu'ils réagissent avec des métaux	
Produisent du dioxyde de carbone lorsqu'ils réagissent avec les carbonates	
Exemples courants : citrons, oranges, vinaigre, urine, acide sulfurique, acide chlorhydrique	Exemples courants : savon, dentifrice, eau de javel, produits de nettoyage, eau de chaux, eau ammoniacale, hydroxyde de sodium

---



Les acides et les bases dans les solutions aqueuses conduisent l'électricité parce qu'ils contiennent des ions dissous. Par conséquent, les acides et les bases sont des électrolytes, les acides et les bases forts se comportant comme des électrolytes forts par *rapport aux acides et aux bases faibles* se comportant comme des électrolytes faibles.

En chimie, les acides et les bases ont été définis différemment par trois séries de théories : La première est la définition d'Arrhenius, qui repose sur l'idée que les acides sont des substances qui se dissocient (se détachent) dans une solution aqueuse pour produire des ions hydrogène ( $H^+$ ) tandis que les bases produisent des ions hydroxyde ( $OH^-$ ) en solution. Les deux autres définitions, discutées en détail dans ce chapitre, comprennent la définition de Brønsted-Lowry, qui définit les acides comme donneurs de protons ( $H^+$ ) et les bases comme accepteurs de protons, et la théorie de Lewis des acides et des bases, qui affirme que les acides sont des accepteurs de paires d'électrons tandis que les bases sont des donneurs de paires d'électrons. Comme le montre la figure 5.1.1, plus le niveau de théorie s'élargit pour inclure plus de substances couvertes par chaque définition, plus la théorie se rapproche de la description précise de la chimie acide-base réelle.



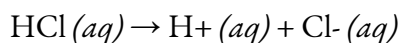
**Figure 5.1.1.** Un diagramme de Venn représentant les trois niveaux de la théorie de la classification des acides. La théorie d'Arrhenius est la moins précise, et ne couvre qu'un petit sous-ensemble de substances. Brønsted-Lowry développe les définitions d'Arrhenius et est donc légèrement plus large. La théorie de Lewis, l'explication la plus complète, décrit avec le plus de précision tout le comportement acido-basique.

### Définition d'Arrhenius des acides et des bases

En 1884, le chimiste suédois Svante Arrhenius a proposé deux classifications spécifiques des composés, appelées acides et bases. Lorsqu'ils sont dissous dans une solution aqueuse, certains ions sont libérés dans la solution. La définition d'Arrhenius des réactions acide-base est un développement de la "théorie de l'hydrogène

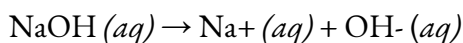
des acides”. Elle a été utilisée pour fournir une définition moderne des acides et des bases, et a suivi les travaux d’Arrhenius avec Friedrich Wilhelm Ostwald pour établir la présence d’ions dans une solution aqueuse en 1884. C’est ainsi qu’Arrhenius a reçu le prix Nobel de chimie en 1903.

Selon cette théorie, un **acide d’Arrhenius** est un composé qui augmente la concentration des ions H<sup>+</sup> lorsqu’il est ajouté à l’eau. Ce processus est représenté dans ce que l’on appelle une réaction de dissociation dans une équation chimique. Par exemple :



Dans cette réaction, l’acide chlorhydrique (HCl) *se dissocie* (se sépare) en ions hydrogène (H<sup>+</sup>) et chlore (Cl<sup>-</sup>) lorsqu’il est dissous dans l’eau, libérant ainsi des ions H<sup>+</sup> en solution.

Une **base d’Arrhenius** est un composé qui augmente la concentration des ions hydroxyde, OH<sup>-</sup>, lorsqu’il est ajouté à l’eau. Par exemple, la base d’Arrhenius est un composé qui augmente la concentration des ions hydroxyde, OH<sup>-</sup>, lorsqu’il est ajouté à l’eau :



Dans cette réaction, une solution aqueuse d’hydroxyde de sodium (NaOH) se dissocie en ions sodium (Na<sup>+</sup>) et en ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>) lorsqu’elle est dissoute dans l’eau.

Comme vous pouvez l’imaginer, ce niveau de théorie d’Arrhenius est assez limité. Les définitions d’Arrhenius de l’acidité et de l’alcalinité sont limitées aux solutions aqueuses et se réfèrent à la concentration des ions solvatés. Selon cette définition, une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou de HCl pur dissous dans du toluène ne serait pas considérée comme acide, malgré le fait que ces deux acides donneront un proton au toluène. En outre, selon la définition d’Arrhenius, une solution d’amine de sodium (NaNH<sub>2</sub>) dans de l’ammoniac liquide n’est pas alcaline, bien que l’ion amine (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) déprotonera facilement l’ammoniac. Ainsi, la définition d’Arrhenius ne peut décrire que les acides et les bases dans un environnement aqueux, et la théorie d’Arrhenius exclut de nombreuses substances connues pour présenter un caractère acido-basique.

Une autre faille de la théorie d’Arrhenius est sa dépendance au concept de *dissociation* des acides, *c’est-à-dire* un acide “HX” se séparant dans l’eau pour former des ions H<sup>+</sup> et X<sup>-</sup>. Nous savons maintenant que le cation H<sup>+</sup> n’existe pas réellement sous cette forme en solution aqueuse ; il est plus précisément représenté comme l’**ion hydronium**, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Par conséquent, étant donné que la théorie du niveau d’Arrhenius *ne* peut décrire *que les* acides et les bases dans un environnement aqueux, qu’elle repose sur le concept erroné de la dissociation des acides et qu’elle exclut de nombreuses substances en raison de ses définitions restrictives, cette théorie peut généralement être ignorée à mesure que nous avançons dans notre discussion.

### Définition des acides et des bases selon Brønsted-Lowry

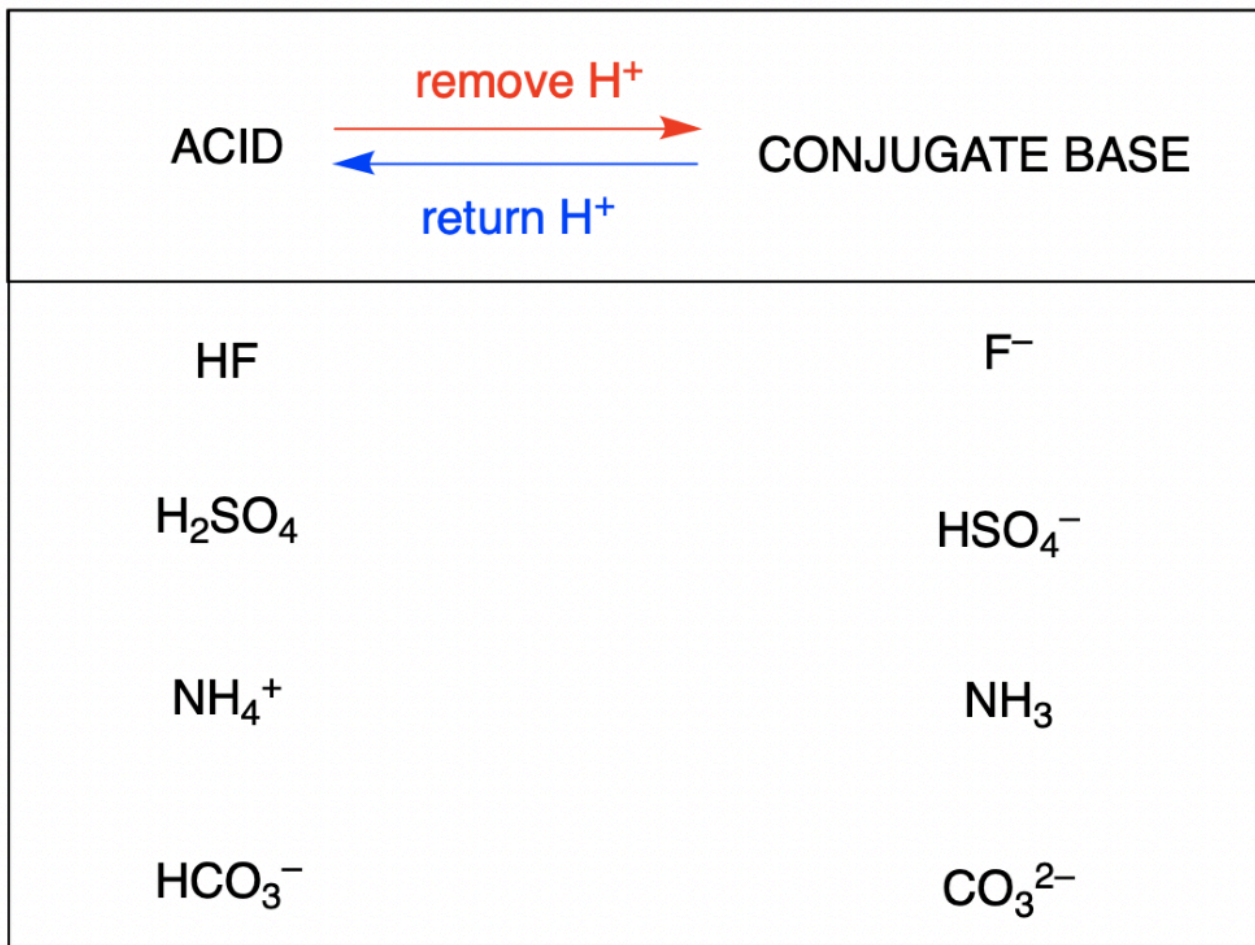
En 1923, le chimiste danois Johannes Brønsted et le chimiste anglais Thomas Lowry ont développé les idées d’Arrhenius en élargissant les définitions des acides et des bases. La théorie de Brønsted-Lowry est centrée sur le proton, H<sup>+</sup>. Un proton est ce qui reste lorsque l’isotope le plus courant de l’hydrogène, <sup>1</sup>H, perd un électron. Un composé qui donne un proton à un autre composé est appelé un **acide de Brønsted-Lowry**, et

un composé qui accepte un proton est appelé une **base de Brønsted-Lowry**. Une réaction acide-base est donc définie comme le *transfert d'un proton* d'un donneur de proton (acide) à un accepteur de proton (base).

En utilisant ces définitions très simples, le niveau de théorie de Brønsted-Lowry couvre la grande majorité du comportement acido-basique connu, et cette théorie peut donc être appliquée avec succès pour la plus grande partie de ce chapitre (et de ce cours). Cependant, pour être inclus à *tous les* acides et bases, une théorie encore plus générale est nécessaire. Dans la section 5.6 de ce texte, nous présenterons le modèle final et le plus général du comportement acide-base introduit par le chimiste américain G. N. Lewis.

Les acides peuvent être des substances inorganiques ou organiques (par *exemple* HCl *contre* acide acétique, CH<sub>3</sub>COOH), des substances neutres ou des ions (par *exemple* H<sub>2</sub>O *contre* HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Chacune de ces espèces contient au moins un atome d'hydrogène ; pour être définie comme un acide de Brønsted-Lowry, la substance doit pouvoir donner cet atome à une autre substance sous la forme d'un proton, H<sup>+</sup>. Les bases peuvent également être des substances inorganiques ou organiques (par *exemple* NaOH *contre* méthylamine, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), des substances ou des ions neutres (par *exemple* NH<sub>3</sub> *contre* [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH]<sup>2+</sup>). Chacun de ces exemples est capable d'accepter un proton et peut donc être classé comme base de Brønsted-Lowry. Les bases les plus connues et les plus reconnaissables sont généralement des composés ioniques inorganiques qui contiennent l'ion hydroxyde, comme NaOH et Ca(OH)<sub>2</sub>.

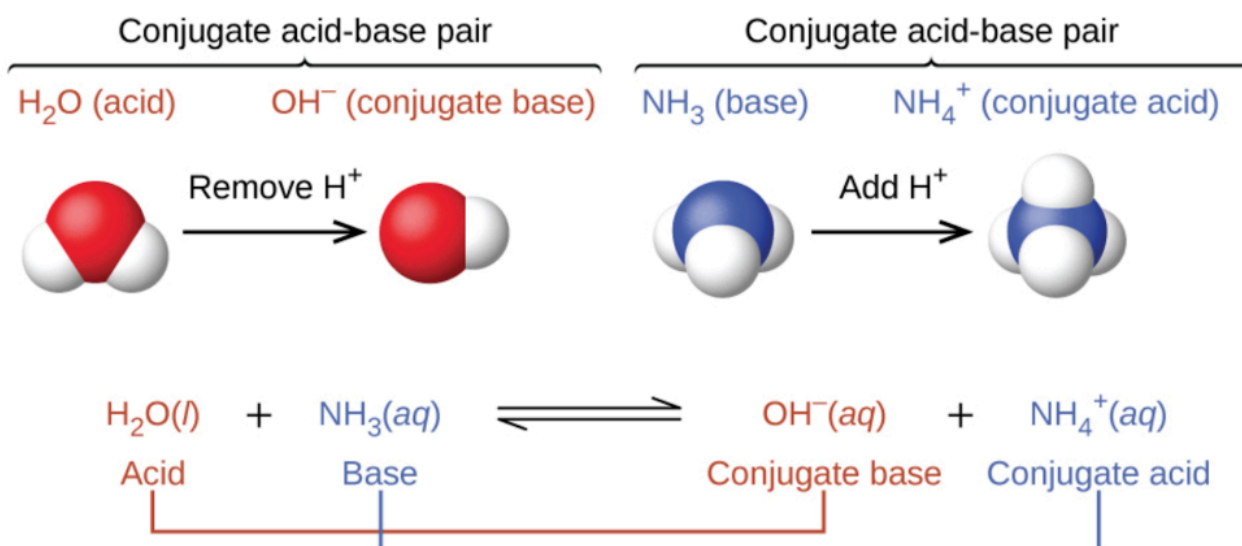
La **base conjuguée** d'un acide est ce qui reste après que l'acide a donné un proton. Cette espèce est une base parce qu'elle peut accepter un proton pour reformer l'acide original :



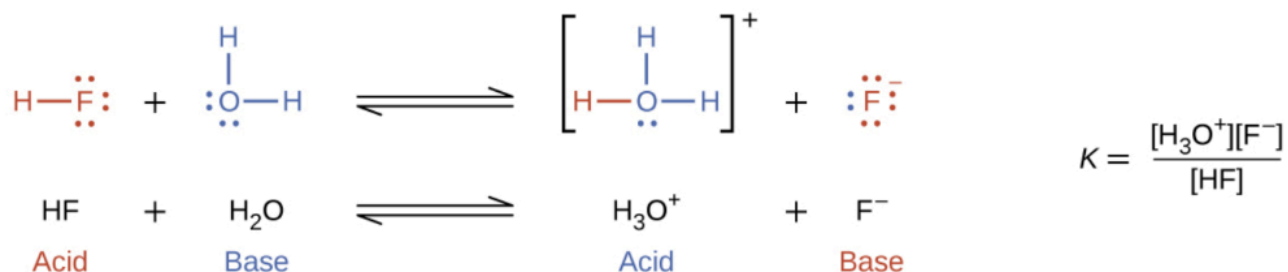
L'**acide conjugué** d'une base est ce qui se produit après que la base a accepté un proton. Cette espèce est un acide parce qu'elle peut abandonner un proton pour reformer la base d'origine :

BASE	$\xrightarrow{\text{add H}^+}$ $\xleftarrow{\text{remove H}^+}$	CONJUGATE ACID
$\text{NH}_3$		$\text{NH}_4^+$
$\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{S}^{2-}$		$\text{HS}^-$
$\text{HCO}_3^-$		$\text{H}_2\text{CO}_3$

Dans les deux schémas ci-dessus, le comportement des acides en tant que donneurs de protons et celui des bases en tant qu'accepteurs de protons sont représentés de manière isolée. En réalité, toutes les réactions acide-base impliquent le *transfert* de protons entre les acides et les bases. Ceci est très utile lorsqu'on vous demande de classer les réactions, comme dans la section 1.4 – Stœchiométrie en solution, où nous avons discuté des trois types de réactions chimiques couverts par le CHM 1311 : réactions acide-base, redox et précipitation. Si vous pouvez identifier les quatre termes d'une réaction de transfert de protons (un acide, une base, un acide conjugué et une base conjuguée), vous pouvez être certain qu'il s'agit d'une réaction acide-base de Brønsted-Lowry. Prenons par exemple la réaction acide-base qui se produit lorsque de l'ammoniac est dissous dans l'eau. Une molécule d'eau (fonctionnant comme un acide) transfère un proton à une molécule d'ammoniac (fonctionnant comme une base), ce qui donne la base conjuguée de l'eau,  $\text{OH}^-$ , et l'acide conjugué de l'ammoniac,  $\text{NH}_4^+$  :



La réaction entre un acide de Brønsted-Lowry et une base est appelée **ionisation** (notez que cela diffère légèrement du terme de *dissociation* défini précédemment). Plus précisément, lorsque nous ajoutons un acide à l'eau, il se produit une **ionisation de l'acide**, dans laquelle les protons sont transférés des molécules d'acide aux molécules d'eau. Par exemple, lorsque le fluorure d'hydrogène se dissout dans l'eau et *s'ionise*, les protons sont transférés des molécules de fluorure d'hydrogène aux molécules d'eau, ce qui donne des ions hydroniums et des ions fluorure :



Lorsque nous ajoutons une base à l'eau, il se produit une réaction d'**ionisation des bases dans** laquelle les protons sont transférés des molécules d'eau aux molécules de base. Par exemple, l'ajout de pyridine à l'eau produit des ions hydroxyde et des ions pyridinium :



Remarquez que ces deux réactions d'ionisation sont représentées comme des processus d'équilibre. L'étendue relative de ces réactions d'ionisation acide et basique est un sujet important traité dans une section ultérieure de ce chapitre.



**Toutes les** réactions acide-base *doivent* comporter quatre termes dans l'équation chimique : un acide, une base, un acide conjugué et une base conjuguée. Si c'est le cas, il ne peut s'agir que d'une réaction acide-base et non d'un autre type de réaction.

Comme une réaction acide-base commence avec deux espèces et finit avec deux espèces, nous ne devrions pas utiliser le terme “*dissociation*” dans le contexte des acides et des bases (par exemple la dissociation d'un acide en solution). La raison en est que le terme implique qu'une espèce se dissocie en deux, alors qu'en réalité la réaction acide-base implique un transfert de protons entre deux espèces.

Souvent, pour décrire une réaction acide-base, on peut désigner la partie de l'acide ou de la base qui n'est pas *ionisée en solution* (*c'est-à-dire qui* reste sous sa forme neutre) comme étant *non ionisée* ou *ionisée*. Dans ce texte, nous utiliserons ce dernier terme, mais soyez prêts à reconnaître les deux adjectifs lorsque vous étudiez la chimie.

Comment reconnaître la différence entre un chimiste et un plombier ? Demandez-leur de prononcer le mot UNIONISÉ!

### Questions

### ★ Questions

- Écrivez des équations qui montrent que le  $\text{NH}_3$  est à la fois un acide conjugué et une base conjuguée.
- Écrivez des équations qui montrent que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  agit à la fois comme un acide et comme une base.
- Démontrer par des équations ioniques nettes appropriées que chacune des espèces suivantes peut agir comme un acide de Brønsted-Lowry :
  - $\text{H}_3\text{O}^+$
  - $\text{HCl}$
  - $\text{NH}_3$
  - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
  - $\text{NH}_4^+$
  - $\text{HSO}_4^-$

4. Démontrer par des équations ioniques nettes appropriées que chacune des espèces suivantes peut agir comme un acide de Brønsted-Lowry :

- (a)  $\text{HNO}_3$
- (b)  $\text{PH}_4^+$
- (c)  $\text{H}_2\text{S}$
- (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- (e)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- (f)  $\text{HS}^-$

5. Démontrer par des équations ioniques nettes appropriées que chacune des espèces suivantes peut agir comme base de Brønsted-Lowry :

- (a)  $\text{HS}^-$
- (b)  $\text{PO}_4^{3-}$
- (c)  $\text{NH}_2^-$
- (d)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- (e)  $\text{O}^{2-}$
- (f)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

6. Quel est l'acide conjugué de chacun des éléments suivants ? Quelle est la base conjuguée de chacun d'entre eux ?

- (a)  $\text{H}_2\text{S}$
- (b)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- (c)  $\text{PH}_3$
- (d)  $\text{HS}^-$
- (e)  $\text{HSO}_3^-$
- (f)  $\text{H}_3\text{O}_2^+$
- (g)  $\text{H}_4\text{N}_2$
- (h)  $\text{CH}_3\text{OH}$

7. Identifier et étiqueter l'acide de Brønsted-Lowry, sa base conjuguée, la base de Brønsted-Lowry et son acide conjugué dans chacune des équations suivantes :

- (a)  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$
- (b)  $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$
- (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl} + \text{HSO}_4^-$
- (d)  $\text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- (e)  $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-$
- (f)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$
- (g)  $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_2^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{NH}_3$

### Réponses



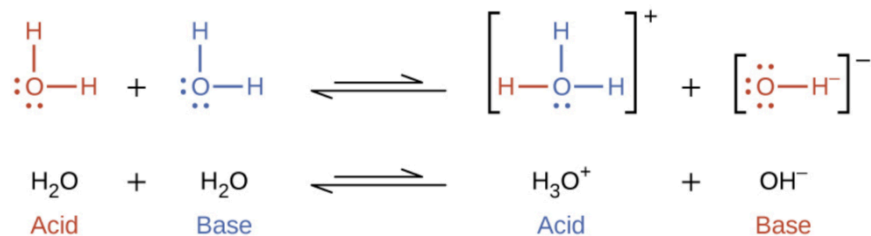
1. Un exemple pour le  $\text{NH}_3$  en tant qu'acide conjugué :  $\text{NH}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_3$ ; en tant que base conjuguée :  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
2. Sous forme d'acide :  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ ; sous forme de base :  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
3. (a)  $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$   
 (b)  $\text{HCl} (\text{l}) \rightarrow \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$   
 (c)  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H}^+$   
 (d)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$   
 (e)  $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq})$   
 (f)  $\text{HSO}_4^- (\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$
4. (a)  $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$   
 (b)  $\text{PH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{PH}_3$   
 (c)  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$   
 (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$   
 (e)  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$   
 (f)  $\text{HS}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$
5. (a)  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$   
 (b)  $\text{OH}^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$   
 (c)  $\text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+ (\text{aq})$   
 (d)  $\text{CN}^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{HCN} (\text{aq})$   
 (e)  $\text{S}^{2-} (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{HS}^- (\text{aq})$   
 (f)  $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$
6. (a) Acide conjugué :  $\text{H}_3\text{S}^+$ ; Base conjuguée :  $\text{HS}^-$   
 (b) Acide conjugué :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Base conjuguée :  $\text{HPO}_4^{2-}$   
 (c) Acide conjugué :  $\text{PH}_4^+$ ; Base conjuguée :  $\text{PH}_2^-$   
 (d) Acide conjugué :  $\text{H}_2\text{S}$ ; Base conjuguée :  $\text{S}^{2-}$   
 (e) Acide conjugué :  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; Base conjuguée :  $\text{SO}_3^{2-}$   
 (f) Acide conjugué :  $\text{H}_4\text{O}_2^{2+}$ ; Base conjuguée :  $\text{H}_2\text{O}_2$   
 (g) Acide conjugué :  $\text{H}_5\text{N}_2^+$ ; Base conjuguée :  $\text{H}_3\text{N}_2^-$   
 (h) Acide conjugué :  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ ; Base conjuguée :  $\text{CH}_3\text{O}^-$
7. Les étiquettes sont les suivantes : acide de Bronsted-Lowry = BA ; sa base conjuguée = CB ; base de Bronsted-Lowry = BB ; son acide conjugué = CA.
- (a)  $\text{HNO}_3$  (BA),  $\text{H}_2\text{O}$  (BB),  $\text{H}_3\text{O}^+$  (CA),  $\text{NO}_3^-$  (CB)  
 (b)  $\text{CN}^-$  (BB),  $\text{H}_2\text{O}$  (BA),  $\text{HCN}$  (CA),  $\text{OH}^-$  (CB)  
 (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (BA),  $\text{Cl}^-$  (BB),  $\text{HCl}$  (CA),  $\text{HSO}_4^-$  (CB)  
 (d)  $\text{HSO}_4^-$  (BA),  $\text{OH}^-$  (BB),  $\text{SO}_4^{2-}$  (CB),  $\text{H}_2\text{O}$  (CA)  
 (e)  $\text{O}^{2-}$  (BB),  $\text{H}_2\text{O}$  (BA),  $\text{OH}^-$  (CA and CB)

(f)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$  (BB),  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (BA),  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (CA),  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  (CB)  
(g)  $\text{NH}_2^-$  (BB),  $\text{HS}^-$  (CB),  $\text{NH}_3$  (CA)

## 5.2 – AUTOIONISATION DE L'EAU & PH/POH

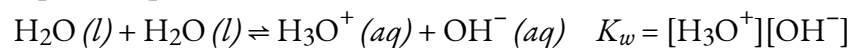
### L'autoionisation de l'eau

Dans la section précédente, nous avons vu des exemples où l'eau peut fonctionner soit comme un acide, soit comme une base, selon la nature du soluté qui y est dissous. En fait, dans l'eau pure ou dans toute solution aqueuse, l'eau agit à la fois comme un acide et comme une base. Une très petite fraction des molécules d'eau donne des protons à d'autres molécules d'eau pour former des ions hydroniums et des ions hydroxyde :



Ce type de réaction, dans lequel une substance s'ionise lorsqu'une molécule de la substance réagit avec une autre molécule de la même substance, est appelé **autoionisation**.

L'eau pure subit une très légère autoionisation. Seules deux molécules sur un milliard ( $10^9$ ) dans un échantillon d'eau pure sont ionisées à 25 °C. La constante d'équilibre pour l'ionisation de l'eau est appelée **constante ion-produit pour l'eau (KW)** :



La légère ionisation de l'eau pure se reflète dans la faible valeur de la constante d'équilibre ; à 25 °C, le  $KW$  a une valeur de  $1,0 \times 10^{-14}$ . Le processus est endothermique, de sorte que l'étendue de l'ionisation et les concentrations d'ions hydronium et d'ions hydroxyde qui en résultent augmentent avec la température. Par exemple, à 100 °C, la valeur de  $Kw$  est d'environ  $5,6 \times 10^{-13}$ , soit environ 50 fois plus que la valeur à 25 °C.

### Exemple 5.2.1 – Concentrations d'ions dans l'eau pure

Quelle est la concentration en ions hydronium et en ions hydroxyde dans l'eau pure à 25 °C ?

#### Solution

L'autoionisation de l'eau produit le même nombre d'ions hydronium et hydroxyde. Par conséquent, dans l'eau pure,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ . À 25 °C :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 1,0 \times 10^{-14}$$

Donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

La concentration d'ions hydronium et la concentration d'ions hydroxyde sont identiques, et nous constatons que les deux sont égales à  $1,0 \times 10^{-7} M$ .

### Vérifiez votre apprentissage 5.2.1 – Concentrations d'ions dans l'eau pure

Le produit ionique de l'eau à 80 °C est de  $2,4 \times 10^{-13}$ . Quelles sont les concentrations en ions hydronium et hydroxyde dans l'eau pure à 80 °C ?

#### Réponse

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 4,9 \times 10^{-7} M$$

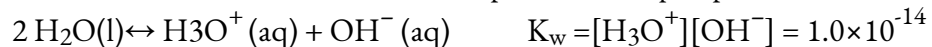
Il est important de réaliser que l'équilibre d'autoionisation pour l'eau est établi dans toutes les solutions aqueuses. L'ajout d'un acide ou d'une base à l'eau ne modifie pas la position de l'équilibre. L'exemple suivant démontre les aspects quantitatifs de cette relation entre les concentrations d'ions hydronium et d'hydroxyde.

### Exemple 5.2.2 – La proportionnalité inverse de $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$

Une solution de dioxyde de carbone dans l'eau à l'équilibre a une concentration d'ions hydronium de  $2,0 \times 10^{-6} M$ . Quelle est la concentration d'ions hydroxyde à 25 °C ?

#### Solution

Nous connaissons la valeur de la constante des produits ioniques pour l'eau à 25 °C :



Ainsi, nous pouvons calculer la concentration d'équilibre manquante.

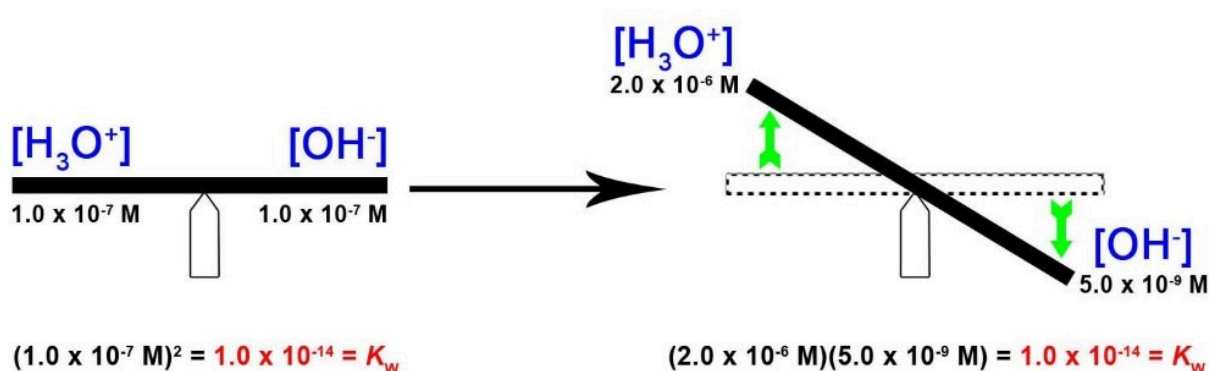
Le réarrangement de l'expression  $K_w$  donne que  $[OH^-]$  est directement proportionnel à l'inverse de  $[H_3O^+]$  :

$$[OH^-] = K_w/[H_3O^+] = (1,0 \times 10^{-14})/(2,0 \times 10^{-6} M) = 5,0 \times 10^{-9} M$$

La concentration d'ions hydroxyde dans l'eau est réduite à  $5,0 \times 10^{-9} M$  lorsque la concentration d'ions hydronium augmente à  $2,0 \times 10^{-6} M$ . C'est ce que prévoit le principe de Le Châtelier ; la réaction d'autoionisation se déplace vers la gauche pour réduire le stress de la concentration accrue d'ions hydronium et le  $[OH^-]$  est réduit par rapport à celui de l'eau pure. Ceci est mieux visualisé avec une analogie de bascule, comme le montre la figure 5.2.1.

Une vérification de ces concentrations confirme que notre arithmétique est correcte :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (2.0 \times 10^{-6} \text{ M})(5.0 \times 10^{-9} \text{ M}) = 1.0 \times 10^{-14}$$



**Figure 5.2.1.** La constante de produit ionique est  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$  tout le temps à 25°C. Dans l'eau pure,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7}$ . Lorsque nous augmentons  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , comme une bascule, cela est équilibré et contrebalancé par une diminution de  $[\text{OH}^-]$  – cela maintient  $K_w$  constant.

### Vérifiez votre apprentissage 5.2.2 – La proportionnalité inverse de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$

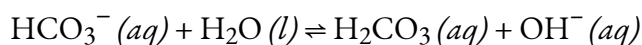
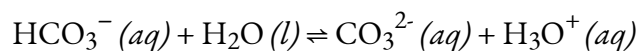
Quelle est la concentration en ions hydronium dans une solution aqueuse dont la concentration en ions hydroxyde est de 0,001 M à 25 °C ?

#### Réponse

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-11} \text{ M}$$

### Espèces amphotériques

Comme l'eau, de nombreuses molécules et de nombreux ions peuvent soit gagner, soit perdre un proton dans les conditions appropriées. Ces espèces sont dites **amphotériques**. Un autre terme utilisé pour décrire ces espèces est **amphotère**, qui est un terme plus général pour une espèce qui peut agir soit comme un acide soit comme une base selon n'importe quelle définition (pas seulement celle de Brønsted-Lowry). Prenons par exemple l'ion bicarbonate, qui peut soit donner soit accepter un proton comme indiqué ici :

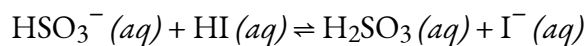
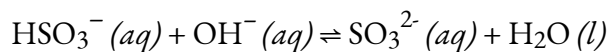


### Exemple 5.2.3 – Représentation du comportement acido-basique d'une substance amphotère

Écrire des équations séparées représentant la réaction du  $\text{HSO}_3^-$  (a) agissant comme un acide avec  $\text{OH}^-$

(b) agir en tant que base avec HI

### Solution



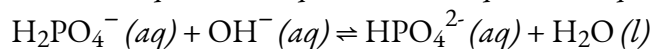
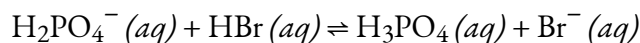
### Vérifiez votre apprentissage 5.2.3 – Représentation du comportement acido-basique d'une substance amphotère

Écrire des équations séparées représentant la réaction de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

(a) comme base avec le HBr

(b) sous forme d'acide avec  $\text{OH}^-$

### Réponse



### pH et pOH

Comme nous l'avons vu précédemment, les ions hydroniums et hydroxydes sont présents à la fois dans l'eau pure et dans toutes les solutions aqueuses, et leurs concentrations sont inversement proportionnelles, comme le montre le **produit ionique de l'eau ( $K_w$ )**. Les concentrations de ces ions dans une solution sont souvent des déterminants critiques des propriétés de la solution et des comportements chimiques de ses autres solutés, et un vocabulaire spécifique a été développé pour décrire ces concentrations en termes relatifs. Une solution est **neutre** si elle contient des concentrations égales d'ions hydroniums et d'ions hydroxydes, **acide** si elle contient une plus grande concentration d'ions hydronium que d'ions hydroxyde, et **basique** si elle contient une concentration moindre d'ions hydronium que d'ions hydroxyde.

Un moyen courant d'exprimer des quantités, dont les valeurs peuvent couvrir plusieurs ordres de grandeur, consiste à utiliser une échelle logarithmique. Une telle échelle, très populaire pour les concentrations chimiques et les constantes d'équilibre, est basée sur la fonction p, définie comme suit : "X" est la quantité d'intérêt et "log" est le logarithme de base 10 :

$$\text{pX} = -\log(\text{X})$$

Le **pH** d'une solution est donc défini comme indiqué ici, où  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est la concentration molaire de l'ion hydronium dans la solution :

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

En réorganisant cette équation pour isoler la molarité de l'ion hydronium, on obtient l'expression équivalente :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

De même, la molarité de l'ion hydroxyde peut être exprimée par une fonction p, ou **pOH** :

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

ou

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

**NOTE :**

La fonction p n'est pas un concept entièrement différent – elle sert simplement de raccourci logarithmique pour exprimer des nombres très grands/petits en des nombres plus “tangibles” et plus faciles à travailler. Par exemple, pour une solution particulière de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ , pour dire “Son pH est de 2” est beaucoup plus facile à dire : “Sa concentration en ions hydronium est de zéro point un molaire”. N'oubliez pas que les deux expressions ont exactement la même signification correcte ; par conséquent, la fonction p (dans ce cas, le pH) est beaucoup plus pratique à utiliser.

Enfin, la relation entre ces deux concentrations d'ions exprimées sous forme de p-fonctions est facilement dérivée de l'expression  $K_w$  :

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ -\log(K_w) &= -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] + -\log[\text{OH}^-] \end{aligned}$$

$$pK_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

À 25 °C, la valeur de  $K_w$  est de  $1,0 \times 10^{-14}$ , et donc :

$$14,00 = \text{pH} + \text{pOH}$$

Comme l'a montré la réaction d'un acide de Brønsted-Lowry avec l'eau, la molarité de l'ion hydronium dans l'eau pure (ou toute solution neutre) est de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  à 25 °C. Le pH et le pOH d'une solution neutre à cette température sont donc de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  à 25 °C :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00 \\ \text{pOH} &= -\log[\text{OH}^-] = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00 \end{aligned}$$

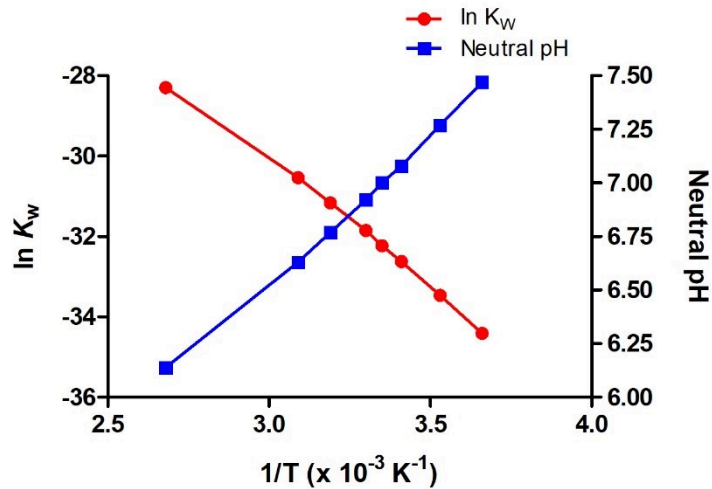
Ainsi, à cette température, les solutions acides sont celles dont les molarités des ions hydronium sont supérieures à  $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  et celles des ions hydroxyde inférieures à  $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  (correspondant à des valeurs de pH inférieures à 7,00 et des valeurs de pOH supérieures à 7,00). Les solutions basiques sont celles dont les molarités des ions hydronium sont inférieures à  $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  et les molarités des ions hydroxyde supérieures à  $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  (correspondant à des valeurs de pH supérieures à 7,00 et des valeurs de pOH inférieures à 7,00).

Comme la constante d'autoionisation  $K_w$  dépend de la température, ces corrélations entre les valeurs de pH et les adjectifs acide, neutre et basique seront différentes à des températures autres que 25 °C (figure 5.2.2). Par exemple, l'exercice "Vérifiez votre apprentissage" du sujet précédent a montré que la molarité de l'hydronium de l'eau pure à 80 °C est de  $4,9 \times 10^{-7} \text{ M}$ , ce qui correspond aux valeurs de pH et de pOH de :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(4,9 \times 10^{-7}) = 6,31 \\ \text{pOH} &= -\log[\text{OH}^-] = -\log(4,9 \times 10^{-7}) = 6,31 \end{aligned}$$

À cette température, les solutions neutres présentent donc un  $\text{pH} = \text{pOH} = 6,31$ , les solutions acides un pH inférieur à 6,31 et un pOH supérieur à 6,31, tandis que les solutions basiques présentent un pH supérieur à 6,31 et un pOH inférieur à 6,31. Cette distinction peut être importante pour l'étude de certains processus qui se produisent à des températures non standard, comme les réactions enzymatiques dans les organismes à sang chaud.





**Figure 5.2.2.** Comme toute autre constante d'équilibre, la constante d'autoionisation,  $K_W$ , dépend de la température. On peut donc construire un diagramme de van't Hoff pour voir la variation de  $K_W$  en fonction de  $T$ . Le graphique représente également la variation du pH de l'eau pure neutre en fonction de la température.

Sauf indication contraire, les références aux valeurs de pH, telles que celles du tableau 5.2.1 ci-dessous, sont présumées être celles à la température standard (25 °C).

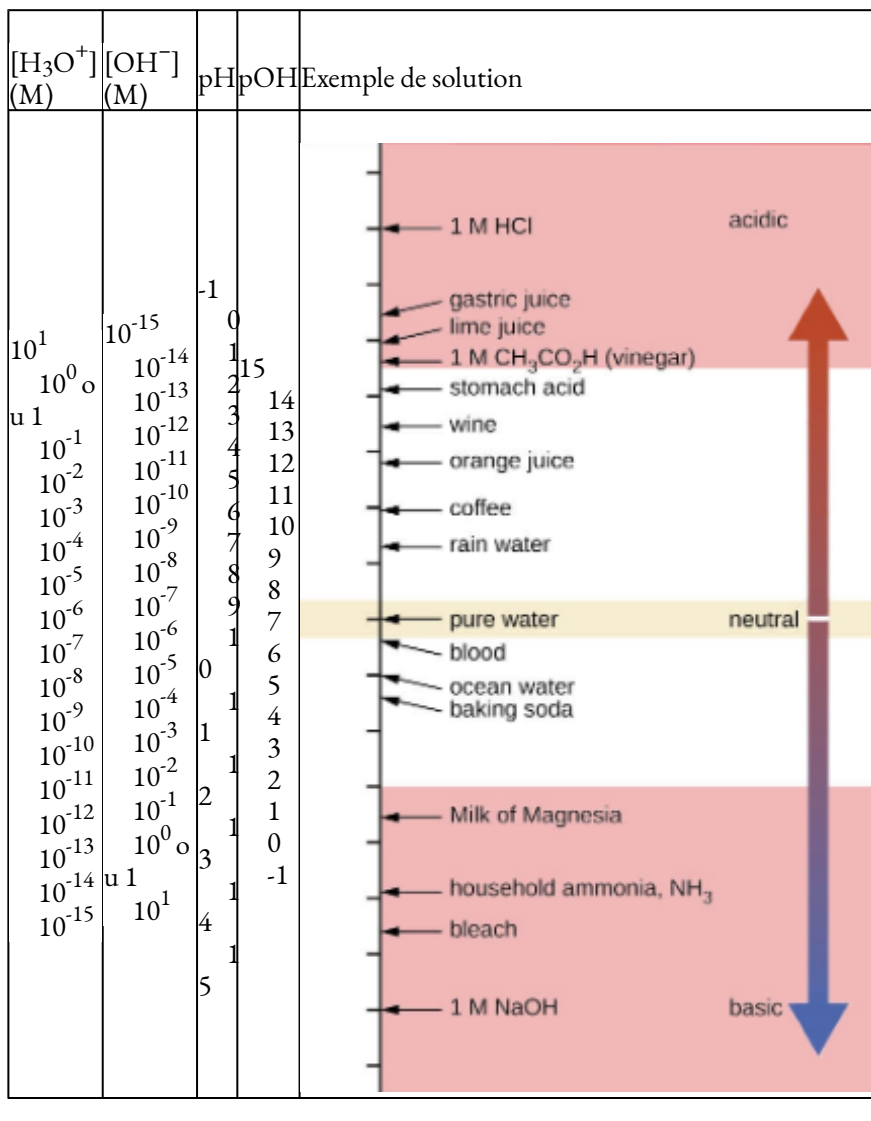
**Tableau 5.2.1** Résumé des relations pour les solutions acides, basiques et neutres

Résumé des relations pour les solutions acides, basiques et neutres		
Classification	Concentrations ioniques relatives	pH à 25 °C
acide	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$	pH < 7
neutre	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$	pH = 7
de base	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$	pH > 7

**NOTE :**

Gardez à l'esprit que le pH est simplement une abréviation et une référence de la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Des valeurs de *pH* négatives sont donc possibles et entrent dans la catégorie des solutions acides de  $\text{pH} < 7$ . Les substances ayant un  $\text{pH} > 14$  sont également possibles et entrent dans la catégorie des solutions basiques ( $\text{pH} > 7$ ).

---



**Figure 5.2.2.** Les échelles de pH et de pOH représentent les concentrations de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{OH}^-$ , respectivement. Les valeurs de pH et de pOH de certaines substances courantes à température standard (25 °C) sont indiquées dans ce tableau.

**Exemple 5.2.4 – Calcul du pH à partir de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$**

Quel est le pH de l'acide gastrique, une solution de HCl ayant une concentration en ions hydronium de  $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ?

**Solution**

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

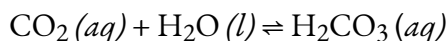
$$\text{pH} = -\log(1,2 \times 10^{-3})$$

$$\text{pH} = -(-2,92) = 2,92$$

(L'utilisation des logarithmes est expliquée à l'annexe C. Rappelez-vous que, comme nous l'avons fait ici, lorsque vous prenez le logarithme d'une valeur, gardez autant de décimales dans le résultat qu'il y a de chiffres significatifs dans la valeur).

### Vérifiez votre apprentissage 5.2.4 – Calcul du pH à partir de $[H_3O^+]$

L'eau exposée à l'air contient de l'acide carbonique,  $H_2CO_3$ , dû à la réaction entre le dioxyde de carbone et l'eau :



L'eau saturée en air a une concentration en ions hydronium due au  $CO_2$  dissous de  $2,0 \times 10^{-6} M$ , soit environ 20 fois plus que celle de l'eau pure. Calculez le pH de la solution à  $25^\circ C$ .

#### Réponse

5.70

### Exemple 5.2.4 – Calcul de la concentration d'ions hydronium à partir du pH

Calculez la concentration en ions hydronium du sang, dont le pH est de 7,3 (légèrement alcalin).

#### Solution

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7.3$$

$$\log[H_3O^+] = -7.3$$

$$[H_3O^+] = 10^{-7.3} \text{ or } [H_3O^+] = \text{antilog of } -7.3$$

$$[H_3O^+] = 5 \times 10^{-8} M$$

(Sur une calculatrice, prenez l'antilog, ou le log "inverse", de -7,3; ou calculez  $10^{-7,3}$ ).

### Vérifiez votre apprentissage 5.2.4 – Calcul de la concentration d'ions hydronium à partir du pH

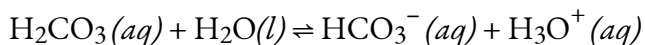
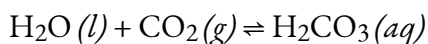
Calculer la concentration en ions hydronium d'une solution dont le pH est de -1,07.

#### Réponse

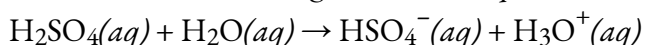
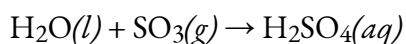
12 M

### Science de l'environnement

L'eau de pluie normale a un pH compris entre 5 et 6 en raison de la présence de  $CO_2$  dissous qui forme de l'acide carbonique :



**Les pluies acides sont des eaux de pluie** dont le pH est inférieur à 5, en raison de la dissolution dans l'eau de divers oxydes non métalliques, dont le CO<sub>2</sub>, le SO<sub>2</sub>, le SO<sub>3</sub>, le NO et le NO<sub>2</sub>, qui réagissent avec l'eau pour former non seulement de l'acide carbonique, mais aussi de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. La formation et l'ionisation ultérieure de l'acide sulfurique sont illustrées ici :



Le dioxyde de carbone est naturellement présent dans l'atmosphère parce que nous et la plupart des autres organismes le produisons comme un déchet du métabolisme. Le dioxyde de carbone se forme également lorsque les incendies libèrent le carbone stocké dans la végétation ou lorsque nous brûlons du bois ou des combustibles fossiles. Le trioxyde de soufre dans l'atmosphère est naturellement produit par l'activité volcanique, mais il provient également de la combustion de combustibles fossiles, qui présentent des traces de soufre, et du processus de "grillage" de minerais de sulfures métalliques dans les procédés d'affinage des métaux. Les oxydes d'azote se forment dans les moteurs à combustion interne où les températures élevées permettent à l'azote et à l'oxygène de l'air de se combiner chimiquement.

Les pluies acides constituent un problème particulier dans les zones industrielles où les produits de la combustion et de la fusion sont rejetés dans l'air sans être débarrassés des oxydes de soufre et d'azote. En Amérique du Nord et en Europe, jusqu'aux années 1980, elles étaient responsables de la destruction des forêts et des lacs d'eau douce, alors que l'acidité des pluies tuait en fait les arbres, endommageait les sols et rendait les lacs inhabitables pour toutes les espèces sauf les plus tolérantes à l'acidité. Les pluies acides corrodent également les façades des statues et des bâtiments en marbre et en pierre calcaire (figure 5.2.3.). Les réglementations limitant la quantité d'oxydes de soufre et d'azote pouvant être rejetée dans l'atmosphère par l'industrie et les automobiles ont réduit la gravité des dommages causés par l'acide aux environnements naturels et artificiels en Amérique du Nord et en Europe. C'est maintenant un problème croissant dans les zones industrielles de Chine et d'Inde.

Si ce sujet vous intéresse et que vous souhaitez en savoir plus sur ce sujet et/ou sur d'autres sujets environnementaux et leur relation avec la chimie, le département de chimie et de sciences biomoléculaires de la faculté des sciences propose le cours CHM 2713 : Chimie environnementale au semestre d'hiver.



(a)



(b)

**Figure 5.2.3.** (a) Les pluies acides rendent les arbres plus sensibles à la sécheresse et aux infestations d'insectes, et épuisent les éléments nutritifs du sol. (b) Elles corrodent également les statues qui sont sculptées dans le marbre ou le calcaire. (Crédit a : modification du travail de Chris M Morris ; crédit b : modification du travail de "Eden, Janine et Jim"/Flickr)

### Exemple 5.2.5 – Calcul du pOH

Quels sont le pOH et le pH d'une solution 0,0125-M d'hydroxyde de potassium, KOH ?

#### Solution

L'hydroxyde de potassium est un composé ionique très soluble qui s'ionise complètement lorsqu'il est dissous dans une solution diluée, ce qui donne  $[\text{OH}^-] = 0,0125 \text{ M}$  :

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log[\text{OH}^-] = -\log(0.0125) \\ &= -(-1.903) = 1.903 \end{aligned}$$

Le pH peut être trouvé à partir du pOH :

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= 14.00 \\ \text{pH} &= 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 1.903 = 12.10 \end{aligned}$$

### Vérifiez votre apprentissage 5.2.5 – Calcul du pOH

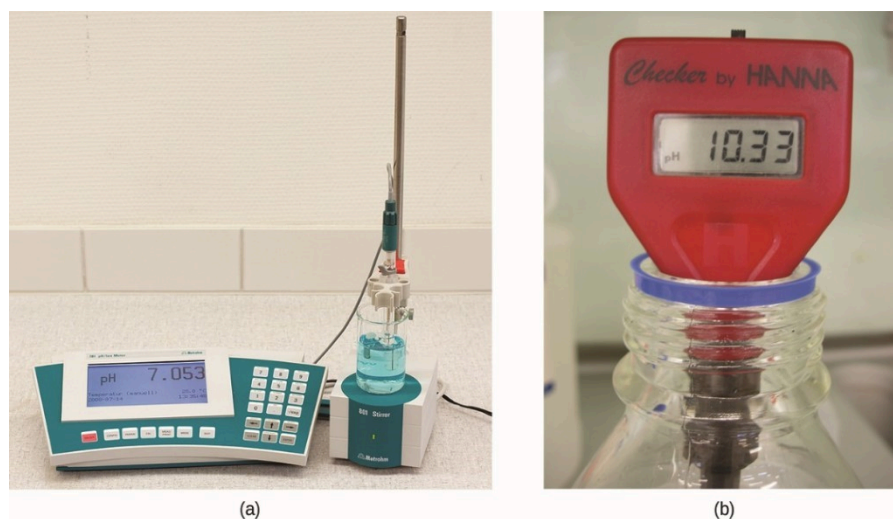
La concentration en ions hydronium du vinaigre est d'environ  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Quelles sont les valeurs correspondantes de pOH et de pH ?

#### Réponse

$$\text{pOH} = 11,6, \text{pH} = 2,4$$

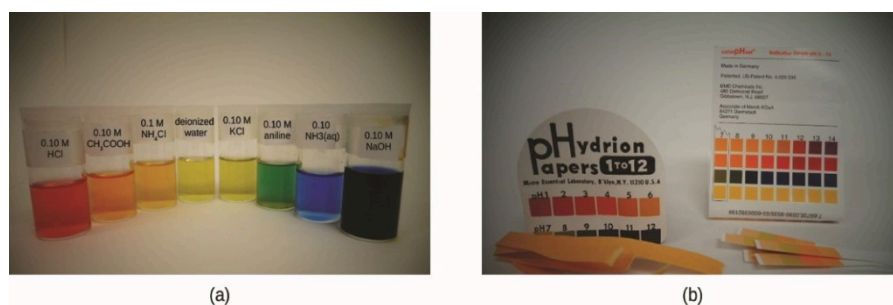
L'acidité d'une solution est généralement évaluée expérimentalement par la mesure de son pH. Le pOH d'une solution n'est généralement pas mesuré, car il est facilement calculé à partir d'une valeur de

pH déterminée expérimentalement. La manière la plus précise de déterminer le pH d'une solution acide est le titrage. Le deuxième outil le plus efficace est la mesure directe à l'aide d'un pH-mètre (figure 5.2.4.).



**Figure 5.2.4.** a) Un pH-mètre de qualité recherche utilisé dans un laboratoire peut avoir une résolution de 0,001 unité de pH, une précision de  $\pm 0,002$  unité de pH et peut coûter plus de 1 000 dollars. b) Un pH-mètre portable a une résolution plus faible (0,01 unité de pH), une précision plus faible ( $\pm 0,2$  unité de pH) et un prix beaucoup plus bas. (crédit b : modification du travail de Jacopo Werther)

Le pH d'une solution peut également être estimé visuellement à l'aide d'indicateurs colorés (figure 5.2.5.), qui sont les moins précis dans la détermination du pH.



**Figure 5.2.5.** (a) Un indicateur universel prend une couleur différente dans des solutions de pH différents. Ainsi, il peut être ajouté à une solution pour déterminer le pH de la solution. Les huit flacons contiennent chacun un indicateur universel et des solutions 0,1-M d'acides progressivement plus faibles : HCl (pH = 1),  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (pH = 3), et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH = 5), de l'eau déionisée, une substance neutre (pH = 7) ; et des solutions 0,1-M de bases progressivement plus fortes : KCl (pH = 7), aniline,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (pH = 9),  $\text{NH}_3$  (pH = 11), et NaOH (pH = 13). (b) Le papier pH contient un mélange d'indicateurs qui donnent des couleurs différentes dans des solutions de pH différents. (crédit: modification du travail de Sahar Atwa)

### Questions

### ★ Questions

- Quelle est la relation entre  $[H^+]$  et  $K_w$  ? Écrivez une expression mathématique qui les relie
- Écrivez l'équation chimique pour l'autoionisation de l'eau et marquez les paires acide-base conjuguées.
- Si le  $HNO_2$  n'est ionisé qu'à hauteur de 0,445 %, que sont  $[H^+]$  et  $[OH^-]$  dans une solution de  $HNO_2$  à 0,307 M ?
- Expliquez pourquoi un échantillon d'eau pure à 40 °C est neutre même si  $[H_3O^+] = 1,7 \times 10^{-7} M$ .  
Le  $K_w$  est de  $2,9 \times 10^{-14}$  à 40 °C.
- La constante d'ionisation de l'eau ( $K_w$ ) est de  $2,9 \times 10^{-14}$  à 40 °C. Calculer  $[H_3O^+]$ ,  $[OH^-]$ , pH et pOH pour de l'eau pure à 40 °C.
- La constante d'ionisation de l'eau ( $K_w$ ) est de  $9,311 \times 10^{-14}$  à 60 °C. Calculer  $[H_3O^+]$ ,  $[OH^-]$ , pH et pOH pour de l'eau pure à 60 °C.
- Calculez le pH et le pOH de chacune des solutions suivantes à 25 °C pour lesquelles les substances s'ionisent complètement :
  - 0,200 M HCl
  - 0,0143 M NaOH
  - 3,0 M  $HNO_3$
  - 0,0031 M  $Ca(OH)_2$
- Calculez le pH et le pOH de chacune des solutions suivantes à 25 °C pour lesquelles les substances s'ionisent complètement :
  - 0,000259 M  $HClO_4$
  - 0,21 M NaOH
  - 0,000071 M  $Ba(OH)_2$
  - 2,5 M KOH
- Quels sont le pH et le pOH d'une solution de HCl 2,0 M, qui s'ionise complètement ?
- Quelles sont les concentrations en ions hydronium et hydroxyde dans une solution dont le pH est de 6,52 ?
- Calculer la concentration d'ions hydrogène et la concentration d'ions hydroxyde dans le vin à partir de son pH. Voir la figure 5.2.2. pour des informations utiles.
- Calculer la concentration d'ions hydronium et la concentration d'ions hydroxyde dans le jus de citron vert à partir de son pH. Voir la figure 5.2.2. pour des informations utiles.
- La concentration en ions hydronium dans un échantillon d'eau de pluie est de  $1,7 \times 10^{-6} M$  à 25 °C. Quelle est la concentration des ions hydroxyde dans l'eau de pluie ?
- La concentration d'ions hydroxyde dans l'ammoniac domestique est de  $3,2 \times 10^{-3} M$  à 25 °C. Quelle est la concentration des ions hydronium dans la solution ?

## Réponses

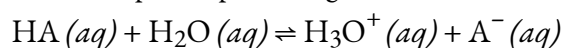


1.  $[\text{H}^+] = K_w[\text{OH}^-]$
2.  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$
3.  $[\text{H}^+] = 0.00137 \text{ M}$ ;  $[\text{OH}^-] = 7.32 \times 10^{-12} \text{ M}$
4. Dans une solution neutre  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ . At 40 °C,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (2.910^{-14})^{(1/2)} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ M}$
5.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.703 \times 10^{-7} \text{ M}$ , pOH = pH = 6.77
6.  $x = 3.051 \times 10^{-7} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ , pH =  $-\log(3.051) \times 10^{-7} = -(-6.5156) = 6.5156$ , pOH = pH = 6.5156
7. (a) pH = 0.699, pOH = 13.3, (b) pH = 12.15, pOH = 1.85, (c) pH = -0.477, pOH = 14.5, (d) pH = 12.8, pOH = 1.2
8. (a) pH = 3.587; pOH = 10.413; (b) pH = 0.68; pOH = 13.32; (c) pOH = 3.85; pH = 10.15; (d) pH = -0.40; pOH = 14.4
9. pOH = 14.301, pH = -0.301
10.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ ;  $[\text{OH}^-] = 3.3 \times 10^{-8} \text{ M}$
11.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.162 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{OH}^-] = 3.162 \times 10^{-11} \text{ M}$
12.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-12} \text{ M}$
13.  $[\text{OH}^-] = 5.9 \times 10^{-9} \text{ M}$
14.  $[\text{OH}^-] = 3.1 \times 10^{-12} \text{ M}$

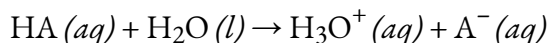
## 5.3 – FORCES DES ACIDES/BASES

---

Nous pouvons classer les forces des acides en fonction de leur degré d'ionisation en solution aqueuse. La réaction d'un acide avec l'eau est donnée par l'expression générale :



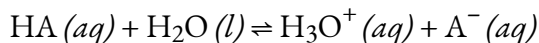
L'eau est la base qui réagit avec l'acide HA, A<sup>-</sup> est la base conjuguée de l'acide HA, et l'ion hydronium est l'acide conjugué de l'eau. Un **acide fort** donne 100 % de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et de A<sup>-</sup> lorsque l'acide s'ionise dans l'eau ; la figure 5.3.1 énumère plusieurs acides forts. Si nous commençons avec 0,1 M HCl, à l'équilibre nous obtenons 0,1 M H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et 0,1 M Cl<sup>-</sup>. Selon la définition de Brønsted-Lowry, en tant qu'acide fort, le HCl est un très bon donneur de protons. Pour une réaction d'un acide *fort* avec l'eau, l'équation chimique générale ci-dessus s'applique, sauf que le symbole d'équilibre est généralement remplacé par une flèche à sens unique pour indiquer que la réaction est entièrement terminée :



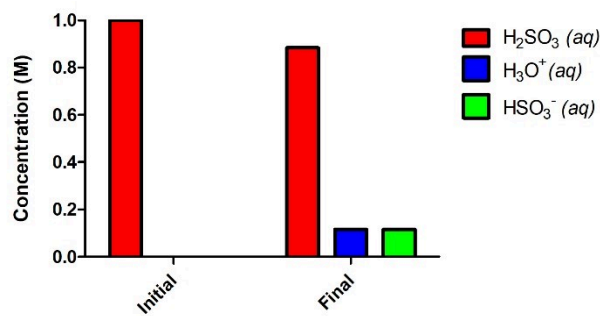
Un **acide faible** donne des quantités de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et de A<sup>-</sup> qui représentent une ionisation *bien inférieure* à 100 %. Ainsi, en se référant à la définition de Brønsted-Lowry, on peut dire que les acides faibles sont de mauvais donneurs de protons.

Pour une réaction d'un acide *faible* avec l'eau, l'équation chimique générale indiquée en premier lieu dans cette section s'applique – nous utilisons une flèche d'équilibre pour indiquer que la réaction n'est pas terminée et qu'à l'équilibre, les deux réactifs sont des produits sont présents :

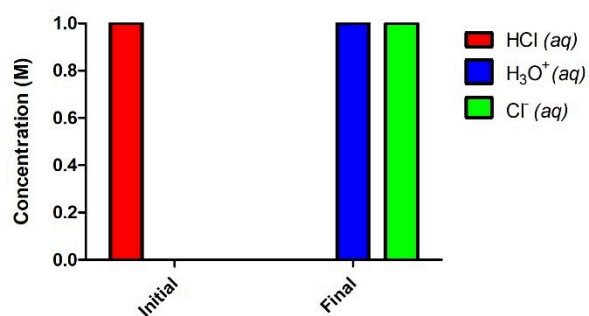
**Figure 5.3.1.** Certains des acides et bases forts les plus courants sont énumérés ici.



6 Acides forts	6 bases solides
HClO <sub>4</sub> acide perchlorique	LiOH hydroxyde de lithium
Acide chlorhydrique HCl	NaOH hydroxyde de sodium
Acide bromhydrique HBr	Hydroxyde de potassium KOH
Acide hydroiodique HI	Hydroxyde de calcium Ca(OH) <sub>2</sub>
HNO <sub>3</sub> acide nitrique	Hydroxyde de strontium Sr(OH) <sub>2</sub>
Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Hydroxyde de baryum Ba(OH) <sub>2</sub>



(b)

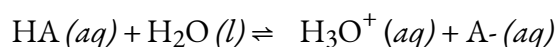


(a)

**Figure 5.3.2.** Un acide fort tel que le HCl dans l'eau (a) s'ionise complètement et s'achève sans qu'il ne reste de réactif, où 1,0 M de HCl donne 1,0 M de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et 1,0 M de Cl<sup>-</sup>. Un acide faible tel que H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (b),

en revanche, ne s'ionisera que partiellement dans l'eau, ce qui nous donne un mélange équilibré de réactifs et de produits.

Si vous vous souvenez du chapitre précédent sur les équilibres chimiques, vous remarquerez que cette notion de rapport entre les produits et les réactifs est exactement la façon dont nous exprimons les constantes d'équilibre ! Par conséquent, nous pouvons utiliser ces connaissances pour déterminer les forces relatives des acides en mesurant leurs constantes d'équilibre dans les solutions aqueuses. Dans des solutions de même concentration, les acides les plus forts s'ionisent complètement, et donnent donc des concentrations d'ions hydronium plus élevées que les acides plus faibles. Lors de l'écriture d'une équation pour l'ionisation d'un acide fort, une flèche à sens unique est utilisée afin de montrer qu'il s'agit d'une réaction complète. Alors que tout acide dont l'ionisation est inférieure à 100% est techniquement classé comme "acide faible", pour la plupart des acides faibles, à l'équilibre, seule une très petite fraction de l'acide sera ionisée. La constante d'équilibre d'un acide est appelée **constante d'ionisation de l'acide,  $K_a$** . Pour la réaction d'un acide HA :

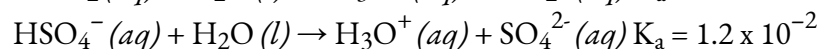
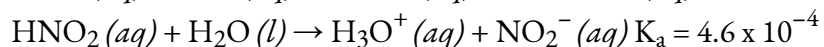
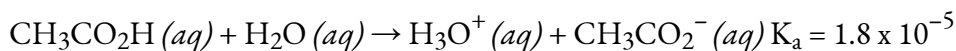


nous écrivons l'équation de la constante d'ionisation comme :

$$K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-])/[\text{HA}]$$

où les concentrations sont celles à l'équilibre. Rappelons du chapitre 4 que bien que l'eau soit un réactif dans la réaction, c'est un liquide, son activité est égale à 1, et donc elle n'apparaît pas dans l'expression  $K_a$ . Plus le  $K_a$  d'un acide est grand, plus la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{A}^-$  est grande par rapport à la concentration de l'acide neutre et syndiqué, HA. Ainsi, un acide plus fort a une constante d'ionisation plus grande qu'un acide plus faible, et les constantes d'ionisation augmentent avec la force des acides. Le tableau 5.2.1, qui se trouve plus loin dans cette section, énumère les valeurs des constantes d'ionisation de quelques acides faibles courants ; un tableau plus complet des valeurs de  $K_a$  se trouve à l'annexe H.

Pour illustrer cela, considérons les trois équilibres acides ci-dessous : les constantes d'ionisation de l'acide indiquent que l'ordre de la force de l'acide pour ces acides est :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} < \text{HNO}_2 < \text{HSO}_4^-$ .

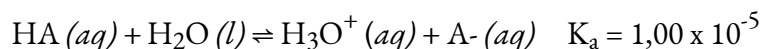


Une autre mesure de la force d'un acide est son pourcentage d'ionisation. Le **pourcentage d'ionisation** d'un acide faible est le rapport entre la concentration de l'acide ionisé et la concentration initiale de l'acide, multiplié par 100 :

$$\% \text{ionization} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}/[\text{HA}]_0) \times 100$$

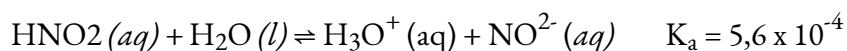
Comme le rapport inclut la concentration initiale, le pourcentage d'ionisation pour une solution d'un acide faible donné varie en fonction de la concentration initiale de l'acide, et *diminue* en fait avec *l'augmentation de la concentration* de l'acide...mais pourquoi ?

Revenons sur l'équilibre de l'ionisation des acides, en utilisant à nouveau l'HA comme acide faible générique avec une valeur  $K_a$  de  $1,00 \times 10^{-5}$  :



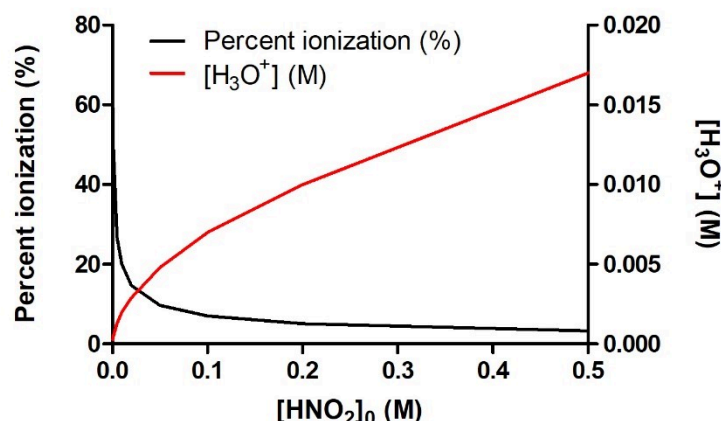
Imaginez que nous ayons 1 L d'eau et que nous ajoutions exactement 0,100 mole de cet acide faible, ce qui donne une valeur initiale de  $[\text{HA}]_0 = 0,100 \text{ M}$ . En suivant la méthode du tableau ICE présentée au chapitre 4, nous constatons qu'à l'équilibre, la solution contient 0,00100 M de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ce qui donne un pourcentage d'ionisation d'exactly 1,0 % (prenez un moment pour confirmer ce calcul par vous-même). Imaginez maintenant que nous augmentions la quantité d'acide initiale, en ajoutant 0,100 mole supplémentaire à la solution existante, ce qui donne un total de 0,200 mole de HA dans 1 L d'eau, donc  $[\text{HA}]_0 = 0,200 \text{ M}$ . Cette *deuxième* addition de 0,100 mole de HA tente d'ioniser une solution qui *contient déjà* 0,00100 M  $\text{H}_3\text{O}^+$  produit à partir de la *première* 0,100 mole de HA ajoutée. Selon le principe de Le Chatelier, l'augmentation de la quantité d'un produit déplace l'équilibre vers les réactifs. Par conséquent, il est *préférable de ne pas essayer de produire du  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans une solution qui en contient déjà un peu*. En d'autres termes, la présence d'un peu de  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de la première addition de 0,100 mol HA inhibe l'ionisation de la seconde addition de 0,100 mol HA. Nous pouvons le confirmer en refaisant le calcul de la table ICE : une valeur de  $[\text{HA}]_0 = 0,200 \text{ M}$  donne une concentration d'équilibre de 0,00141 M  $\text{H}_3\text{O}^+$  et un pourcentage d'ionisation de 0,71% (là encore, vous devriez confirmer ces valeurs vous-même). Remarquez comment la *quantité totale* de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à l'équilibre a effectivement augmenté (parce que nous avons ajouté plus de HA), mais la *fraction ionisée est* devenue plus petite : c'est le principe de Le Chatelier en action !

C'est un concept très important, il est donc prudent de le souligner à nouveau, comme l'illustre la figure 5.3.3 ci-dessous. Cette figure montre le pourcentage d'ionisation et la concentration d'équilibre de  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour l'ionisation de l'acide nitreux,  $\text{HNO}_2$  :



L'augmentation de la concentration initiale de  $\text{HNO}_2$  *augmentera* la quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  produite à l'équilibre. Cependant, en ajoutant de plus en plus d'acide nitreux, on *inhibe davantage* l'ionisation, favorisant plutôt la réaction inverse. Par conséquent, ce qui est directement affecté n'est pas la concentration finale de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à l'équilibre (qui continue à augmenter) mais plutôt *l'étendue réelle de l'ionisation de l'acide* – quelle

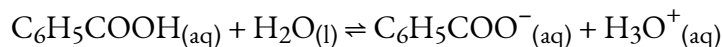
fraction de l'acide s'ionise réellement avec succès en solution. Donc, en conclusion, à mesure que  $[\text{HNO}_2]_0$  augmente,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$  augmente, mais le *pourcentage d'ionisation de*  $\text{HNO}_2$  diminue.



**Figure 5.3.3.** À mesure que la concentration de  $\text{HNO}_2$  augmente en solution aqueuse, la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  produit augmente également ; cependant, la fraction de la concentration initiale qui est ionisante diminue, comme l'indique la diminution du pourcentage d'ionisation.

### Essayez-le vous-même – Pourcentage d'ionisation et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ par rapport à la concentration initiale d'acide

La valeur  $K_a$  de l'acide benzoïque est d'environ  $6,25 \times 10^{-5}$ . L'équation d'équilibre pour l'ionisation de l'acide benzoïque est la suivante :



Supposons que le  $K_a$  soit constant et que vous ne commenciez qu'au début avec un réactif (c'est-à-dire l'acide benzoïque). Utilisez un logiciel de tableur (par *exemple* Microsoft Excel, Google Sheets) :

Déterminez l'équivalent en  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et le pourcentage d'ionisation aux concentrations initiales suivantes d'acide benzoïque : 0,005 M, 0,010 M, 0,020 M, 0,025 M, 0,050 M, 0,075 M, 0,10 M, 0,25 M, 0,5 M, 1,0 M. (*Conseil* : rappelez-vous que l'ionisation de l'acide est une réaction d'équilibre... utilisez la résolution de problèmes de réaction d'équilibre pour vous aider).

En utilisant ces données, tracez un graphique de  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_0$  (concentration initiale d'acide benzoïque) en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$  sur un *axe des ordonnées* et du pourcentage d'ionisation sur un autre *axe des ordonnées*.

Remarquez-vous des tendances ? Pouvez-vous les expliquer ?

#### Exemple 5.3.1 – Calcul du pourcentage d'ionisation à partir du pH

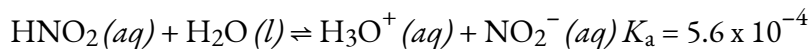
Calculer le pourcentage d'ionisation d'une solution d'acide nitreux (un acide faible) de 0,125 M, avec un pH de 2,09.

**Solution**

Le pourcentage d'ionisation pour un acide est :

$$([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}/[\text{HNO}_2]_0) \times 100$$

L'équation chimique pour l'ionisation de l'acide nitreux est :



Puisque  $10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ , nous constatons que  $10^{-2,09} = 8,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , ce qui correspond à un pourcentage d'ionisation :

$$8.1 \times 10^{-30.125} \times 100 = 6.5\%$$

Rappelez-vous que le logarithme 2,09 indique une concentration d'ions hydronium avec seulement deux chiffres significatifs.

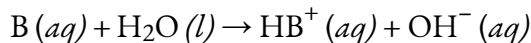
**Vérifiez votre apprentissage 5.3.2 – Calcul du pourcentage d'ionisation à partir du pH**

Calculer le pourcentage d'ionisation d'une solution d'acide acétique à 0,10 M avec un pH de 2,89.

**Réponse**

1,3 % ionisé

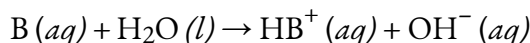
Nous pouvons classer les forces des bases selon leur tendance à former des ions hydroxyde en solution aqueuse. La réaction générale d'une base de Brønsted-Lowry avec l'eau est donnée par :



L'eau est l'acide qui réagit avec la base,  $\text{HB}^+$  est l'acide conjugué de la base B, et l'ion hydroxyde est la base conjuguée de l'eau. Une **base forte** produit 100 % (ou presque) de  $\text{OH}^-$  et  $\text{HB}^+$  lorsqu'elle réagit avec l'eau ; la figure 5.3.1. énumère plusieurs bases fortes. Sur la base de la définition de Brønsted-Lowry, nous pourrions caractériser les bases fortes comme étant de très bons accepteurs de protons (*c'est-à-dire* qu'elles ont une forte tendance à accepter les protons des acides). Une **base faible** produit une faible proportion d'ions hydroxyde et est donc un mauvais accepteur de protons. Les hydroxydes ioniques solubles tels que le NaOH sont considérés comme des bases fortes car ils s'ionisent complètement lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. Vous pouvez voir une simulation PhET des acides et bases forts et faibles au niveau moléculaire en cliquant ici.

Comme nous l'avons fait pour les acides, nous pouvons mesurer les forces relatives des bases en mesurant leur **constante d'ionisation ( $K_b$ )** dans les solutions aqueuses. Dans des solutions de même

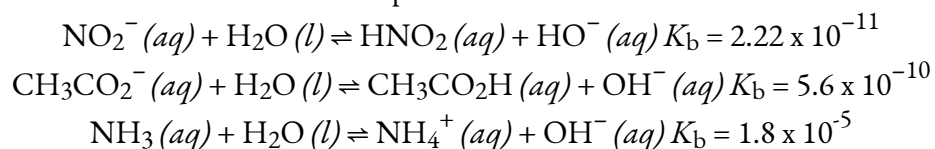
concentration, les bases les plus fortes s'ionisent davantage, et donnent donc des concentrations d'ions hydroxyde plus élevées que les bases plus faibles. Une base plus forte a une constante d'ionisation plus élevée qu'une base plus faible. Pour la réaction d'une base, B :



nous écrivons l'équation de la constante d'ionisation comme :

$$K_b = ([HB^+][OH^-])/[B]$$

où les concentrations sont celles à l'équilibre. Là encore, nous n'incluons pas  $H_2O$  dans l'équation car l'eau est un liquide dont l'activité est égale à 1. Comme pour les valeurs de  $K_a$ , il existe une large gamme de valeurs de  $K_b$  connues, comme le montrent les trois exemples ci-dessous :

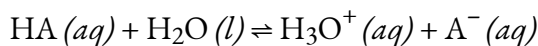


Le tableau 5.2.1, qui se trouve plus loin dans cette section, énumère les valeurs des constantes d'ionisation de quelques bases faibles communes ; un tableau plus complet des valeurs de  $K_b$  se trouve à l'annexe I.

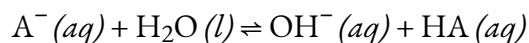
Comme pour les acides, le pourcentage d'ionisation peut être mesuré pour les solutions basiques, mais, comme expliqué ci-dessus, cette valeur varie en fonction de la constante d'ionisation de la base *et de* la concentration initiale de la solution.

### Constantes d'équilibre et couples conjugués

Examinez les réactions d'ionisation pour une paire acide-base conjuguée, HA et  $A^-$  :

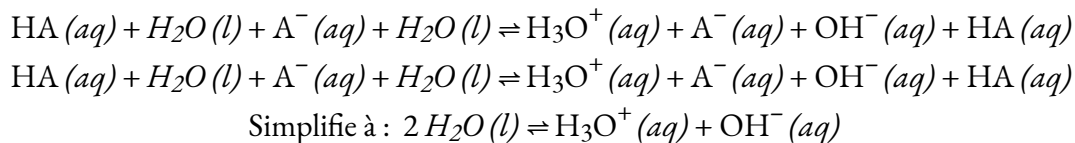


$$K_a = ([H_3O^+][A^-])/[HA]$$



$$K_b = ([HA][OH^-])/[A^-]$$

L'addition de ces deux équations chimiques donne l'équation de l'autoionisation de l'eau :



Comme nous l'avons vu au chapitre 4, l'expression  $K$  de toute équation chimique obtenue par l'addition de deux ou plusieurs autres équations est égale au *produit mathématique* des différentes



expressions  $K$ . En multipliant les constantes d'équilibre ensemble et en annulant les termes communs, nous voyons cela :

$$K_a \times K_b = ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]) \times ([\text{HA}][\text{OH}^-]/[\text{A}^-]) = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Par exemple, la constante d'ionisation de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) est de  $1,8 \times 10^{-5}$ , et la constante d'ionisation de sa base conjuguée, l'ion acétate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), est de  $5,6 \times 10^{-10}$ . Le produit de ces deux constantes est en effet égal à  $K_w$ :

$$K_a \times K_b = (1,8 \times 10^{-5}) \times (5,6 \times 10^{-10}) = 1,0 \times 10^{-14} = K_w$$

**NOTE :**

Assurez-vous de bien comprendre la relation entre les acides et les bases conjuguées :

La base conjuguée d'un acide, HA, est ce qui reste après qu'il ait donné un seul proton,  $\text{A}^-$

L'acide conjugué d'une base, B, est ce qui est produit après qu'elle ait accepté un seul proton,  $\text{HB}^+$ .

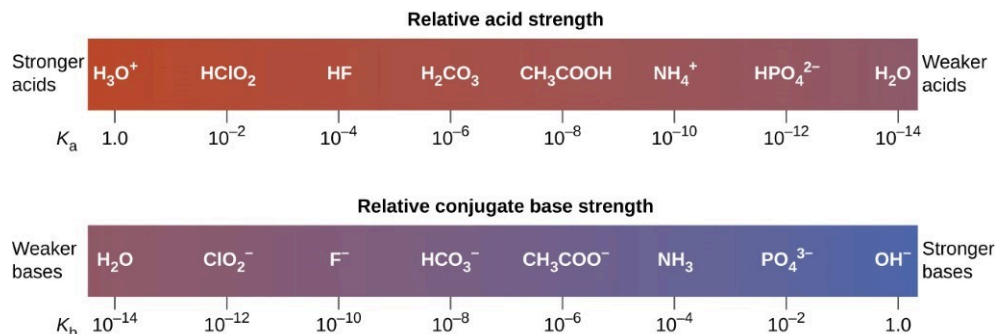
Notez que dans les deux cas, les deux espèces d'une paire acide-base conjuguée ne diffèrent que par un seul proton. Il sera très important de s'en souvenir et de le comprendre lorsque nous commencerons à discuter des valeurs multiples de  $K_a$  et  $K_b$  pour les acides polyprotiques – *seul le produit de  $K_a$  et  $K_b$  entre une paire acide-base conjuguée sera égal à  $K_w$ .*

La mesure dans laquelle un acide, HA, donne des protons aux molécules d'eau dépend de la force de la base conjuguée,  $\text{A}^-$ , de l'acide. Si  $\text{A}^-$  est une base forte (un bon accepteur de protons), tous les protons qui sont donnés aux molécules d'eau pour former des ions hydroniums sont facilement recapturés par  $\text{A}^-$  pour régénérer l'HA. Il y a donc relativement peu de  $\text{A}^-$  et de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solution, et l'acide, HA, est faible. Si  $\text{A}^-$

est une base faible (mauvais accepteur de protons), il reste sous sa forme déprotonée, et la solution contient principalement  $A^-$  et  $H_3O^+$ , et par conséquent l'acide est fort. Nous en tirons donc la conclusion importante suivante :

Les acides forts forment des bases conjuguées très faibles, et les bases fortes forment des acides conjugués très faibles

Ceci est illustré dans la figure 5.3.4 : à mesure que l'intensité relative de l'acide augmente de droite à gauche dans la barre supérieure, vous pouvez voir que l'intensité des bases conjuguées correspondantes diminue de droite à gauche dans la barre inférieure.



**Figure 5.3.4.** Ce diagramme montre les forces relatives des paires acide-base conjuguées, telles qu'indiquées par leurs constantes d'ionisation en solution aqueuse.

Acid		Base	
↑ Increasing acid strength	perchloric acid	$HClO_4$	↓ Increasing base strength
	sulfuric acid	$H_2SO_4$	
	hydrogen iodide	$HI$	
	hydrogen bromide	$HBr$	
	hydrogen chloride	$HCl$	
	nitric acid	$HNO_3$	
	hydronium ion	$H_3O^+$	
	hydrogen sulfate ion	$HSO_4^-$	
	phosphoric acid	$H_3PO_4$	
	hydrogen fluoride	$HF$	
	nitrous acid	$HNO_2$	
	acetic acid	$CH_3CO_2H$	
	carbonic acid	$H_2CO_3$	
	hydrogen sulfide	$H_2S$	
ammonium ion	$NH_4^+$		
hydrogen cyanide	$HCN$		
hydrogen carbonate ion	$HCO_3^-$		
water	$H_2O$		
hydrogen sulfide ion	$HS^-$		
ethanol	$C_2H_5OH$		
ammonia	$NH_3$		
hydrogen	$H_2$		
methane	$CH_4$		

Do not undergo complete acid ionization in water	Do not undergo base ionization in water	$ClO_4^-$	perchlorate ion
		$HSO_4^-$	hydrogen sulfate ion
		$I^-$	iodide ion
		$Br^-$	bromide ion
		$Cl^-$	chloride ion
		$NO_3^-$	nitrate ion
		$H_2O$	water
		$SO_4^{2-}$	sulfate ion
		$H_2PO_4^-$	dihydrogen phosphate ion
		$F^-$	fluoride ion
		$NO_2^-$	nitrite ion
		$CH_3CO_2^-$	acetate ion
		$HCO_3^-$	hydrogen carbonate ion
		$HS^-$	hydrogen sulfide ion
$NH_3$	ammonia		
$CN^-$	cyanide ion		
$CO_3^{2-}$	carbonate ion		
$OH^-$	hydroxide ion		
$S^{2-}$	sulfide ion		
$C_2H_5O^-$	ethoxide ion		
$NH_2^-$	amide ion		
$H^-$	hydride ion		
$CH_3^-$	methide ion		

**Figure 5.3.5.** Le graphique montre les forces relatives des paires acide-base conjuguées.

La figure 5.3.5 illustre également ce concept : les six premiers acides énumérés à gauche sont les acides forts les plus courants. Ces acides sont complètement ionisés en solution aqueuse. Les bases conjuguées de

ces acides sont des bases plus faibles que l'eau. Lorsqu'un de ces acides se dissout dans l'eau, ses protons sont complètement transférés à l'eau, la base la plus forte.

Les acides qui se trouvent entre l'ion hydronium et l'eau dans la figure 5.3.5 forment des bases conjuguées qui peuvent entrer en compétition avec l'eau pour la possession d'un proton. Les ions hydroniums et les molécules d'acides unionisés sont tous deux présents en équilibre dans une solution de l'un de ces acides. Les composés qui sont des acides plus faibles que l'eau (ceux que l'on trouve sous l'eau dans la colonne des acides) dans la figure 5.3.5 ne présentent aucun comportement acide observable lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. Leurs bases conjuguées sont plus fortes que l'ion hydroxyde ; si une base conjuguée quelconque était formée, elle réagirait avec l'eau pour former l'ion hydroxyde.

La mesure dans laquelle une base forme des ions hydroxyde en solution aqueuse dépend de la force de la base par rapport à celle de l'ion hydroxyde, comme le montre la dernière colonne de la figure 5.3.5. Une base forte, telle que celle qui se trouve sous l'ion hydroxyde, accepte les protons de l'eau pour donner 100 % de l'acide conjugué et de l'ion hydroxyde. Les bases situées entre l'eau et l'ion hydroxyde acceptent les protons de l'eau, mais il en résulte un mélange de l'ion hydroxyde et de la base. Les bases plus faibles que l'eau (celles qui se trouvent au-dessus de l'eau dans la colonne des bases) ne présentent aucun comportement basique observable en solution aqueuse.

### Exemple 5.3.2 – Le produit $K_a \times K_b = K_w$

En utilisant une valeur  $K_b$  de  $1,8 \times 10^{-11}$  pour l'ion nitrite,  $\text{NO}_2^-$  calculer le  $K_a$  de son acide conjugué.

#### Solution

L'acide conjugué de  $\text{NO}_2^-$  est  $\text{HNO}_2$ ;  $K_a$  pour  $\text{HNO}_2$  peut être calculé en utilisant la relation

$$K_a \times K_b = 1.0 \times 10^{-14} = K_w$$

Résoudre pour  $K_a$ , on obtient :

$$K_a = K_w \times K_b = 1.0 \times 10^{-14} \times 1.8 \times 10^{-11} = 5.6 \times 10^{-4}$$

Cette réponse correspond au  $K_a$  pour le  $\text{HNO}_2$  trouvé dans le tableau 5.2.1 et dans l'annexe H.

### Vérifiez votre apprentissage 5.3.2 – Le produit $K_a \times K_b = K_w$

Nous pouvons déterminer les forces acides relatives du  $\text{NH}_4^+$  et du  $\text{HCN}$  en comparant leurs constantes d'ionisation. La constante d'ionisation du  $\text{HCN}$  est donnée à l'annexe H sous la forme  $6,2 \times 10^{-10}$ . La constante d'ionisation de  $\text{NH}_4^+$  n'est pas indiquée, mais la constante d'ionisation de sa base conjuguée,  $\text{NH}_3$ , est indiquée comme étant de  $1,8 \times 10^{-5}$ . Déterminez la constante d'ionisation de  $\text{NH}_4^+$ , et décidez quel est l'acide le plus fort,  $\text{HCN}$  ou  $\text{NH}_4^+$ .

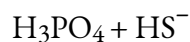
#### Réponse

Le HCN est l'acide légèrement plus fort ( $K_a$  pour  $\text{NH}_4^+ = 5,6 \times 10^{-10}$ ).

Rappelez-vous ce que nous avons évoqué précédemment concernant la relation entre les acides et les bases conjugués : les acides et les bases fortes donneront respectivement des bases et des acides conjugués très faibles. Nous pouvons utiliser ce fait pour prédire la direction du changement net sur une réaction d'équilibre acide-base – la direction privilégiée de la réaction sera de l'espèce la plus forte à l'espèce la plus faible d'une paire conjuguée. Cette force relative peut être évaluée soit qualitativement à l'aide d'un graphique qui montre les forces relatives des paires acide-base conjuguées (comme dans la figure 5.3.5), soit quantitativement à l'aide des valeurs  $K_a$  et  $K_b$ , sachant que des valeurs  $K_a$  et  $K_b$  plus élevées indiquent des acides et des bases plus forts, respectivement. Un exemple est présenté ci-dessous pour illustrer ce point.

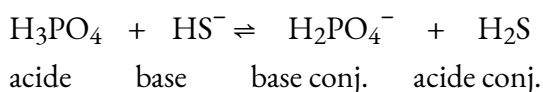
### Exemple 5.3.3 – Prédiction des produits et de la direction du changement net – Équilibres acido-basiques

Pour la réaction acide-base suivante, il faut prévoir les produits et déterminer la direction de changement préférée (c'est-à-dire la réaction directe,  $K > 1$ , ou la réaction inverse,  $K < 1$ ) :



#### Solution

(a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se trouve beaucoup plus haut dans le graphique (figure 5.3.5) que  $\text{HS}^-$  dans la colonne des acides, ce qui signifie que c'est l'espèce qui donnera de préférence son proton. Il s'agit donc de notre acide donneur de protons et l'ion bisulfure est notre base acceptrice de protons. Cela nous donne la réaction d'équilibre suivant



Pour déterminer la direction de réaction préférée, nous devons comparer les forces relatives de l'acide (dans ce cas,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) et de l'acide conjugué ( $\text{H}_2\text{S}$ ) dans cet équilibre : l'acide le plus fort est le meilleur donneur de protons, et aura donc plus de succès à donner son proton. *Par conséquent, la direction d'équilibre préférée est toujours celle de l'acide le plus fort vers l'acide le plus faible.* En examinant les paires acide-base conjuguées dans le graphique, on constate que  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est l'acide relativement plus fort par rapport à  $\text{H}_2\text{S}$  (de même,  $\text{HS}^-$  est la base relativement plus forte par rapport à  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Par conséquent, les réactifs sont les espèces les plus fortes et la réaction se déroule donc de préférence vers la droite, *c'est-à-dire vers les produits* ( $K > 1$ ).

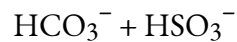
Nous pouvons également vérifier notre conclusion à l'aide des valeurs  $K_a$  et  $K_b$  (annexes H et I). Examinons d'abord les valeurs  $K_a$  des *réactifs* pour confirmer le choix des produits : les valeurs  $K_a$  pour  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{HS}^-$  sont respectivement de  $6,9 \times 10^{-3}$  et  $1 \times 10^{-19}$ . Parmi les deux,

l'acide phosphorique a une valeur  $K_a$  plus élevée, il est donc le meilleur donneur de protons et se comportera donc comme l'acide dans cette réaction. Par conséquent, cela fait du  $\text{HS}^-$  la base, l'accepteur de protons, et donc les produits prévus,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{S}$ , sont corrects.

Ensuite, utilisons les valeurs  $K_a$  de l'*acide* et de l'*acide conjugué* pour confirmer la direction de réaction préférée prévue. En comparant ces valeurs  $K_a$ , nous constatons que  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est effectivement le meilleur donneur de protons ( $K_a = 6,9 \times 10^{-3}$ ) que  $\text{H}_2\text{S}$  ( $K_a = 8,9 \times 10^{-8}$ ). De plus, si nous calculons et comparons les valeurs de  $K_b$  entre les bases,  $\text{HS}^-$  est plus fort ( $K_b = 1,1 \times 10^{-7}$ ) que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $K_b = 1,4 \times 10^{-12}$ ). Par conséquent, nous confirmons que les réactifs sont les espèces les plus fortes et que la direction du changement net est vers la droite.

### Vérifiez votre apprentissage 5.3.3 – Prédiction des produits et de la direction du changement net – Équilibres acido-basiques

Prévoir les produits et déterminer la direction de changement préférée pour la réaction acide-base suivante :



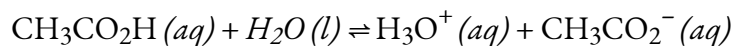
#### Réponse

Les produits sont le  $\text{SO}_3^{2-}$  et le  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . La direction de la variation nette sera vers la gauche (*c'est-à-dire* les réactifs  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{HSO}_3^-$ ).

#### L'ionisation des acides faibles et des bases faibles

De nombreux acides et bases sont faibles, c'est-à-dire qu'ils ne s'ionisent pas complètement en solution aqueuse. Une solution d'un acide faible dans l'eau est un mélange de l'acide unionisé, de l'ion hydronium et de la base conjuguée de l'acide, l'acide unionisé étant présent en plus grande concentration. Ainsi, un acide faible augmente la concentration en ions hydronium dans une solution aqueuse (mais pas autant que la même quantité d'un acide fort).

L'acide acétique,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , est un acide faible. Lorsque nous ajoutons de l'acide acétique à l'eau, il s'ionise dans une faible mesure selon l'équation :



donnant un mélange d'équilibre avec la majeure partie de l'acide présent sous la forme non-ionisée (moléculaire). Cet équilibre, comme les autres équilibres, est dynamique ; les molécules d'acide acétique donnent des ions hydrogène aux molécules d'eau et forment des ions hydroniums et des ions acétate au même rythme que les ions hydroniums donnent des ions hydrogène aux ions acétate pour reformer les molécules d'acide acétique et les molécules d'eau. On peut dire en mesurant le pH d'une solution aqueuse de concentration connue que seule une fraction de l'acide faible est ionisée à tout moment (figure 5.3.4.). L'acide faible restant est présent sous la forme ionisée.

Pour l'acide acétique, à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})]} = 1.8 \times 10^{-5}$$



**Figure 5.3.4.** Le papier pH indique qu'une solution 0,1 M de HCl (bécher à gauche) a un pH de 1. L'acide est entièrement ionisé et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$ . Une solution 0,1 M de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (bécher à droite) a un pH de 3 ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001 \text{ M}$ ) parce que l'acide faible  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  n'est que partiellement ionisé. Dans cette solution,  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ . (crédit : modification du travail par Sahar Atwa)

**Tableau 5.2.1** Constantes d'ionisation et pH (0,1 M) de certains acides faibles

---

**Constantes d'ionisation et pH (0,1 M) de certains acides faibles**


---

Réaction à l'ionisation	$K_a$ à 25 °C	pH de 0,1 M sol'n
$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$6.2 \times 10^{-10}$	5.10
$\text{HBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{BrO}^-$	$2.8 \times 10^{-9}$	4.78
$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$	$4.0 \times 10^{-8}$	4.20
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$1.75 \times 10^{-5}$	2.88
$\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-4}$	2.38
$\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NCO}^-$	$3.5 \times 10^{-4}$	2.24
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$5.6 \times 10^{-4}$	2.14
$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6.3 \times 10^{-4}$	2.12
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{-2}$	1.57

---

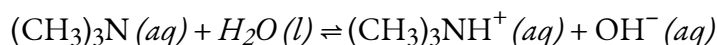
Le tableau ci-dessus donne les constantes d'ionisation pour plusieurs acides faibles, y compris le pH pour une solution de 0,1 M de chaque acide ; des constantes d'ionisation supplémentaires sont présentées à l'annexe H.

En examinant le pH de chaque solution à 0,1 M de chaque acide faible, il est important d'apprécier l'ampleur considérable de la différence d'acidité entre les divers acides faibles. Par exemple, les valeurs de  $K_a$  pour  $\text{HCO}_2\text{H}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ne semblent pas très différentes, et leurs valeurs de pH ne diffèrent que de 0,5 unité. Cependant, nous devons comprendre que le  $K_a$  du  $\text{HCO}_2\text{H}$  est en fait 10 fois plus grand que celui du  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , et qu'en termes de différence d'acidité (différence en  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ), il est environ 3 fois plus acide. Considérons maintenant la différence entre  $\text{HCO}_2\text{H}$  et  $\text{HBrO}$  – une différence de pH d'environ 2,4 unités. Cela ne semble pas beaucoup, mais si nous traduisons cela en termes d'acidité... une solution de 0,1 M de  $\text{HCO}_2\text{H}$  est environ 250 fois plus acide que 0,1 M de  $\text{HBrO}$  ! Par conséquent, lorsque vous rencontrez ces

différences apparemment minimales de pH, gardez à l'esprit qu'il s'agit d'une échelle logarithmique et que leur acidité diffère en fait de manière significative.

À l'équilibre, une solution d'une base faible dans l'eau est un mélange de la base non-ionisée, de l'acide conjugué de la base faible et de l'ion hydroxyde, la base non-ionisée étant présente en plus grande concentration. Ainsi, une base faible augmente la concentration d'ions hydroxyde dans une solution aqueuse (mais pas autant que la même quantité d'une base forte).

Par exemple, une solution de la base faible triméthylamine,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , dans l'eau réagit selon l'équation :



donnant un mélange d'équilibre avec la majeure partie de la base présente sous forme d'amine syndiquée. Cet équilibre est analogue à celui décrit pour les acides faibles.

On peut confirmer, en mesurant le pH d'une solution aqueuse d'une base faible de concentration connue, que seule une fraction de la base réagit avec l'eau (figure 5.3.5.). La base faible restante est présente sous la forme n'ayant pas réagi. La constante d'équilibre pour l'ionisation d'une base faible,  $K_b$ , est appelée constante d'ionisation de la base faible, et est égale au quotient de réaction lorsque la réaction est à l'équilibre. Pour la triméthylamine, à l'équilibre:

$$K_b = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{aq})^+][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq})]}$$



**Figure 5.3.5.** Le papier pH indique qu'une solution de 0,1 M de  $\text{NH}_3$  (à gauche) est faiblement basique.

La solution a un pOH de 3 ( $[\text{OH}^-] = 0,001 \text{ M}$ ) parce que le  $\text{NH}_3$  faiblement basique ne réagit que partiellement avec l'eau. Une solution 0,1 M de  $\text{NaOH}$  (à droite) a un pOH de 1 parce que le  $\text{NaOH}$  est une base forte. (Crédit : modification du travail par Sahar Atwa)

Les constantes d'ionisation de plusieurs bases faibles sont données dans le tableau ci-dessous et dans l'annexe I.



---

**Constantes d'ionisation de certaines bases faibles**


---

Réaction à l'ionisation	K <sub>b</sub> à 25 °C
$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$5.9 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.4 \times 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$6.3 \times 10^{-5}$
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.3 \times 10^{-10}$

---

**Exemple 5.3.4 – Détermination du K<sub>a</sub> à partir de concentrations à l'équilibre**

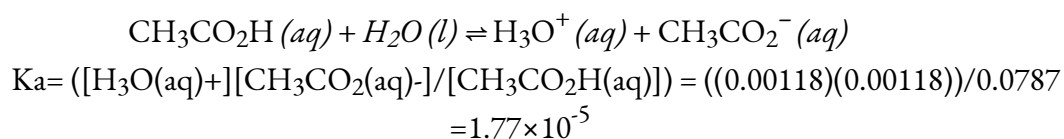
L'acide acétique est le principal ingrédient du vinaigre (figure 5.3.6.), ce qui lui donne un goût aigre. À l'équilibre, une solution contient  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0,0787 \text{ M}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,00118 \text{ M}$ . Quelle est la valeur de K<sub>a</sub> pour l'acide acétique ?



**Figure 5.3.6.** Le vinaigre est une solution d'acide acétique, un acide faible. (crédit : modification du travail par "HomeSpot HQ"/Flickr)

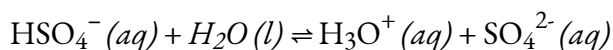
### Solution

On nous demande de calculer une constante d'équilibre à partir des concentrations d'équilibre. À l'équilibre, la valeur de la constante d'équilibre est égale au quotient de la réaction pour la réaction :



### Vérifiez votre apprentissage 5.3.4 – Détermination du $K_a$ à partir de concentrations à l'équilibre

Quelle est la constante d'équilibre pour l'ionisation de l'ion  $\text{HSO}_4^-$ , l'acide faible utilisé dans certains nettoyants ménagers :



Dans un mélange de  $\text{NaHSO}_4$  et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à l'équilibre,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,027 \text{ M}$  ;  $[\text{HSO}_4^-] = 0,29 \text{ M}$  ; et  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,13 \text{ M}$ .

### Réponse

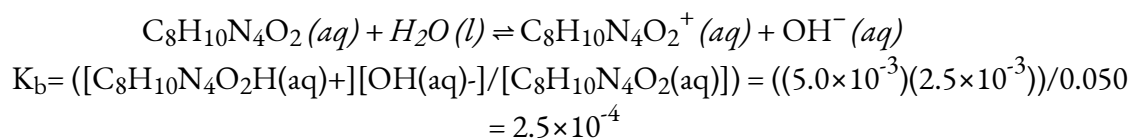
$$K_a \text{ pour } \text{HSO}_4^- = 1.2 \times 10^{-2}$$

### Exemple 5.3.5 – Détermination du $K_b$ à partir des concentrations d'équilibre

La caféine,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  est une base faible. Quelle est la valeur de  $K_b$  pour la caféine si une solution à l'équilibre a  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2] = 0,050 \text{ M}$ ,  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}^+] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , et  $[\text{OH}^-] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$  ?

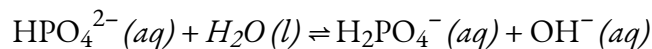
### Solution

À l'équilibre, la valeur de la constante d'équilibre est égale au quotient de réaction de la réaction :



### Vérifiez votre apprentissage 5.3.5 – Détermination du $K_b$ à partir des concentrations d'équilibre

Quelle est la constante d'équilibre pour l'ionisation de l'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$ , une base faible :



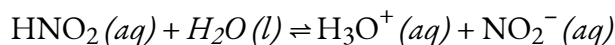
Dans une solution contenant un mélange de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  à l'équilibre,  $[\text{OH}^-] = 1,3 \times 10^{-6} \text{ M}$  ;  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,042 \text{ M}$  ; et  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,341 \text{ M}$ .

### Réponse

$$K_b \text{ pour } \text{HPO}_4^{2-} = 1,6 \times 10^{-7}$$

### Exemple 5.3.6 – Détermination de $K_a$ ou $K_b$ à partir du pH

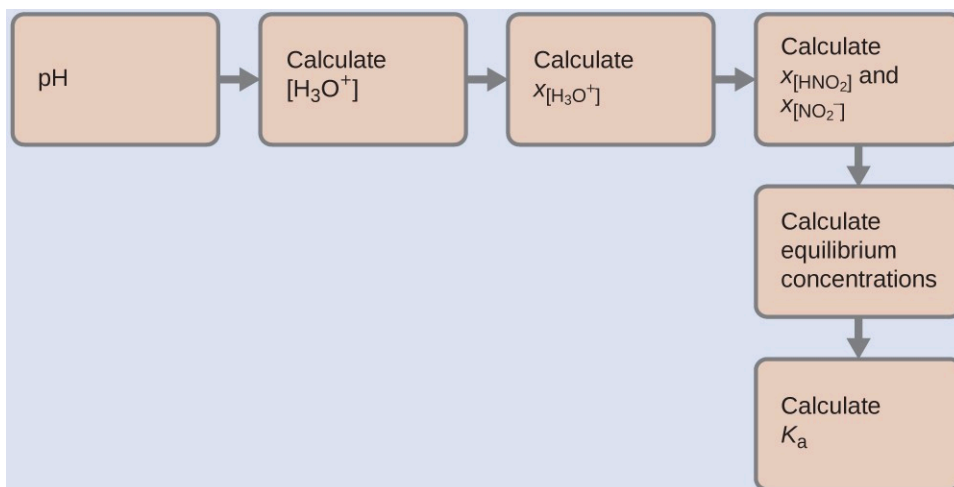
Le pH d'une solution 0,0516 M d'acide nitreux,  $\text{HNO}_2$ , est de 2,34. Quel est son  $K_a$  ?



### Solution

Nous déterminons une constante d'équilibre à partir des concentrations initiales de  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{NO}_2^-$  ainsi qu'une des concentrations finales, la concentration d'ion hydronium à l'équilibre. (N'oubliez pas que le pH est simplement une autre façon d'exprimer la concentration d'ions hydronium). Remarquez comment ce type de problème relève de l'un des deux types de problèmes d'équilibre chimique couverts dans l'unité précédente (4.3 – Résoudre les problèmes d'équilibre) – nous calculons une constante d'équilibre étant donné que nous connaissons/déterminons la concentration des réactifs et des produits à l'équilibre.

Nous pouvons résoudre ce problème avec les étapes suivantes dans lesquelles  $x$  est un changement de concentration d'une espèce dans la réaction :



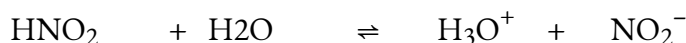
Pour obtenir les différentes valeurs dans le tableau ICE (Initial, Changement, Équilibre), nous calculons d'abord  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , la concentration d'équilibre de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , à partir du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2.34} = 0.0046\text{M}$$

Le changement de concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $X_{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ , est la différence entre la concentration d'équilibre de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que nous avons déterminée à partir du pH, et la concentration initiale,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_i$ . La concentration initiale de  $\text{H}_3\text{O}^+$  est sa concentration dans l'eau pure,  $1 \times 10^{-7}\text{M}$ , qui est tellement inférieure à la concentration finale que nous pouvons l'approcher de zéro ( $\sim 0$ ) afin de simplifier nos calculs.

La variation de concentration de  $\text{NO}_2^-$  est égale à la variation de concentration de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  : la stoechiométrie de la réaction indique que pour chaque mole de  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui se forme, il se forme 1 mole de  $\text{NO}_2^-$ . La concentration d'équilibre de  $\text{HNO}_2$  est égale à sa concentration initiale plus la variation de sa concentration.

Nous pouvons maintenant remplir le tableau ICE avec les concentrations à l'équilibre, comme indiqué ici :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0.0516		$\sim 0$	0
<b>Changement (M)</b>	$-x$		$x =$ 0.0046	$x =$ 0.0046
<b>Concentration à l'équilibre (M)</b>	0.0470		0.0046	0.0046

Enfin, nous calculons la valeur de la constante d'équilibre en utilisant les données du tableau :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2(\text{aq})^-]}{[\text{HNO}_2(\text{aq})]} = \frac{(0.0046)(0.0046)}{(0.0470)} = 4.5 \times 10^{-4}$$

### Vérifiez votre apprentissage 5.3.6 – Détermination de $K_a$ ou $K_b$ à partir du pH

Le pH d'une solution d'ammoniaque domestique, une solution de  $\text{NH}_3$  à 0,950 M, est de 11,612. Quel est le  $K_b$  pour le  $\text{NH}_3$ .

#### Réponse

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

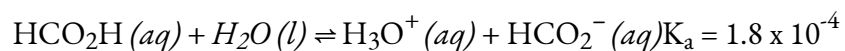
### Exemple 5.3.7 – Concentrations d'équilibre dans une solution d'un acide faible

L'acide formique,  $\text{HCO}_2\text{H}$ , est l'irritant qui provoque la réaction du corps aux piqûres de fourmis (figure 5.3.7).



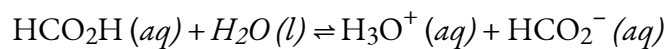
**Figure 5.3.7.** La douleur de la piqûre d'une fourmi est causée par l'acide formique. (crédit : John Tann)

Quelle est la concentration de l'ion hydronium et le pH dans une solution d'acide formique à 0,534 M ?

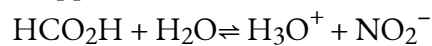


### Solution

Déterminer les concentrations  $x$  et d'équilibre. L'expression d'équilibre est :



Le tableau indique les concentrations initiales (concentrations avant que l'acide ne s'ionise), les changements de concentration, et les concentrations d'équilibre suivent (les données dans le problème apparaissent en couleur) :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0,534		~0	0
<b>Changement (M)</b>	- x		x	x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	0,534 + (-x)		0 + x = x	0 + x = x

Résoudre  $x$  et les concentrations d'équilibre. A l'équilibre :

$$K_a = 1.8 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCO}_2^-(\text{aq})]}{[\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})]}$$

$$= \frac{x^2}{(0.534-x)} = 1.8 \times 10^{-4}$$

Résolvez maintenant  $x$ . Comme la concentration initiale d'acide est raisonnablement importante et que  $K_a$  est très faible, nous faisons l'hypothèse que  $x \ll 0,534$ , ce qui nous permet de simplifier le terme du dénominateur comme  $(0,534 - x) = 0,534$ . Ce qui donne :

$$K_a = 1.8 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.534}$$

Résolvez  $x$  comme suit :

$$x^2 = 0.534 \times (1.8 \times 10^{-4}) = 9.6 \times 10^{-5}$$

$$x = 9.8 \times 10^{-3}$$

$$= 9.8 \times 10^{-3}$$

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle  $x$  est petit par rapport à 0,534, nous calculons :

$$\left(\frac{x}{0.534}\right) \times 100\% = 1.8\%$$

$x$  est inférieur à 5 % de la concentration initiale et l'hypothèse est donc valable.

Nous trouvons la concentration d'équilibre de l'ion hydronium dans cette solution d'acide formique par rapport à sa concentration initiale et la variation de cette concentration comme indiqué à la dernière ligne du tableau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sim 0 + x = 0 + 9.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

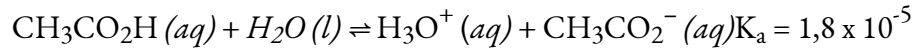
$$= 9.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Le pH de la solution est ainsi :

$$\text{pH} = -\log(9.8 \times 10^{-3}) = 2.01$$

### Vérifiez votre apprentissage 5.3.7 – Concentrations d'équilibre dans une solution d'un acide faible

Seule une petite fraction d'un acide faible s'ionise en solution aqueuse. Quel est le pourcentage d'ionisation de l'acide acétique dans une solution d'acide acétique 0,100 M,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ?



(Conseil : déterminez  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$  à l'équilibre.) Rappelez-vous que le pourcentage d'ionisation est la fraction d'acide acétique qui est ionisée  $\times 100$ , ou :

$$([\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{initial}}) \times 100\%$$

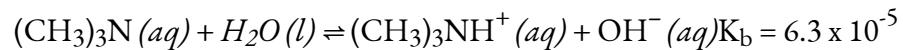
### Réponse

Pourcentage d'ionisation = 1,3

L'exemple suivant montre que la concentration des produits obtenus par l'ionisation d'une base faible peut être déterminée par la même série d'étapes que celle utilisée avec un acide faible.

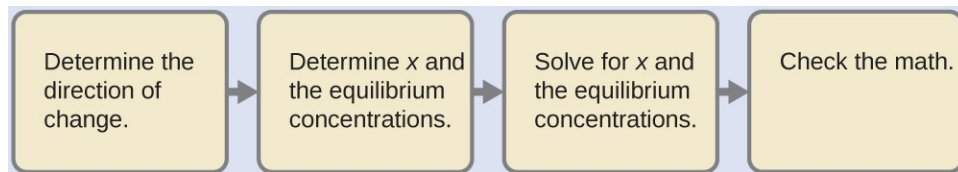
### Exemple 5.3.8 – Concentrations d'équilibre dans une solution d'une base faible

Trouvez la concentration de l'ion hydroxyde dans une solution de 0,25 M de triméthylamine, une base faible :

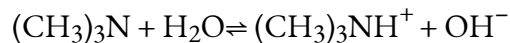


### Solution

Ce problème exige que nous calculions une concentration d'équilibre en déterminant les changements de concentration lorsque l'ionisation d'une base atteint l'équilibre. La solution est abordée de la même manière que pour l'ionisation de l'acide formique dans l'exemple précédent. Les réactifs et les produits seront différents et les nombres seront différents, mais la logique sera la même :



Déterminer les concentrations  $x$  et d'équilibre. Le tableau montre les changements et les concentrations :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0,25		0	~0
<b>Changement (M)</b>	- x		x	x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	0,25 + (- x)		0 + x	~0 + x

Résoudre  $x$  et les concentrations d'équilibre. A l'équilibre :

$$K_b = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq})]} = \frac{x^2}{(0,25-x)} = 6,3 \times 10^{-5}$$

Si nous supposons que  $x$  est petit par rapport à 0,25, alors nous pouvons remplacer (0,25 -  $x$ ) dans l'équation précédente par 0,25. La résolution de l'équation simplifiée donne :

$$x = 4,0 \times 10^{-3}$$

Ce changement est inférieur à 5 % de la concentration initiale (0,25 M), l'hypothèse est donc justifiée.

Rappelons que, pour ce calcul,  $x$  est égal à la concentration d'équilibre de l'ion hydroxyde dans la solution (voir le tableau précédent) :

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sim 0 + x = x = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M} \\ &= 4,0 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Calculez ensuite le pOH comme suit :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14,00$$

En utilisant la relation introduite dans la section précédente de ce chapitre :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14,00$$

Cela nous permet de déterminer le pH :

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 2,40 = 11,60$$

Vérifiez le travail. Une vérification de notre arithmétique montre que  $K_b = 6,3 \times 10^{-5}$ .

### Vérifiez votre apprentissage 5.3.8 – Concentrations d'équilibre dans une solution d'une base faible

(a) Montrez que le calcul de l'étape 2 de cet exemple donne un  $x$  de  $4,0 \times 10^{-3}$  et que le calcul de l'étape 3 montre  $K_b = 6,3 \times 10^{-5}$ .

(b) Trouver la concentration de l'ion hydroxyde dans une solution d'ammoniac 0,0325 M,



une base faible avec un  $K_b$  de  $1,76 \times 10^{-5}$ . Calculez le pourcentage d'ionisation de l'ammoniac, la fraction ionisée  $\times 100\%$ , ou :

$$([\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}/[\text{NH}_3]_i) \times 100\%$$

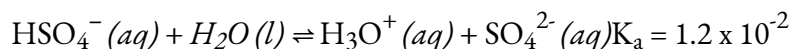
### Réponse

$$7.56 \times 10^{-4} \text{ M}, 2.33\%$$

Certains acides faibles et certaines bases faibles s'ionisent à un tel point que l'hypothèse simplificatrice selon laquelle  $x$  est petit par rapport à la concentration initiale de l'acide ou de la base est inappropriée. En résolvant les concentrations d'équilibre dans de tels cas, nous verrons que nous ne pouvons pas négliger le changement de la concentration initiale de l'acide ou de la base, et que nous devons résoudre les équations d'équilibre en utilisant l'équation quadratique.

### Exemple 5.3.9 – Concentrations d'équilibre dans une solution d'un acide faible

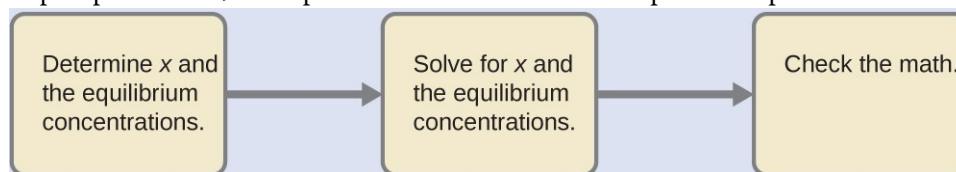
Le bisulfate de sodium,  $\text{NaHSO}_4$ , est utilisé dans certains nettoyants ménagers car il contient l'ion  $\text{HSO}_4^-$ , un acide faible. Quel est le pH d'une solution de  $\text{HSO}_4^-$  à  $0,50 \text{ M}$  ?



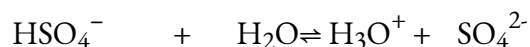
### Solution

Une question qui pourrait se poser est de savoir pourquoi nous n'envisageons pas le cas du  $\text{HSO}_4^-$  agissant comme accepteur de protons puisqu'il s'agit d'une espèce amphiprotique. Il y a deux raisons à cela : 1) le  $\text{HSO}_4^-$  est relativement beaucoup plus acide que l'eau (figure 5.3.5), donc dans cette réaction acide-base, il sera plus enclin à être le donneur de protons, et 2) si le  $\text{HSO}_4^-$  était l'accepteur de protons (et  $\text{H}_2\text{O}$  le donneur de protons), nous obtiendrions  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{OH}^-$ . Il s'agit de produits acides et basiques *très forts*, de sorte qu'en fin de compte, la réaction se poursuivrait jusqu'au bout à gauche ; en d'autres termes, la réaction en avant ne se poursuivrait essentiellement pas du tout, c'est pourquoi nous pouvons écarter cette possibilité.

Nous devons déterminer la concentration d'équilibre de l'ion hydronium qui résulte de l'ionisation du  $\text{HSO}_4^-$  afin de pouvoir utiliser  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  pour déterminer le pH. Comme dans les exemples précédents, nous pouvons aborder la solution par les étapes suivantes :



Déterminer les concentrations  $x$  et d'équilibre. Ce tableau montre les changements et les concentrations :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0.50		~0	0
<b>Changement (M)</b>	- x		x	x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	0.50 + (- x) = 0 .50 - x		0 + x = x	0 + x = x

Résoudre le  $x$  et les concentrations. Lorsque nous commencerons à résoudre le problème de  $x$ , nous nous apercevrons que c'est plus compliqué que dans les exemples précédents. En discutant de ces complications, nous ne devons pas perdre de vue le fait que l'objectif de cette étape est toujours de déterminer la valeur de  $x$ .

A l'équilibre :

$$K_a = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x^2}{(0.50-x)}$$

Si l'on suppose que  $x$  est petit et que l'on obtient approximativement  $(0,50 - x)$  comme 0,50, on trouve :

$$x = 7.7 \times 10^{-2}$$

Lorsque nous vérifions l'hypothèse, nous calculons :

$$\frac{x_{\text{eq}}}{0.50} = \frac{[\text{HSO}_4^-]_i}{0.50} = 7.7 \times 10^{-2} / 0.50 = 0.15 (15\%)$$

La valeur de  $x$  n'est pas inférieure à 5% de 0,50, l'hypothèse n'est donc pas valable. Nous avons besoin de la formule quadratique pour trouver  $x$ .

L'équation:

$$K_a = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{(0.50-x)}$$

Donne

$$6.0 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2}x = x^2$$

Ou

$$x^2 + 1.2 \times 10^{-2}x - 6.0 \times 10^{-3} = 0$$

Cette équation peut être résolue à l'aide de la formule quadratique. Pour une équation de la forme

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$x$  est donné par l'équation :

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 + 4ac}}{2a}$$

Dans ce problème,  $a = 1$ ,  $b = 1,2 \times 10^{-3}$ , et  $c = -6,0 \times 10^{-3}$ .

La résolution de  $x$  donne une racine négative et une racine positive. Comme la racine négative ne peut pas être correcte (une concentration ne peut pas être négative), nous continuerons notre solution en utilisant la racine positive :

$$x = 7,2 \times 10^{-2}$$

Déterminez maintenant la concentration en ions hydronium et le pH :

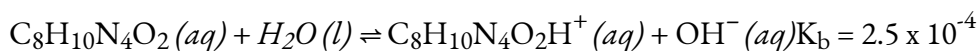
$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 0 + x = 0 + 7,2 \times 10^{-2} \text{ M} \\ &= 7,2 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

Le pH de cette solution est :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(7,2 \times 10^{-2}) = 1,14$$

### Vérifiez votre apprentissage 5.3.9 – Concentrations d'équilibre dans une solution d'un acide faible

- (a) Montrer que la formule quadratique donne  $x = 7,2 \times 10^{-2}$ .  
 (b) Calculer le pH d'une solution de caféine, une base faible, à 0,010 M



(Conseil : il sera nécessaire de convertir  $[\text{OH}^-]$  en  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ou pOH en pH vers la fin du calcul).

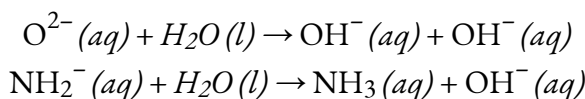
#### Réponse

$$\text{pH} = 11,16$$

#### Les forces relatives des acides et des bases fortes

Les acides forts, tels que le HCl, le HBr et le HI, présentent tous la même force dans l'eau. La molécule d'eau est un si bon accepteur de protons par rapport aux bases conjuguées  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$  que l'ionisation de ces acides forts est essentiellement complète dans les solutions aqueuses. Dans les solvants moins basiques que l'eau, nous trouvons HCl, HBr et HI qui diffèrent nettement dans leur tendance à donner un proton au solvant. Par exemple, lorsqu'ils sont dissous dans l'éthanol (une base plus faible que l'eau), l'étendue de l'ionisation augmente de l'ordre  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ , et il est donc démontré que HI est le plus fort de ces acides. L'incapacité à discerner les différences de force entre les acides forts dissous dans l'eau est connue sous le nom d'**effet de nivellement de l'eau**.

L'eau exerce également un effet de nivellement sur les forces des bases fortes. Par exemple, l'ion oxyde,  $\text{O}_2^{2-}$  et l'ion amide,  $\text{NH}_2^-$  sont des bases si fortes qu'elles réagissent complètement avec l'eau :



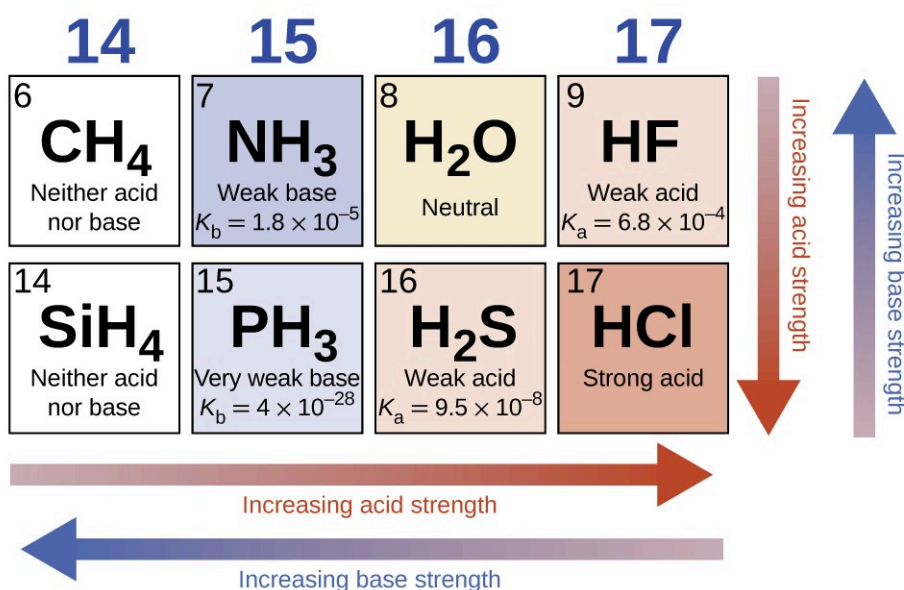
Ainsi,  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{NH}_2^{-}$  semblent avoir la même force de base dans l'eau ; ils donnent tous deux un rendement de 100% d'ion hydroxyde. Par conséquent, cela signifie que les espèces  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{NH}_2^{-}$  n'existent pas dans les solutions aqueuses.

### Effet de la structure moléculaire sur la force acide-base

*NOTE : Ce sujet est brièvement abordé pour comprendre la force acido-basique due à la structure moléculaire. Cependant, ce sujet est beaucoup plus important et est discuté plus en détail dans le cours CHM1721 du semestre d'hiver : Chimie organique I.*

En l'absence de tout effet de nivellement, la force acide des composés binaires d'hydrogène avec des non-métaux (A) augmente à mesure que la force de liaison H-A diminue dans un groupe du tableau périodique. Pour le groupe 17, l'ordre d'augmentation de l'acidité est  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ . De même, pour le groupe 16, l'ordre d'augmentation de l'acidité est  $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ .

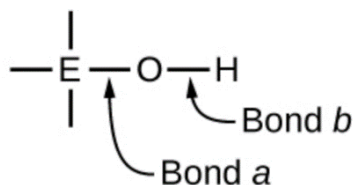
Sur une ligne du tableau périodique, l'acidité des composés binaires d'hydrogène augmente avec l'électronégativité croissante de l'atome non métallique car la polarité de la liaison H-A augmente (remarque : si vous n'êtes pas familier avec le concept d'électronégativité, il est abordé dans la section 9.1). Ainsi, l'ordre d'augmentation de l'acidité (pour l'élimination d'un proton) sur la deuxième ligne est  $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$  ; sur la troisième ligne, c'est  $\text{SiH}_4 < \text{PH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{HCl}$  (voir figure 5.3.8).



**Figure 5.3.8.** En se déplaçant de gauche à droite et en descendant dans le tableau périodique, la force de l'acide augmente. En allant de droite à gauche et vers le haut, la force de base augmente.

Les composés contenant de l'oxygène et un ou plusieurs groupes hydroxyle (OH) peuvent être acides,

basiques ou amphotères, selon la position dans le tableau périodique de l'atome central E, l'atome lié au groupe hydroxyle. Ces composés ont la formule générale  $O_nE(OH)_m$ , et comprennent l'acide sulfurique,  $O_2S(OH)_2$ , l'acide sulfureux,  $OS(OH)_2$ , l'acide nitrique,  $O_2NOH$ , l'acide perchlorique,  $O_3ClOH$ , l'hydroxyde d'aluminium,  $Al(OH)_3$ , l'hydroxyde de calcium,  $Ca(OH)_2$ , et l'hydroxyde de potassium,  $KOH$  :



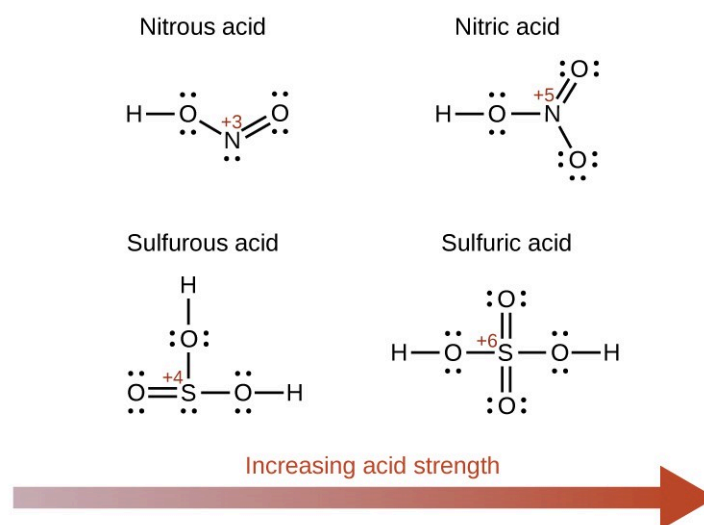
L'électronégativité des atomes et sa relation avec le caractère de liaison est examinée en détail dans la section 9.1, mais brièvement : l'électronégativité est une mesure de la capacité d'un atome à attirer les électrons de liaison vers son noyau. La nature de la liaison chimique entre deux atomes (X-Y) est directement corrélée à la différence d'électronégativité entre les deux atomes, c'est-à-dire  $\Delta EN_{XY} = |EN_X - EN_Y|$ . Une faible valeur de  $\Delta EN_{XY}$  se traduit par une liaison chimique essentiellement covalente – les électrons sont partagés de manière égale par les deux atomes. Une valeur élevée de  $\Delta EN_{XY}$  entraîne une liaison chimique de nature principalement ionique – la densité électronique n'est pas répartie de manière égale et le clivage de la liaison créera probablement un cation et un anion.

Si l'on se réfère au schéma ci-dessus, l'atome d'O a une valeur EN élevée. Si l'atome central, E, a une faible électronégativité, alors  $\Delta EN_{EO}$  est grand et l'atome central a tendance à former une liaison à caractère ionique plus importante avec l'atome d'oxygène. Par conséquent, la liaison *a* entre l'élément et l'oxygène est plus facilement rompue que la liaison *b* entre l'oxygène et l'hydrogène. Ainsi, la liaison *a* est ionique, les ions hydroxyde sont libérés dans la solution et le matériau se comporte comme une base – c'est le cas du  $Ca(OH)_2$  et du  $KOH$ . Une électronégativité plus faible est caractéristique des éléments les plus métalliques ; ainsi, les éléments métalliques forment des hydroxydes ioniques qui sont par définition des composés basiques.

Si, en revanche, l'atome E a une électronégativité relativement élevée,  $\Delta EN_{EO}$  est faible, et l'atome E partage les électrons de liaison à égalité avec l'atome d'oxygène, ce qui fait que la liaison *est* relativement fortement covalente. En comparaison, la liaison oxygène-hydrogène, la liaison *b*, a un caractère ionique plus important et est beaucoup plus polaire. En conséquence, la liaison O-H est plus facilement rompue et libère des ions hydrogène dans la solution, de sorte que le matériau se comporte comme un acide. Des électronégativités élevées sont caractéristiques des éléments les plus non métalliques. Ainsi, les éléments non métalliques forment des composés covalents contenant des groupes -OH acides, connus sous le nom d'oxoacides.

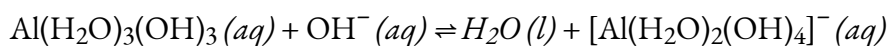
L'augmentation de l'état d'oxydation de l'atome central E augmente également l'acidité d'un oxyacide car cela augmente l'attraction de E pour les électrons qu'il partage avec l'oxygène. Cette polarisation de la densité des électrons affaiblit la liaison O-H, ce qui facilite l'ionisation. Par exemple, l'acide sulfurique,  $H_2SO_4$ , ou  $O_2S(OH)_2$  (avec un indice d'oxydation du soufre de +6), est plus acide que l'acide sulfureux,  $H_2SO_3$ , ou  $OS(OH)_2$  (avec un indice d'oxydation du soufre de +4). De même, l'acide nitrique,  $HNO_3$ , ou  $O_2NOH$  (indice d'oxydation du N = +5), est plus acide que l'acide nitreux,  $HNO_2$ , ou  $ONOH$  (indice d'oxydation du

N = +3). Dans chacune de ces paires, l'indice d'oxydation de l'atome central est plus élevé pour l'acide le plus fort (figure 5.3.9).

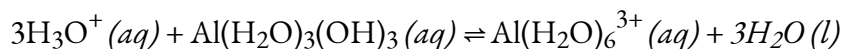


**Figure 5.3.9.** À mesure que le nombre d'oxydation de l'atome central E augmente, l'acidité augmente également.

Les composés hydroxylés d'éléments ayant une électronégativité intermédiaire et un nombre d'oxydation relativement élevé (par exemple, les éléments situés près de la diagonale séparant les métaux des non-métaux dans le tableau périodique) sont généralement amphotères. Cela signifie que les composés hydroxylés agissent comme des acides lorsqu'ils réagissent avec des bases fortes et comme des bases lorsqu'ils réagissent avec des acides forts. L'amphotérisme de l'hydroxyde d'aluminium, qui existe généralement sous la forme de l'hydrate  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ , se reflète dans sa solubilité à la fois dans les acides forts et les bases fortes. Dans les bases fortes, l'hydroxyde d'aluminium hydraté relativement insoluble,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ , est converti en ion soluble,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ , par réaction avec l'ion hydroxyde :



Dans cette réaction, un proton est transféré d'une des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  liées à l'aluminium à un ion hydroxyde en solution. Le composé  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$  agit donc comme un acide dans ces conditions. D'autre part, lorsqu'il est dissous dans des acides forts, il est converti en ion soluble  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  par réaction avec l'ion hydronium :



Dans ce cas, les protons sont transférés des ions hydronium en solution à  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$  et le composé fonctionne comme une base.

## Questions

## ★ Questions

- Expliquez pourquoi la réaction de neutralisation d'un acide fort et d'une base faible donne une solution faiblement acide.
- Utilisez cette liste de composés industriels importants (et la figure 5.3.3.) pour répondre aux questions suivantes concernant :  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
  - Identifier les acides Brønsted-Lowry forts et les bases Brønsted-Lowry fortes.
  - Énumérer les composés en (a) qui peuvent se comporter comme des acides de Brønsted-Lowry avec des concentrations comprises entre celles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .
  - Énumérer les composés en (a) qui peuvent se comporter comme des bases de Brønsted-Lowry avec des teneurs comprises entre celles de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{OH}^-$ .
- L'odeur du vinaigre est due à la présence d'acide acétique,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , un acide faible. Énumérer, par ordre de concentration décroissante, toutes les espèces ioniques et moléculaires présentes dans une solution aqueuse de cet acide à 1 M.
- L'ammoniac domestique est une solution de la base faible  $\text{NH}_3$  dans l'eau. Énumérer, par ordre de concentration décroissante, toutes les espèces ioniques et moléculaires présentes dans une solution aqueuse 1-M de cette base.
- Expliquez pourquoi la constante d'ionisation,  $K_a$ , pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est plus grande que la constante d'ionisation pour  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .
- Le suc gastrique, le liquide digestif produit dans l'estomac, contient de l'acide chlorhydrique,  $\text{HCl}$ . Le lait de magnésie, une suspension de  $\text{Mg(OH)}_2$  solide dans un milieu aqueux, est parfois utilisé pour neutraliser l'excès d'acide gastrique. Écrivez une équation équilibrée complète pour la réaction de neutralisation et identifiez les paires conjuguées acide-base.
- L'acide nitrique réagit avec l'oxyde de cuivre(II) insoluble pour former du nitrate de cuivre(II) soluble,  $\text{Cu(NO}_3)_2$ , un composé qui a été utilisé pour empêcher la croissance des algues dans les piscines. Écrivez l'équation chimique équilibrée pour la réaction d'une solution aqueuse de  $\text{HNO}_3$  avec  $\text{CuO}$ .
- Quelle est la constante d'ionisation à 25 °C pour l'acide faible  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , l'acide conjugué de la base faible  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $K_b = 4,4 \times 10^{-11}$  ?
- Quel est l'acide le plus fort,  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{HBrO}$  ?
- Quelle est la base la plus forte,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  ou  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  ?
- Prédisez quel composé de chacune des paires de composés suivantes est plus acide et expliquez votre raisonnement pour chacune d'entre elles.
  - $\text{HSO}_4^-$  ou  $\text{HSeO}_4^-$
  - $\text{NH}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}$

- (c) PH<sub>3</sub> ou HI  
 (d) NH<sub>3</sub> ou PH<sub>3</sub>  
 (e) H<sub>2</sub>S ou HBr

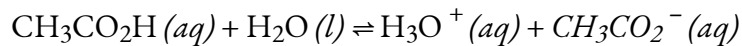
12. Classez les composés dans chacun des groupes suivants par ordre d'augmentation de l'acidité ou de la basicité, comme indiqué, et expliquez l'ordre que vous leur attribuez.

- (a) Acidité: HCl, HBr, HI  
 (b) La basicité : H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, H<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>  
 (c) La basicité : Mg(OH)<sub>2</sub>, Si(OH)<sub>4</sub>, ClO<sub>3</sub>(OH) (Conseil : la formule peut aussi s'écrire HClO<sub>4</sub>).  
 (d) acidité : HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>

13. Le HF et le HCN s'ionisent tous deux dans l'eau dans une mesure limitée. Laquelle des bases conjuguées, F<sup>-</sup> ou CN<sup>-</sup>, est la base la plus forte ? Voir les constantes d'ionisation des acides faibles pour résoudre ce problème.

14. L'ingrédient actif formé par l'aspirine dans l'organisme est l'acide salicylique, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH(CO<sub>2</sub>H). Le groupe carboxyle (-CO<sub>2</sub>H) agit comme un acide faible. Le groupe phénol (un groupe OH lié à un cycle aromatique) agit également comme un acide, mais de manière beaucoup plus faible. Liste, par ordre de concentration décroissante, de toutes les espèces ioniques et moléculaires présentes dans une solution aqueuse de C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH(CO<sub>2</sub>H) à 0,001 M.

15. Que représentons-nous lorsque nous écrivons :



Expliquer pourquoi les calculs d'équilibre ne sont pas nécessaires pour déterminer les concentrations ioniques dans les solutions de certains électrolytes forts tels que le NaOH et le HCl. Dans quelles conditions les calculs d'équilibre sont-ils nécessaires dans le cadre de la détermination des concentrations de tous les ions de certains autres électrolytes forts en solution ?

16. Les concentrations d'ions hydronium et d'ions hydroxyde dans une solution d'un acide ou d'une base dans l'eau sont-elles directement proportionnelles ou inversement proportionnelles ? Expliquez votre réponse.

17. Quelles sont les deux hypothèses communes qui peuvent simplifier le calcul des concentrations d'équilibre dans une solution d'un acide faible ?

18. Quelles sont les deux hypothèses communes qui peuvent simplifier le calcul des concentrations d'équilibre dans une solution d'une base faible ?

19. Lequel des éléments suivants augmentera le pourcentage de NH<sub>3</sub> qui est converti en ion ammonium dans l'eau (Indice : utiliser le principe de Le Châtelier.) ?

- (a) ajout de NaOH  
 (b) ajout de HCl  
 (c) l'ajout de NH<sub>4</sub>Cl

20. Laquelle des mesures suivantes permettra d'augmenter le pourcentage de HF qui est converti en ion fluorure dans l'eau ?

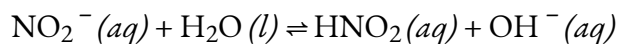


- (a) ajout de NaOH
- (b) ajout de HCl
- (c) ajout de NaF

21. Quel est l'effet sur les concentrations de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HNO}_2$ , et  $\text{OH}^-$  lorsque les éléments suivants sont ajoutés à une solution de  $\text{KNO}_2$  dans l'eau :

- (a) HCl
- (b)  $\text{HNO}_2$
- (c) NaOH
- (d) NaCl
- (e) KNO

223. L'équation de l'équilibre est la suivante :



Pourquoi la concentration d'ions hydronium dans une solution qui est de  $0,10\text{ M}$  dans HCl et de  $0,10\text{ M}$  dans HCOOH est-elle déterminée par la concentration de HCl ?

23. À partir des concentrations d'équilibre données, calculer  $K_a$  pour chacun des acides faibles et  $K_b$  pour chacune des bases faibles.

(a)  $\text{NH}_3$ :  $[\text{OH}^-] = 3.1 \times 10^{-3}\text{ M}$ ;  
 $[\text{NH}_4^+] = 3.1 \times 10^{-3}\text{ M}$

(b)  $[\text{NH}_3] = 0.533\text{ M}$   
 $\text{HNO}_2$ :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.011\text{ M}$

(c)  $[\text{NO}_2^-] = 0.0438\text{ M}$   
 $[\text{HNO}_2] = 1.07\text{ M}$

(d)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ :  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}] = 0.25\text{ M}$   
 $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] = 4.3 \times 10^{-3}\text{ M}$

(e)  $[\text{OH}^-] = 4.3 \times 10^{-3}\text{ M}$   
 $\text{NH}_4^+$ :  $[\text{NH}_4^+] = 0.100\text{ M}$

(f)  $[\text{NH}_3] = 7.5 \times 10^{-6}\text{ M}$   
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.5 \times 10^{-6}\text{ M}$

### ★★ Questions

25. Déterminez  $K_b$  pour l'ion nitrite,  $\text{NO}_2^-$ . Dans une solution de 0,10 M, cette base est ionisée à 0,0015 %.
26. Déterminer  $K_a$  pour l'ion sulfate d'hydrogène,  $\text{HSO}_4^-$ . Dans une solution à 0,10 M, l'acide est ionisé à 29 %.
27. Calculer la constante d'ionisation de chacun des acides ou bases suivants à partir de la constante d'ionisation de sa base conjuguée ou de son acide conjugué:
- (a)  $\text{HTe}^-$  (comme base)
  - (b)  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$
  - (c)  $\text{HAsO}_4^{3-}$  (comme base)
  - (d)  $\text{HO}_2^-$  (comme base)
  - (e)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
  - (f)  $\text{HSO}_3^-$  (comme base)
28. Pour laquelle des solutions suivantes devons-nous tenir compte de l'ionisation de l'eau lors du calcul du pH ou du pOH ?
- (a)  $3 \times 10^{-8} \text{ M HNO}_3$
  - (b) 0,10 g de HCl dans 1,0 L de solution
  - (c) 0,00080 g de NaOH dans 0,50 L de solution
  - (d)  $1 \times 10^{-7} \text{ M Ca(OH)}_2$
  - (e) 0,0245 M  $\text{KNO}_3$
29. Calculer la concentration d'équilibre des acides et de tous les ions unionisés dans une solution qui est de 0,134 M dans le  $\text{HNO}_2$  et de 0,120 M dans le  $\text{HBrO}$ .
30. Calculer la concentration d'équilibre des bases unionisées et de tous les ions dans une solution qui est de 0,115 M dans  $\text{NH}_3$  et de 0,100 M dans  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .
31. L'acide propionique,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  ( $K_a = 1,34 \times 10^{-5}$ ), est utilisé dans la fabrication du propionate de calcium, un conservateur alimentaire. Quelle est la concentration en ions hydronium dans une solution de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  à 0,698 M ?
32. Le pH d'une solution de  $\text{HSO}_4^-$  à 0,15 M est de 1,43. Déterminez le  $K_a$  du  $\text{HSO}_4^-$  à partir de ces données.
33. Le pH d'une solution d'ammoniaque domestique, une solution de  $\text{NH}_3$  à 0,950 M, est de 11,612. Déterminez le  $K_b$  pour le  $\text{NH}_3$  à partir de ces données.

## Réponses

1. L'acide conjugué de la base faible utilisée provoque la solution légèrement acide. Le sel s'ionise en solution, mais l'anion réagit légèrement avec l'eau pour former l'acide faible. Cette réaction forme également  $\text{OH}^-$  ce qui rend la solution basique.

2. (a)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (c)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
 $[\text{H}_2\text{O}] > [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] > [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] > [\text{OH}^-]$

3. Les moles de

$\text{H}_2\text{O} > [\text{NH}_3] > [\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

4. L'état d'oxydation du soufre dans le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est supérieur à l'état d'oxydation du soufre dans le  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

5.  $\text{Mg}(\text{OH})_2 (s) + 2\text{HCl} (aq) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (aq) + 2\text{Cl}^- (aq) + 2\text{H}_2\text{O} (l)$

BB BA CB CA

6.  $\text{CuO} (s) + 2\text{HNO}_2 (l) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (l) + \text{H}_2\text{O} (l)$

7.  $K_a = 2.3 \times 10^{-11}$

8.  $\text{HBrO}$

9. Triéthylamine.

10. (a)  $\text{HSO}_4^-$ ; (b)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (c)  $\text{HI}$ ; (d)  $\text{PH}_3$ ; (e)  $\text{HBr}$

11. (a)  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ ; (b)  $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{H}^- < \text{OH}^-$ ; (c)  $\text{ClO}_3(\text{OH}) < \text{Si}(\text{OH})_4 < \text{Mg}(\text{OH})_2$ ; (d)  $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$

12.  $\text{CN}^-$  est la base la plus solide.

13.  $[\text{H}_2\text{O}] > [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}(\text{CO}_2\text{H})] > [\text{H}^+] > [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}(\text{CO}_2^-)] > [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}(\text{CO}_2\text{H})^-] > [\text{OH}^-]$

14. C'est l'expression d'équilibre de la réaction acide-base entre l'acide acétique et l'eau pour former de l'acétate (base conjuguée) et de l'hydronium (acide conjugué), et vice-versa.

15. Les électrolytes forts sont ionisés à 100%, et, tant que les ions constitutifs ne sont ni des acides faibles ni des bases faibles, les espèces ioniques présentes résultent de l'ionisation de l'électrolyte fort. Des calculs d'équilibre sont nécessaires lorsqu'un (ou plusieurs) des ions est un acide faible ou une base faible.

16. Inversement proportionnel; lorsqu'une concentration augmente, l'autre doit diminuer car  $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$  doit rester une déclaration véridique.

17. Supposons que le changement de la concentration initiale de l'acide au moment de l'établissement de l'équilibre puisse être négligé, de sorte que cette concentration puisse être considérée comme constante et égale à la valeur initiale de la concentration totale de l'acide. 2. Supposons que l'on puisse négliger la contribution de l'eau à la concentration d'équilibre de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

18. La  $[\text{H}^+]$  avant l'ajout d'un acide ou d'une base ( $1.00 \times 10^{-7}$ ) est négligeable.

19. La quantité d'acide ou de base faible qui s'ionise est négligeable.

20. (a) L'ajout de  $\text{HCl}$

(b) L'ajout de  $\text{NaOH}$

21. (a) L'ajout de  $\text{HCl}$  ajoutera  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui réagira ensuite avec les ions  $\text{OH}^-$ , en diminuant leur concentration. L'équilibre se déplacera vers la droite, augmentant la concentration de  $\text{HNO}_2$  et en

diminuant la concentration des ions  $\text{NO}_2^-$ . (b) Ajouter  $\text{HNO}_2$  augmente la concentration de  $\text{HNO}_2$  et déplace l'équilibre vers la gauche, augmentant la concentration de  $\text{NO}_2^-$  et en diminuant la concentration de  $\text{OH}^-$  ions. (c) L'ajout de  $\text{NaOH}$  ajout  $\text{OH}^-$  qui déplace l'équilibre vers la gauche, augmentant ainsi la concentration d'ions  $\text{NO}_2^-$  et en diminuant la concentration de  $\text{HNO}_2$ . (d) L'ajout de  $\text{NaCl}$  n'a aucun effet sur les concentrations des ions. (e) L'ajout de  $\text{KNO}_2$  ajoute  $\text{NO}_2^-$  et déplace l'équilibre vers la droite, ce qui augmente la concentration des ions  $\text{HNO}_2$  et  $\text{OH}^-$ .

22. Il s'agit d'un cas où la solution contient un mélange d'acides de différentes forces d'ionisation. En solution, le  $\text{HCO}_2\text{H}$  existe principalement sous forme de molécules  $\text{HCO}_2\text{H}$  car l'ionisation de l'acide faible est supprimée par l'acide fort. Par conséquent, le  $\text{HCO}_2\text{H}$  apporte une quantité négligeable d'ions hydronium à la solution. L'acide fort,  $\text{HCl}$ , est le producteur dominant d'ions hydronium car il est complètement ionisé. Dans une telle solution, l'acide fort détermine la concentration des ions hydronium, et l'ionisation de l'acide faible est fixée par le  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  produit par l'acide fort.

23. (a)  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

(b)  $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$

(c)  $K_b = 7.4 \times 10^{-5}$

(d)  $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$

24.  $K_b = 4.44 \times 10^{-4}$

25.  $K_a = 1,2 \times 10^{-2}$

26. (a)  $K_b = 4.3 \times 10^{-12}$

(b)  $K_a = 1.6 \times 10^{-8}$

(c)  $K_b = 5.9 \times 10^{-7}$

(d)  $K_b = 4.2 \times 10^{-3}$

(e)  $K_b = 2.3 \times 10^{-3}$

(f)  $K_b = 6.3 \times 10^{-13}$

27. A et D

28.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{HNO}_2] = 0.127$ ,  $[\text{OH}^-] = 1.3 \times 10^{-12} \text{ M}$ ,  $[\text{BrO}^-] = 4.5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ,  $[\text{HBrO}] = 0.120 \text{ M}$

$[\text{OH}^-] = [\text{NO}_4^+] = 0.0014 \text{ M}$

29.  $[\text{NH}_3] = 0.144 \text{ M}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.9 \times 10^{-12} \text{ M}$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = 3.9 \times 10^{-8} \text{ M}$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = 0.100 \text{ M}$

30.  $\text{pH} = 2,51$

31.  $K_a = 1.2 \times 10^{-2}$

32.  $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$

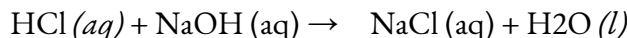
## 5.5 – HYDROLYSE DES SOLUTIONS DE SEL

---

Comme nous l'avons vu dans la section sur les réactions chimiques, lorsqu'un acide et une base sont mélangés, ils subissent une réaction de neutralisation. Le mot "neutralisation" semble impliquer qu'une solution stœchiométriquement équivalente d'un acide et d'une base aurait un pH neutre. C'est parfois vrai, mais les sels qui se forment dans ces réactions peuvent avoir des propriétés acides ou basiques qui leur sont propres, comme nous allons le voir maintenant.

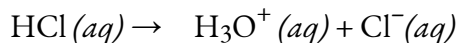
### Neutralisation des acides et des bases

Lorsque nous mélangeons des solutions d'un acide et d'une base, une **réaction de neutralisation** acide-base se produit. Toutes les réactions de neutralisation acide-base sont supposées être complètes à 100 % à des fins stœchiométriques. Prenons par exemple la réaction acide-base suivante :

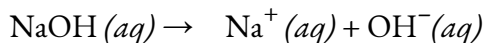


Notez la flèche à sens unique, qui indique qu'il s'agit d'une réaction très favorable au produit. Pourquoi n'utilisons-nous pas plutôt une flèche d'équilibre ? Décomposons la réaction ci-dessus en ses différentes étapes pour l'expliquer :

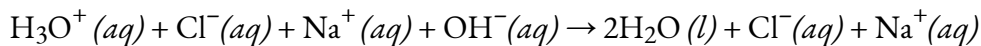
Le HCl s'ionise complètement dans l'eau. Cela signifie qu'il n'y a pas de HCl réel dans la solution, il se dissout complètement en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  :



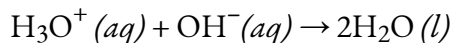
Le NaOH s'ionise aussi complètement dans l'eau et ne laisse que  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  en solution :



Dans la neutralisation acide-base, les produits de l'étape 1 réagissent avec les produits de l'étape 2, pour donner l'équation ionique complète suivante :



Une fois les ions du spectateur éliminés, vous obtenez l'équation ionique nette :

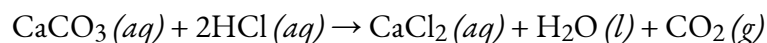


Notez que c'est l'inverse de l'autoionisation de l'eau, c'est-à-dire  $K = 1/K_w = 10^{14}$ . Cette valeur  $K$  est si importante que l'on suppose que la réaction est complète, ce qui permet de tracer une flèche à sens unique.

### Application de la neutralisation acide-base 1 : antiacides de l'estomac

Nos estomacs contiennent une solution d'environ 0,03 M de HCl, qui nous aide à digérer les aliments que nous mangeons. La sensation de brûlure associée aux brûlures d'estomac est due à l'acide

de l'estomac qui s'écoule par la valve musculaire située au sommet de l'estomac vers la partie inférieure de l'œsophage. La paroi de l'œsophage n'est pas protégée des effets corrosifs de l'acide gastrique de la même manière que la paroi de l'estomac, et les résultats peuvent être très douloureux. Lorsque nous avons des brûlures d'estomac, nous nous sentons mieux si nous réduisons l'excès d'acide dans l'œsophage en prenant un antiacide. Comme vous l'avez peut-être deviné, les antiacides sont des bases. L'un des antiacides les plus courants est le carbonate de calcium, le  $\text{CaCO}_3$ . La réaction,

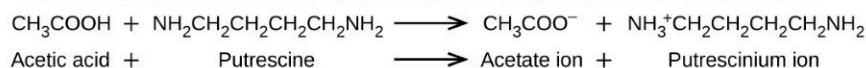


Non seulement il neutralise l'acide gastrique, mais il produit également du  $\text{CO}_2(g)$ , ce qui peut entraîner une éructation satisfaisante.

### Application de la neutralisation acide-base 2 : Aspects culinaires de la chimie

La cuisine est essentiellement une chimie synthétique qui se trouve être sans danger pour la santé. Il existe un certain nombre d'exemples de chimie acide-base dans le monde culinaire. Un exemple est l'utilisation du bicarbonate de soude en boulangerie. Le  $\text{NaHCO}_3$  est une base. Lorsqu'il réagit avec un acide tel que le jus de citron, le babeurre ou la crème aigre dans une pâte à frire, des bulles de gaz carbonique se forment à partir de la décomposition de l'acide carbonique résultant, et la pâte "monte". La poudre à lever est une combinaison de bicarbonate de sodium et d'un ou plusieurs sels acides qui réagissent lorsque les deux produits chimiques entrent en contact avec l'eau de la pâte.

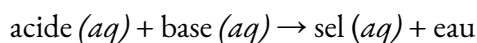
Beaucoup de gens aiment mettre du jus de citron ou du vinaigre, tous deux acides, sur du poisson cuit (figure 5.5.1). Il s'avère que le poisson contient des amines volatiles (bases) dans son système, qui sont neutralisées par les acides pour donner des sels d'ammonium non volatils. Cela réduit l'odeur du poisson, et ajoute également un goût "aigre" que nous semblons apprécier.



**Figure 5.5.1.** Une réaction de neutralisation a lieu entre l'acide citrique dans les citrons ou l'acide acétique dans le vinaigre, et les bases dans la chair du poisson.

La marinade est une méthode utilisée pour conserver les légumes en utilisant un environnement acide produit naturellement. Le légume, tel qu'un concombre, est placé dans un bocal hermétique immergé dans une solution saline. La solution de saumure favorise la croissance des bactéries bénéfiques et supprime la croissance des bactéries nocives. Les bactéries bénéfiques se nourrissent de l'amidon du concombre et produisent de l'acide lactique comme déchet dans un processus appelé fermentation. L'acide lactique finit par augmenter l'acidité de la saumure à un niveau qui tue toutes les bactéries nocives, qui ont besoin d'un environnement basique. Sans les bactéries nocives qui consomment les concombres, ceux-ci peuvent durer beaucoup plus longtemps que s'ils n'étaient pas protégés. Un sous-produit du processus de saumurage modifie la saveur des légumes, l'acide leur donnant un goût aigre.

Les réactions de neutralisation acide-base peuvent être résumées par l'équation chimique générale suivante :



où la force motrice de la réaction (c'est pourquoi nous utilisons une flèche à sens unique) est la formation de l'eau. Là encore, le terme de *neutralisation* implique que le produit, une solution aqueuse d'un sel ionique, a un pH neutre. Cependant, même si nous mélangeons des quantités stœchiométriquement équivalentes, nous pouvons parfois constater que la solution qui en résulte n'est *pas* neutre. Elle peut contenir soit un excès d'ions hydronium, soit un excès d'ions hydroxyde, car la nature du sel formé détermine si la solution est acide, neutre ou basique.

### Exemple 5.5.1 – Prédiction des sels formés lors des neutralisations acide-base

Prévoir le sel produit lorsque les neutralisations suivantes seront terminées :

HCOOH et NaOH

HCN et NH<sub>3</sub>

HCl et CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

#### Solution

Le HCOOH est un acide faible et le NaOH est une base forte. Le sel qui en résulte sera HCOONa.

Le HCN est un acide faible et le NH<sub>3</sub> est une base faible. Le sel résultant sera le NH<sub>4</sub>CN.

HCl est un acide fort et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  est une base faible. Le sel résultant sera  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ .

### Vérifiez votre apprentissage 5.5.1 – Prédiction des sels formés lors des neutralisations acide-base

Prévoir le sel produit lorsque les neutralisations suivantes seront terminées.

RbOH et HCl

$\text{HNO}_2$  et NaOH

$\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_3$

$\text{NH}_3$  et HCl

HI et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

#### Réponse

RbCl

$\text{NaNO}_2$

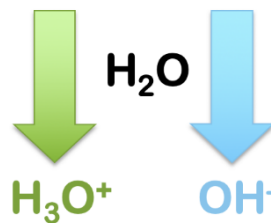
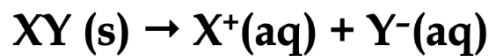
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$

$\text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

#### Hydrolyse des sels

En tant que terme général de la chimie, le mot **hydrolyse** désigne le clivage d'une liaison (*-lyse*) par l'action de l'eau (*hydro-*). Dans le contexte des sels ioniques, ils peuvent s'hydrolyser dans l'eau pour produire des solutions aqueuses acides ou basiques, selon la nature du sel. Prenons un composé ionique générique,  $\text{XY}(s)$ . Ce sel est dissous dans l'eau et s'ionise pour former un cation,  $\text{X}^+(aq)$  et un anion,  $\text{Y}^-(aq)$ . En examinant les charges sur les ions, nous voyons que, si l'hydrolyse se produit, le cation produit l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'anion produit l'ion  $\text{OH}^-$  (figure 5.5.2).



**Figure 5.5.2.** Schéma général de réaction pour l'hydrolyse d'un sel, XY. En cas de réaction avec l'eau, le cation produit l'ion hydronium et l'anion produit l'ion hydroxyde.

Par conséquent, nous pouvons envisager 4 scénarios possibles pour l'hydrolyse de n'importe quel sel, XY :  
 Si  $\text{X}^+$  s'hydrolyse mais pas  $\text{Y}^-$ , alors  $\text{H}_3\text{O}^+$  est produit et la solution est ACIDIQUE



Si  $Y^-$  s'hydrolyse mais pas  $X^+$ , alors  $OH^-$  est produit et la solution est BASIC

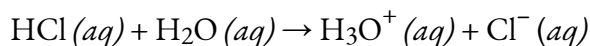
Si ni  $X^+$  ni  $Y^-$  ne s'hydrolyse, le pH de la solution ne change pas

Si  $X^+$  et  $Y^-$  s'hydrolysent tous deux, la modification du pH de la solution ne peut être déterminée immédiatement (nous devons effectuer d'autres calculs).

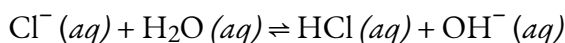
Examinons d'abord comment et quand les sels s'ionisent, puis examinons des exemples de sels dans chacun des 4 scénarios ci-dessus.

### Paires acide-base conjuguées et hydrolyse

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, dans les paires acide-base conjuguées, si une espèce est forte, l'autre est comparativement faible ; par exemple, un acide fort (très bon donneur de protons) a une base conjuguée faible (très mauvais accepteur de protons). Comme nous l'avons vu, cela conduit à des équilibres acide-base qui évoluent dans des directions privilégiées, de l'acide et de la base les plus forts vers l'acide et la base les plus faibles. Prenons encore une fois le HCl comme exemple : c'est un acide très fort et il s'ionise complètement dans l'eau :

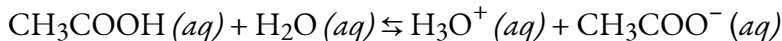


Dans cette réaction, le HCl est un acide fort (un excellent donneur de protons), ce qui fait de sa base conjuguée,  $Cl^-$ , un très mauvais accepteur de protons. Cela signifie que, si nous ajoutons la base conjuguée,  $Cl^-$ , à de l'eau à la place, nous ne nous attendrions pas à ce qu'elle se comporte comme une base de Brønsted-Lowry : elle ne réagirait PAS avec l'eau pour capter un proton et produire du  $OH^-$  :

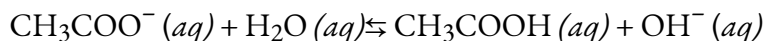


La réaction ci-dessus est une pure absurdité : nous savons que le HCl est un puissant donneur de protons et ne resterait donc pas en solution (il réagirait immédiatement avec le  $OH^-$  généré pour retourner aux réactifs). En d'autres termes, puisque le  $Cl^-$  est la base conjuguée faible d'un acide fort, il ne s'hydrolyse pas (il réagit avec l'eau).

Comparons maintenant ce résultat à celui de l'acide acétique,  $CH_3COOH$ , un acide faible qui ne s'ionise que partiellement en solution :



Comme nous l'avons vu, il s'agit d'une réaction privilégiée, ce qui signifie qu'à l'équilibre, la majorité de l'acide préfère être sous sa forme neutre et syndiquée. Comme  $CH_3COOH$  est un acide faible (mauvais donneur de protons), nous devons conclure que sa base conjuguée,  $CH_3COO^-$ , doit être une bonne base (bon accepteur de protons). Par conséquent, si nous ajoutons l'ion acétate directement à l'eau à la place, nous nous attendrions à ce qu'il se comporte comme une base de Brønsted-Lowry : il réagirait avec l'eau pour capter un proton et produire du  $OH^-$  :



Comme nous savons que l'acide acétique préfère être sous sa forme neutre et syndiquée, nous pouvons nous attendre à ce que la réaction ci-dessus se produise de manière appréciable et forme une quantité non négligeable

d'ion hydroxyde à l'équilibre. En d'autres termes, l'ion acétate s'hydrolyse dans l'eau, produisant un  $\text{OH}^-$  et donnant ainsi une solution aqueuse basique.

Alors que la discussion ci-dessus a comparé un acide fort et un acide faible, nous pouvons étendre les mêmes arguments à une base forte et une base faible, et arriver aux conclusions suivantes sur l'hydrolyse des ions :

Les bases conjuguées des acides forts ne s'hydrolysent PAS

Les bases conjuguées des acides faibles s'hydrolysent

Les acides conjugués des bases fortes ne s'hydrolysent PAS

Les acides conjugués des bases faibles s'hydrolysent

### Règles pour l'hydrolyse

Forts de cette compréhension de la force relative des paires acide-base conjuguées, nous pouvons maintenant revenir à notre discussion sur les sels (XY) et les 4 scénarios possibles d'hydrolyse ionique. Pour déterminer l'effet d'un sel sur le pH d'une solution, nous devons suivre les étapes suivantes :

Déterminer le cation et l'anion produits lors de la dissolution du sel.

Déterminer si le cation s'hydrolyse ou non. Le cation  $\text{X}^+$  s'hydrolyse dans deux situations :

Il s'agit de l'acide conjugué d'une base faible, qui va générer du  $\text{H}_3\text{O}^+$  directement par le don d'un proton à l'eau.

Il s'agit d'un petit cation métallique hautement chargé, qui génère indirectement du  $\text{H}_3\text{O}^+$  par un mécanisme différent (*remarque : cette situation n'est pas aussi courante et est examinée plus en détail à la fin de cette section*)

Déterminez si l'anion s'hydrolyse ou non. L'anion  $\text{Y}^-$  s'hydrolyse s'il est la base conjuguée d'un acide faible, et génère directement  $\text{OH}^-$  par l'acceptation d'un proton de l'eau.

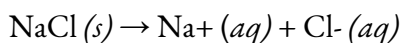
Si les deux s'hydrolysent, effectuer une analyse supplémentaire pour trouver l'effet global sur le pH

### Hydrolyse des sels : Préviation qualitative des changements de pH

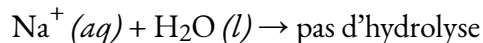
Examinons plusieurs exemples et appliquons la procédure ci-dessus pour déterminer le caractère acido-basique de différents sels.

#### Exemple 1 : NaCl

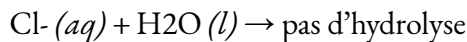
Le chlorure de sodium se dissout dans l'eau pour produire des cations de sodium et des anions de chlorure :



Le cation,  $\text{Na}^+$ , ne s'hydrolyse pas : ce n'est pas l'acide conjugué d'une base faible (il ne peut pas agir comme donneur de protons !) et ce n'est pas un petit ion métallique hautement chargé :



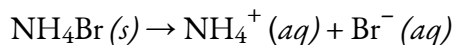
Comme nous l'avons déjà vu, l'anion,  $\text{Cl}^-$ , est la base conjuguée d'un acide fort (HCl), et donc il ne s'hydrolyse pas non plus :



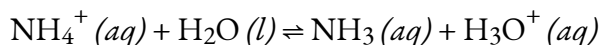
Par conséquent, comme ni le cation ni l'anion ne s'hydrolysent, il n'y a pas de production de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou de  $\text{OH}^-$ , et donc globalement, l'ajout de  $\text{NaCl}$  à une solution aqueuse n'aura aucun effet sur le pH. Le  $\text{NaCl}$  est donc appelé un sel NEUTRE.

*Exemple 2 :  $\text{NH}_4\text{Br}$*

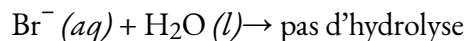
Le bromure d'ammonium se dissout dans l'eau pour produire des cations d'ammonium et des anions de bromure :



Le cation,  $\text{NH}_4^+$ , s'hydrolyse : il s'agit de l'acide conjugué d'une base faible,  $\text{NH}_3$ , et réagit donc avec l'eau en équilibre pour produire du  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



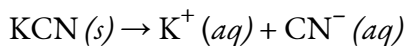
L'anion,  $\text{Br}^-$ , est la base conjuguée d'un acide fort ( $\text{HBr}$ ), et donc il ne s'hydrolyse pas :



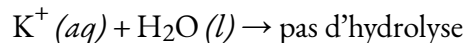
Par conséquent, comme le cation s'hydrolyse mais que l'anion ne s'hydrolyse pas, globalement, l'ajout de  $\text{NH}_4\text{Br}$  à une solution aqueuse produira du  $\text{H}_3\text{O}^+$  et le pH diminuera. Le  $\text{NH}_4\text{Br}$  est donc appelé un sel ACIDE.

*Exemple 3 :  $\text{KCN}$*

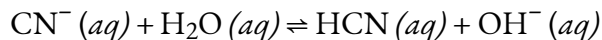
Le cyanure de potassium se dissout dans l'eau pour produire des cations de potassium et des anions de cyanure :



Le cation,  $\text{K}^+$ , ne s'hydrolyse pas : ce n'est pas l'acide conjugué d'une base faible, et ce n'est pas un petit ion métallique hautement chargé :



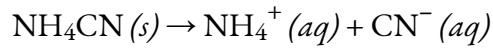
L'anion,  $\text{CN}^-$ , s'hydrolyse : c'est la base conjuguée d'un acide faible ( $\text{HCN}$ ), et réagit donc avec l'eau en équilibre pour produire du  $\text{OH}^-$  :



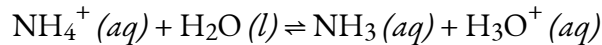
Par conséquent, puisque l'anion s'hydrolyse mais que le cation ne s'hydrolyse pas, globalement, l'ajout de  $\text{KCN}$  à une solution aqueuse produira un peu de  $\text{OH}^-$  et le pH augmentera. Le  $\text{KCN}$  est donc appelé un sel BASIQUE.

*Exemple 4 :  $\text{NH}_4\text{CN}$*

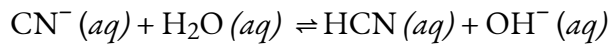
Le cyanure d'ammonium se dissout dans l'eau pour produire des cations d'ammonium et des anions de cyanure :



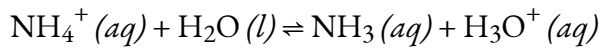
Comme on l'a vu plus haut, le cation,  $\text{NH}_4^+$ , s'hydrolyse :



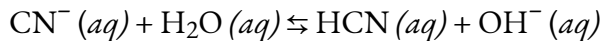
Comme on l'a vu plus haut, l'anion  $\text{CN}^-$  s'hydrolyse également :



Par conséquent, puisque le cation ET l'anion s'hydrolysent tous deux avec l'eau, nous devons maintenant déterminer l'étendue des deux équilibres ci-dessus. En d'autres termes, le cation ammonium produit-il plus de  $\text{H}_3\text{O}^+$  que le  $\text{OH}^-$  produit par l'anion cyanure ou vice-versa ? Lequel de ces deux équilibres est le plus favorable au produit ? Pour répondre à cette question, il suffit de calculer et de comparer les constantes d'équilibre des deux réactions ci-dessus :



$$K_a(\text{pour } \text{NH}_4^+) = K_w / K_b(\text{for } \text{NH}_3) = (1.0 \times 10^{-14}) / (1.8 \times 10^{-5}) = 5.6 \times 10^{-10}$$



$$K_b(\text{pour } \text{CN}^-) = K_w / K_a(\text{for } \text{HCN}) = (1.0 \times 10^{-14}) / (6.2 \times 10^{-10}) = 1.6 \times 10^{-5}$$

En comparant les deux valeurs  $K$ , on constate que le  $K_b$  de l'anion est supérieur au  $K_a$  du cation. Le second équilibre est plus favorable au produit que le premier et, dans l'ensemble, plus de  $\text{OH}^-$  que de  $\text{H}_3\text{O}^+$  est produit en solution par suite de l'hydrolyse des deux ions. Par conséquent, l'ajout de  $\text{NH}_4\text{CN}$  à une solution aqueuse entraîne une augmentation du pH et il est donc classé comme un sel BASIQUE.

### Exemple 5.5.2 – Prévision qualitative des changements de pH

Prévoir si les solutions aqueuses des sels suivants sont acides, basiques ou neutres :

- (a) KBr
- (b)  $\text{NaHCO}_3$
- (c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- (d)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
- (e)  $\text{NH}_4\text{F}$

#### Solution

Considérez chacun des ions séparément en fonction de son effet sur le pH de la solution, comme indiqué ici :

(a) Le cation  $\text{K}^+$  et l'anion  $\text{Br}^-$  ne s'hydrolysent pas, puisqu'ils sont respectivement le cation d'une base forte (KOH) et l'anion d'un acide fort (HBr). La solution est neutre.

(b) Le cation  $\text{Na}^+$  ne s'hydrolyse pas et n'affecte pas le pH de la solution, tandis que l'anion  $\text{HCO}_3^-$  est amphiprotique. Le  $K_a$  de  $\text{HCO}_3^-$  est de  $4,7 \times 10^{-11}$ , et son  $K_b$  est de

$$1.0 \times 10^{-14} / 4.3 \times 10^{-7} = 2.3 \times 10^{-8}$$

Depuis  $K_b \gg K_a$ , cette espèce est plus apte à *accepter les protons* qu'à en faire don. Par conséquent, l'anion bicarbonate se comportera comme une base et la solution est basique.

(c) L'ion  $\text{NH}_4^+$  est acide et l'ion  $\text{Cl}^-$  ne s'hydrolyse pas. La solution sera acide.

(d) Le cation  $\text{Na}^+$  ne s'hydrolyse pas et n'affecte pas le pH de la solution, tandis que l'anion  $\text{HPO}_4^{2-}$  est amphiprotique. Le  $K_a$  de l' $\text{HPO}_4^{2-}$  est de  $4,2 \times 10^{-13}$ , et son  $K_b$  est de

$$1.0 \times 10^{-14} / 6.2 \times 10^{-8} = 1.6 \times 10^{-7}$$

Parce que  $K_b \gg K_a$ , la solution est fondamentale.

(e) L'ion  $\text{NH}_4^+$  est répertorié comme étant acide, et l'ion  $\text{F}^-$  est répertorié comme étant une base, il faut donc comparer directement le  $K_a$  et le  $K_b$  des deux ions. Le  $K_a$  de  $\text{NH}_4^+$  est de  $5,6 \times 10^{-10}$ , ce qui semble très petit, mais le  $K_b$  de  $\text{F}^-$  est de  $1,4 \times 10^{-11}$ , donc la solution est acide, puisque  $K_a > K_b$ .

### Vérifiez votre apprentissage 5.5.2 – Préviation qualitative des changements de pH

Déterminez si les solutions aqueuses des sels suivants sont acides, basiques ou neutres :

- (a)  $\text{K}_2\text{CO}_3$
- (b)  $\text{CaCl}_2$
- (c)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$
- (d)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- (e)  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

#### Réponse

(a) basique ; (b) neutre ; (c) acide ; (d) basique ; (e) neutre

### Hydrolyse des sels : Préviation quantitative des changements de pH

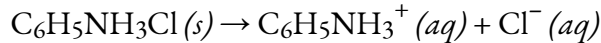
Les exemples ci-dessus illustrent parfaitement la manière dont nous pouvons déterminer rapidement les propriétés acido-basiques des sels ioniques dans les solutions aqueuses. Mais que faire si nous devons calculer l'effet exact sur le pH d'une solution ? L'exemple ci-dessous montre comment nous pouvons combiner la procédure décrite avec les étapes de résolution de problèmes d'équilibre utilisées précédemment pour trouver le pH final des solutions salines.

### Exemple 5.5.3 – Préviation quantitative des changements de pH

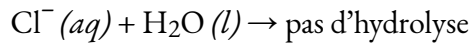
L'aniline est une amine qui est utilisée pour fabriquer des colorants. Elle est isolée sous forme de chlorhydrate d'aniline,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ , un sel préparé par la réaction de la base faible aniline et de l'acide chlorhydrique. Quel est le pH d'une solution de chlorhydrate d'aniline à 0,233 M ?

**Solution**

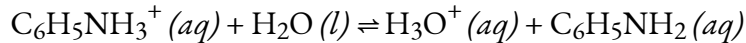
Le chlorhydrate d'aniline se dissout dans l'eau pour produire des cations  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  et des anions chlorure :



Nous savons que l'anion,  $\text{Cl}^-$ , ne s'hydrolyse pas :



Cependant, le cation  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  est l'acide conjugué d'une base faible,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , et il s'hydrolyse donc :

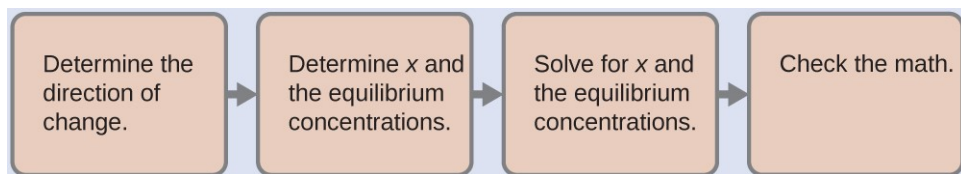


Ainsi, en suivant notre procédure précédente, nous prévoyons à ce stade un pH ACIDIQUE pour ce sel. Cependant, pour trouver le pH *exact de la* solution 0,233 M, notre prochaine étape dans cet exemple est de déterminer le  $K_a$  pour l'ion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ . La valeur de  $K_a$  pour cet acide n'est pas indiquée dans l'annexe H, mais nous pouvons la déterminer à partir de la valeur de  $K_b$  pour l'aniline,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , qui est donnée comme  $4,3 \times 10^{-10}$  (annexe I) :

$$K_a(\text{pour } \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) \times K_b(\text{pour } \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_a(\text{pour } \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = K_w / K_b(\text{pour } \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = (1,0 \times 10^{-14}) / (4,3 \times 10^{-10}) = 2,3 \times 10^{-5}$$

Nous avons maintenant la constante d'ionisation et la concentration initiale de l'acide faible, toutes les informations nécessaires pour déterminer la concentration d'équilibre de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , et le pH :



Avec ces étapes, nous trouvons  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,3 \times 10^{-3} \text{ M}$  et  $\text{pH} = 2,64$ , ce qui correspond au pH acide que nous avons prévu qualitativement au départ. Vous devez effectuer les calculs vous-même pour confirmer ces valeurs.

**Vérifiez votre apprentissage 5.5.3 – Prévion quantitative des changements de pH**

On vous donne une solution de 0,100 M de nitrate d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Prévoir qualitativement : s'agit-il d'un sel neutre, acide ou basique ?

Utilisez les données de l'annexe I pour déterminer le  $K_a$  de l'ion ammonium.

Quelle est la concentration en ions hydronium de la solution ?

Quel est le pH de la solution ?

**Réponse**

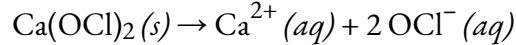
Acide ; (b)  $K_a$  (pour  $\text{NH}_4^+$ ) =  $5,6 \times 10^{-10}$  ; (c)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ M}$  ; (d)  $\text{pH} = 5,13$

### Exemple 5.5.4 – Prévion quantitative des changements de pH

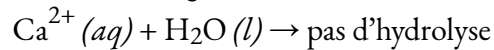
Quel est le pH d'une solution d'hypochlorite de calcium,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , à 0,100 M ?

#### Solution

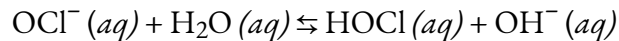
L'hypochlorite de calcium se dissout dans l'eau pour produire des cations de calcium et des anions d'hypochlorite (notez la stoechiométrie) :



Le cation,  $\text{Ca}^{2+}$ , ne s'hydrolyse pas : ce n'est pas l'acide conjugué d'une base faible, et ce n'est pas un petit ion métallique hautement chargé :



L'anion,  $\text{OCl}^-$ , s'hydrolyse : c'est la base conjuguée d'un acide faible ( $\text{HOCl}$ ), et réagit donc avec l'eau en équilibre pour produire un peu de  $\text{OH}^-$  :



Par conséquent, à ce stade, nous prévoyons un pH de base pour la solution. L'étape suivante consiste à trouver le  $K_b$  pour l'ion  $\text{OCl}^-$  en utilisant le  $K_a$  pour  $\text{HOCl}$  de l'annexe H :

$$K_b(\text{for OCl}^-) = K_w / K_a(\text{for HOCl}) = (1.0 \times 10^{-14}) / (4.0 \times 10^{-8}) = 2.5 \times 10^{-7}$$

En combinant cette valeur avec la concentration initiale de l'anion hypochlorite ( $[\text{OCl}^-]_i = 0,200 \text{ M}$ , en raison de la stoechiométrie), nous pouvons utiliser un tableau ICE pour trouver qu'à l'équilibre,  $[\text{OH}^-] = 2,2 \times 10^{-4} \text{ M}$  et  $\text{pH} = 10,35$ , ce qui correspond à notre prévision initiale.

### Vérifiez votre apprentissage 5.5.4 – Prévion quantitative des changements de pH

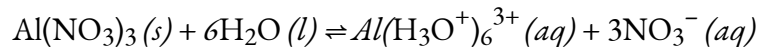
Quel est le pH d'une solution de  $\text{LiCN}$  à 0,083 M ?

#### Réponse

11.06

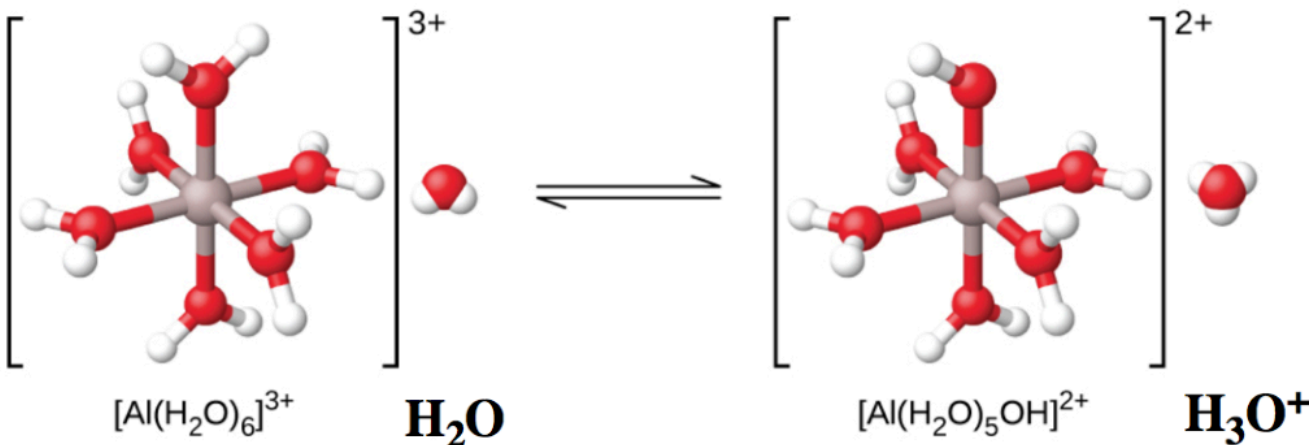
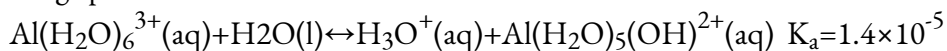
### L'ionisation des ions métalliques hydratés

Comme mentionné précédemment dans cette section, certains ions métalliques s'hydrolysent, mais par un autre mécanisme indirect (c'est-à-dire *pas de* transfert direct de protons aux molécules d'eau). Si nous mesurons le pH des solutions de divers ions métalliques, nous constaterons qu'occasionnellement, ces ions agissent comme des acides faibles lorsqu'ils sont en solution. L'ion aluminium en est un exemple. Lorsque le nitrate d'aluminium se dissout dans l'eau, l'ion aluminium réagit avec l'eau pour donner un ion aluminium hydraté,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , dissous dans l'eau en vrac. Cela signifie que l'ion aluminium a les interactions les plus fortes avec les six molécules d'eau les plus proches (ce qu'on appelle la première enveloppe de solvation), même s'il interagit également avec les autres molécules d'eau qui entourent ce groupe d'  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .



Remarque : on voit souvent la formule de cet ion écrite simplement «  $\text{Al}^{3+} (aq)$  », sans noter explicitement que six molécules d'eau sont liées à l'ion aluminium (comme dans les anciens manuels, la formule de l'ion hydronium,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , était simplifiée en  $\text{H}^+ (aq)$ ).

Les ions métalliques hydratés peuvent se comporter comme des acides de Brønsted-Lowry par un transfert indirect de protons avec l'eau. Il est clair que l'atome d'aluminium lui-même ne peut pas donner de proton – ce qui changerait l'identité du noyau, le transformant en magnésium ! Par conséquent, pour agir comme un acide de Brønsted-Lowry, une des molécules d'eau liées agit comme donneur de protons à une autre molécule d'eau externe, devenant un groupe  $\text{OH}^-$  et générant un équivalent de  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le processus. Ceci est illustré dans la figure 5.5.3 ci-dessous – notez que la charge de l'ion complexe est passée de +3 à +2, en raison de la perte d'une charge positive.



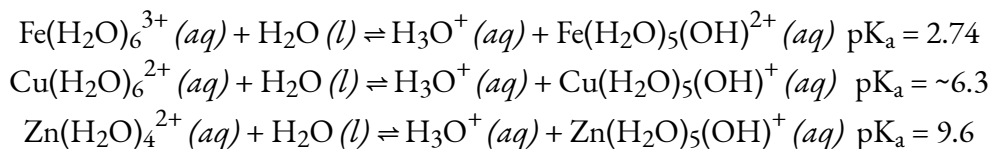
**Figure 5.5.3.** Lorsqu'un ion d'aluminium réagit avec l'eau, l'ion d'aluminium hydraté devient un acide faible. Notez que le ligand  $\text{H}_2\text{O}$  supérieur se transforme en un  $\text{OH}^-$ . De plus, la charge globale du complexe a diminué.

Quels autres cations métalliques sont donc capables de présenter un comportement acide similaire ? Il est difficile de savoir avec certitude si un cation métallique est acide ou non sans disposer de preuves expérimentales. Cependant, en général, une bonne règle empirique est que les cations métalliques ayant une **forte densité de charge** ont tendance à être significativement acides. Comme son nom l'indique, la densité de charge d'un ion est le rapport entre la charge de l'ion et le volume de l'ion, équation 5.5.1 :

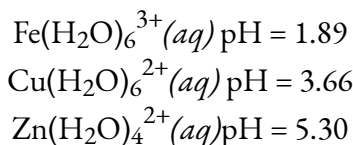
**Équation 5.5.1.** Densité de charge = Charge de l'ion / Volume de l'ion



Les cations métalliques ayant des charges élevées (par exemple  $\geq +2$ ) et de petits rayons ioniques auront globalement des densités de charge élevées, et présenteront donc souvent un caractère acide. Voici d'autres exemples d'ions métalliques hydratés acides :



Pour illustrer davantage l'acidité de ces ions métalliques hydratés, voici la valeur du pH d'une solution de 0,10 M de chacun d'entre eux :



**Note aux étudiants CHM1711 :**

Prévoir les propriétés acido-basiques d'un sel contenant un cation métallique peut être quelque peu délicat. Nous pouvons déterminer la charge du cation métallique très facilement, simplement à partir de la formule du composé. Cependant, son hydrolyse ou non dépend de la *densité de la charge*, et cela dépend aussi de la connaissance de la taille de l'ion, qui n'est pas toujours évidente. En général, les cations métalliques du groupe 1 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , *etc.*) ont des charges trop faibles pour s'hydrolyser par le mécanisme décrit ci-dessus. Parmi les cations métalliques du groupe 2, seul  $\text{Be}^{2+}$  est acide en raison de sa très petite taille. Les métaux de transition ayant plusieurs états d'oxydation ont tendance à être plus acides lorsqu'ils sont dans l'état d'oxydation le plus élevé ; par exemple, l'ion  $\text{Co}^{2+}$  est acide, alors que l'ion  $\text{Co}^+$  ne l'est pas.

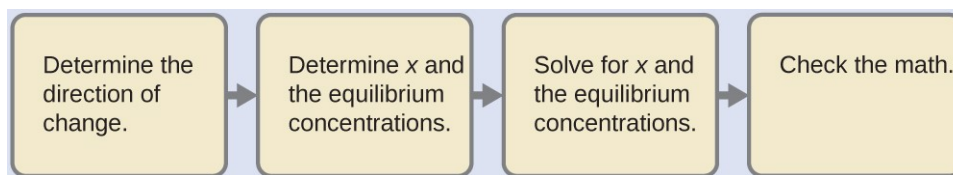
Demandez donc à votre professeur si vous allez résoudre des problèmes impliquant des ions métalliques acides, et si nécessaire, un tableau des valeurs  $K_a$  pertinentes vous sera fourni.

**Exemple 5.5.5 – Hydrolyse de  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$**

Calculer le pH d'une solution de chlorure d'aluminium de 0,10 M, qui se dissout complètement pour donner l'ion aluminium hydraté  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  en solution.

**Solution**

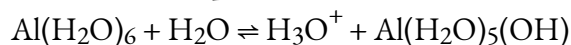
Malgré l'aspect inhabituel de l'acide, il s'agit d'un problème typique d'ionisation de l'acide.



*Déterminer la direction du changement.* L'équation pour la réaction et  $K_a$  sont :  
 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}(\text{aq}) \quad K_a = 1.4 \times 10^{-5}$

La réaction se déplace vers la droite pour atteindre l'équilibre.

*Déterminer les concentrations  $x$  et d'équilibre.* Utilisez le tableau :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0.10		~0	0
<b>Changement (M)</b>	- x		x	x
<b>Concentration à l'équilibre (M)</b>	0.10 - x		x	x

*Résoudre  $x$  et les concentrations d'équilibre.* Substituer les expressions des concentrations d'équilibre dans l'équation des rendements des constantes d'ionisation :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq})]} = \frac{x^2}{(0.10-x)} = 1.4 \times 10^{-5}$$

La résolution de cette équation donne :

$$x = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

C'est ce que nous trouvons :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0 + x = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.92 \text{ (une solution acide)}$$

*Vérifiez le travail.* Les contrôles arithmétiques ; lorsque  $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$  est substitué à  $x$ , le résultat =  $K_a$ .

### Vérifiez votre apprentissage 5.5.5 – Hydrolyse de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Qu'est-ce que  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}]$  dans une solution de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  à 0,15 M qui contient également suffisamment de l'acide fort  $\text{HNO}_3$  pour porter  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  à 0,10 M ?

#### Réponse

$$2.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

#### Questions

#### ★ Questions

- Déterminez si les solutions aqueuses des sels suivants sont acides, basiques ou neutres :

- (a)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- (b)  $\text{RbI}$
- (c)  $\text{KHCO}_2$
- (d)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$

2. Déterminez si les solutions aqueuses des sels suivants sont acides, basiques ou neutres :

- (a)  $\text{FeCl}_3$
- (b)  $\text{K}_2\text{CO}_3$
- (c)  $\text{NH}_4\text{Br}$
- (d)  $\text{KClO}_4$

### ★★ Questions

3. La novocaïne,  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ , est le sel de la base procaïne et de l'acide chlorhydrique. La constante d'ionisation de la procaïne est de  $7 \times 10^{-6}$ . Une solution de novocaïne est-elle acide ou basique ? Que sont  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  et le pH d'une solution de novocaïne à 2,0 % en masse, en supposant que la densité de la solution est de 1,0 g/ml.

### Réponses

1. (a) acide, (b) neutre, (c) basique, (d) acide
2. (a) acide ; (b) basique ; (c) acide ; (d) neutre
3. Acide,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 3.1 \times 10^{-10} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 4.50$

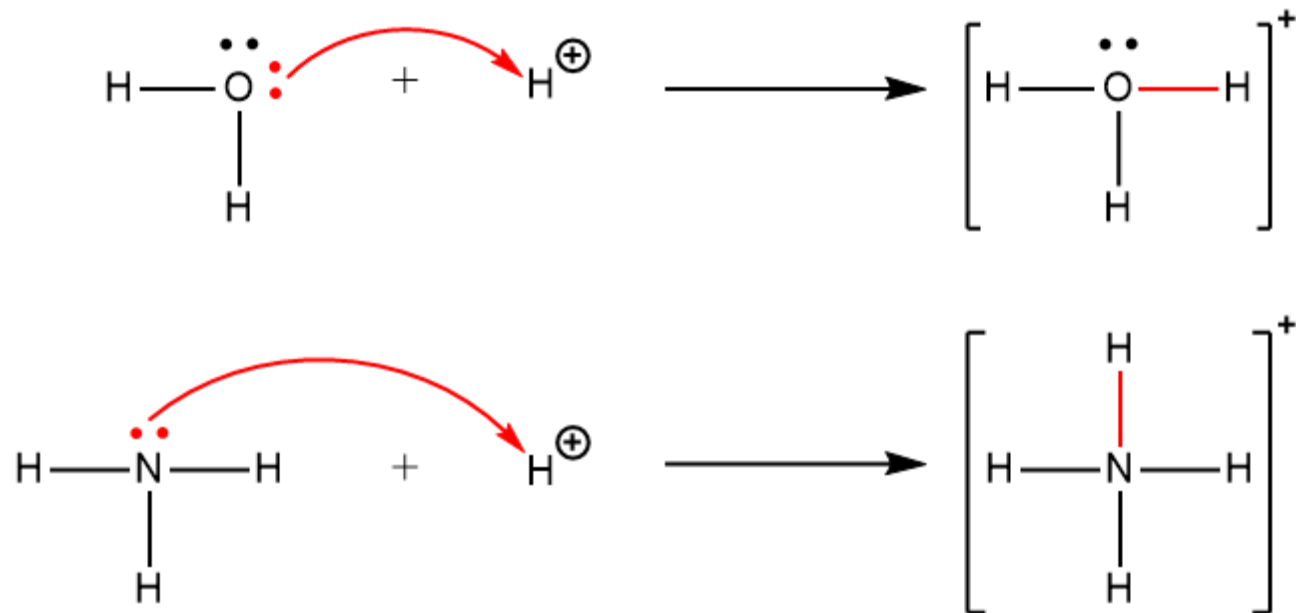
## 5.6 – ACIDES ET BASES DE LEWIS

---

*Remarque : la théorie de Brønsted-Lowry est suffisamment précise pour couvrir les concepts acide-base introduits dans le CHM1711. Cependant, dans le contexte de la chimie organique, la théorie de Lewis du comportement acido-basique est beaucoup plus appropriée, et sera donc examinée plus en détail dans le document CHM 1721. La description de la théorie est incluse ici pour être complétée, en tant que matériel supplémentaire.*

En 1923, G. N. Lewis a proposé une définition généralisée du comportement acido-basique dans laquelle les acides et les bases sont identifiés par leur capacité à accepter ou à donner une paire d'électrons et à former une liaison covalente coordonnée.

Une **liaison covalente coordonnée** (ou **liaison dative**) se produit lorsque l'un des atomes de la liaison fournit les deux électrons de liaison. Par exemple, une liaison covalente coordonnée se produit lorsqu'une molécule d'eau se combine avec un proton pour former un ion hydronium. Une liaison covalente coordonnée se produit également lorsqu'une molécule d'ammoniac se combine avec un proton pour former un ion ammonium. Ces deux équations sont illustrées ici, les liaisons covalentes coordonnées étant constituées de deux électrons chacune indiquées en rouge.



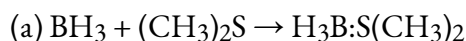
Les réactions impliquant la formation de liaisons covalentes coordonnées sont classées comme des réactions **chimiques acide-base de Lewis**.

Un **acide de Lewis** est toute espèce (molécule ou ion) qui peut accepter une paire d'électrons, et une **base de Lewis** est toute espèce (molécule ou ion) qui peut donner une paire d'électrons.

Une réaction de Lewis acide-base se produit lorsqu'une base donne une paire d'électrons à un acide. Dans de nombreuses réactions acide-base de Lewis, un **adduit acide-base de Lewis**, un composé qui contient une liaison covalente coordonnée entre l'acide de Lewis et la base de Lewis, est formé.

### Exemple 5.6.1 – Identification des acides et bases de Lewis

Identifier l'acide et la base dans chaque réaction de Lewis acide-base.



#### Solution

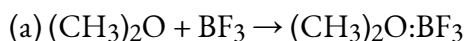
(a) Dans  $\text{BH}_3$ , le bore ne possède que six électrons de valence. Il est donc déficient en électrons et peut accepter une seule paire. Comme l'oxygène, l'atome de soufre dans  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  a deux paires isolées. Ainsi,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  donne une paire d'électrons sur le soufre à l'atome de bore de  $\text{BH}_3$ . La base de Lewis est  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , et l'acide de Lewis est  $\text{BH}_3$ .

(b) L'oxygène du  $\text{CaO}$  est un donneur de paires d'électrons, le  $\text{CaO}$  est donc la base de Lewis. Le carbone accepte une paire d'électrons, donc le  $\text{CO}_2$  est l'acide de Lewis.

(c) L'ion chlorure contient quatre paires isolées. Dans cette réaction, chaque ion chlorure donne une paire isolée à  $\text{BeCl}_2$ , qui ne possède que quatre électrons autour de Be. Ainsi, les ions chlorure sont des bases de Lewis, et  $\text{BeCl}_2$  est l'acide de Lewis.

### Vérifiez votre apprentissage 5.6.1 – Identification des acides et bases de Lewis

Identifier l'acide et la base dans chaque réaction de Lewis acide-base.



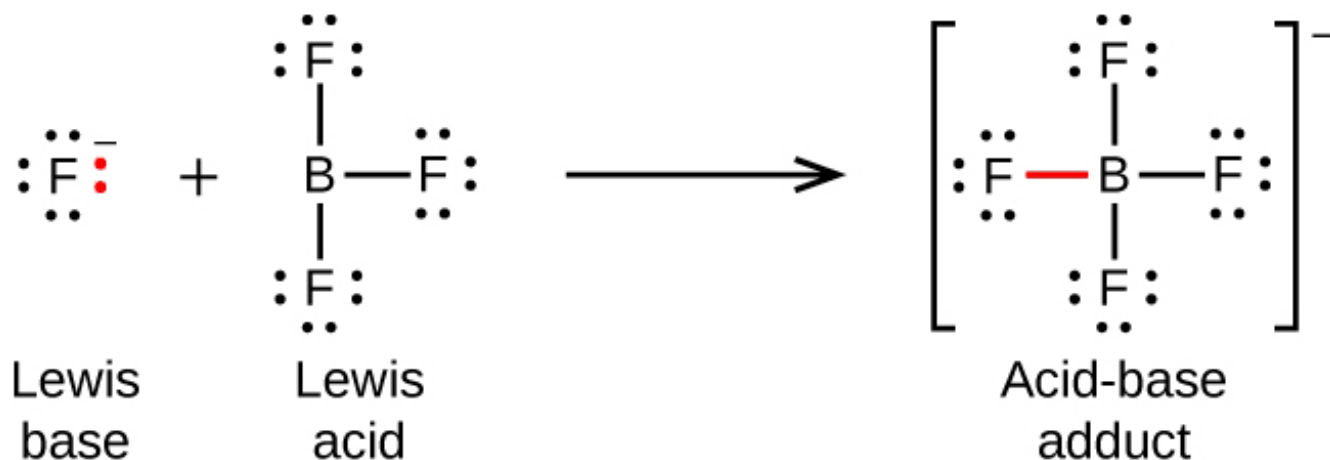
#### Réponse

(a) Base de Lewis :  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  ; acide de Lewis :  $\text{BF}_3$  ; (b) Base de Lewis :  $\text{H}_2\text{O}$  ; Acide de Lewis :  $\text{SO}_3$

Les équations suivantes illustrent l'application générale du concept de Lewis et des structures de Lewis. Les structures de Lewis sont couvertes en détail dans la section sur les liaisons moléculaires, section 9.1, mais pour l'instant, tout ce que vous devez savoir, c'est que les atomes sont indiqués par leur symbole élémentaire, les lignes les reliant au sein des molécules représentant des liaisons covalentes. Les points entourant les symboles élémentaires représentent des paires d'électrons isolés. Pour vous aider à comprendre, nous allons afficher visuellement les liaisons covalentes et les électrons qui les forment en rouge.

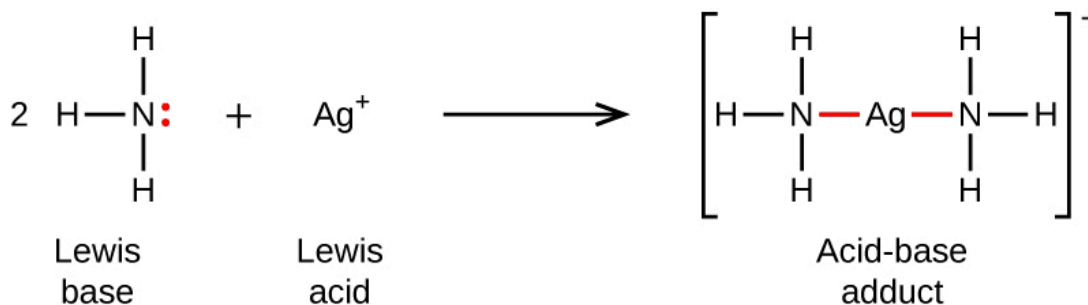
L'atome de bore dans le trifluorure de bore,  $\text{BF}_3$ , ne possède que six électrons dans sa couche de valence.

Comme l'atome de bore a un octet incomplet, il peut se comporter comme un accepteur de paires d'électrons. Par conséquent, le  $\text{BF}_3$  est un très bon acide de Lewis et réagit avec de nombreuses bases de Lewis ; un ion fluorure est la base de Lewis dans cette réaction, donnant une de ses paires isolées :

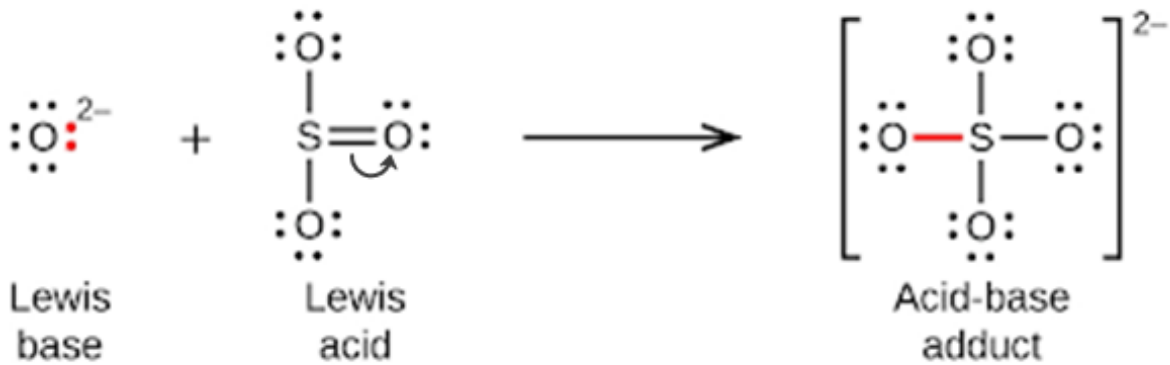


Notez la charge négative sur l'adduct – puisque la somme des charges du côté gauche de l'équation est -1, la somme des charges du côté droit doit également être -1.

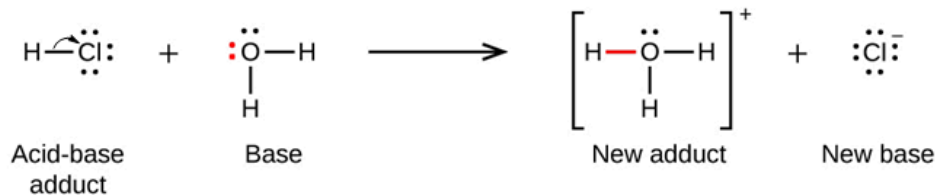
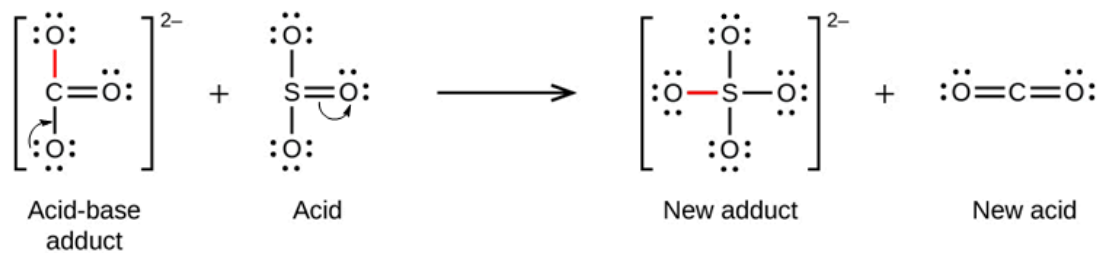
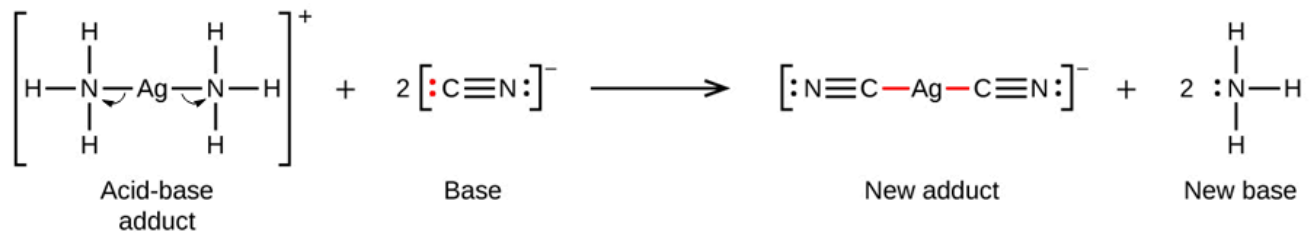
Dans la réaction suivante, chacune des deux molécules d'ammoniac, les bases de Lewis, donne une paire d'électrons à un ion d'argent chargé positivement, l'acide de Lewis. Notez une fois de plus que la somme des charges du côté gauche est de +1, donc l'adduit acide-base du côté droit doit porter une charge de +1 :



Les oxydes non métalliques agissent comme des acides de Lewis et réagissent avec des ions d'oxyde, les bases de Lewis, pour former des oxyanions :



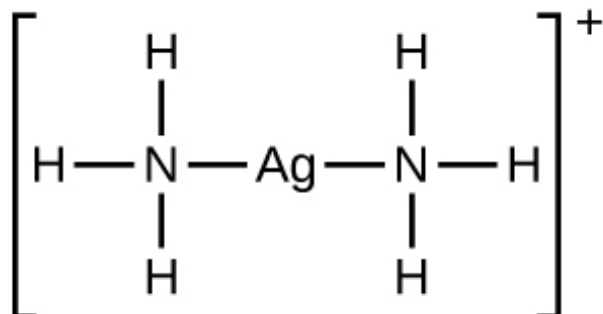
De nombreuses réactions acide-base de Lewis sont des réactions de déplacement dans lesquelles une base de Lewis déplace une autre base de Lewis d'un produit d'addition acide-base, ou dans lesquelles un acide de Lewis déplace un autre acide de Lewis :



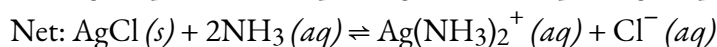
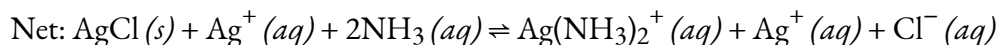
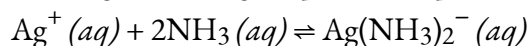
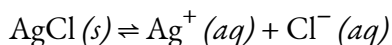
La dernière réaction de déplacement montre comment la réaction d'un acide de Brønsted-Lowry avec une base s'inscrit dans le concept de Lewis. Un acide de Brønsted-Lowry tel que le HCl est un produit d'addition acide-base selon le concept de Lewis, et le transfert de protons se produit parce qu'un produit d'addition acide-base plus stable est formé. Ainsi, bien que les définitions des acides et des bases dans les deux théories soient très différentes, les théories se chevauchent considérablement.

De nombreux solides ioniques légèrement solubles se dissolvent lorsque la concentration de l'ion métallique en solution est diminuée par la formation d'ions complexes (polyatomiques) dans une réaction

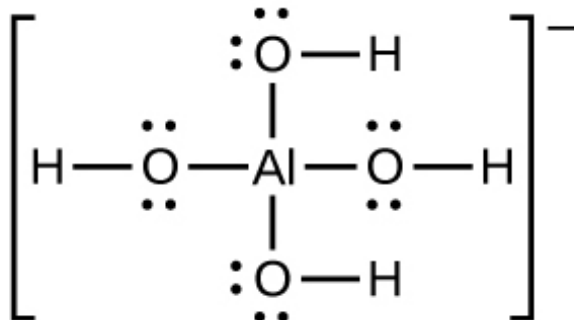
de Lewis acide-base. Par exemple, le chlorure d'argent se dissout dans une solution d'ammoniac parce que l'ion argent réagit avec l'ammoniac pour former l'ion complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . La structure de Lewis de l'ion  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  est la suivante



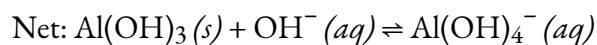
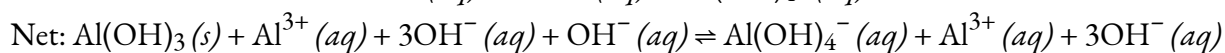
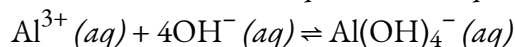
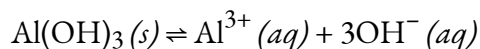
Les équations pour la dissolution de l'AgCl dans une solution de  $\text{NH}_3$  sont les suivantes :



L'hydroxyde d'aluminium se dissout dans une solution d'hydroxyde de sodium ou d'une autre base forte en raison de la formation de l'ion complexe  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . La structure de Lewis de l'ion  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  est la suivante

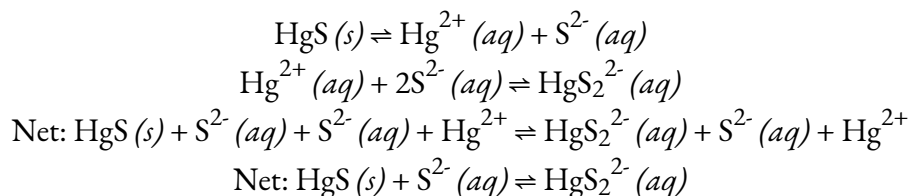


Les équations pour la dissolution sont :



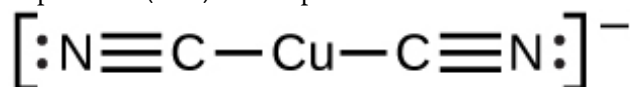
Le sulfure de mercure(II) se dissout dans une solution de sulfure de sodium parce que le  $\text{HgS}$  réagit avec l'ion  $\text{S}^{2-}$  :



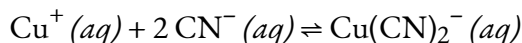


Un ion complexe est constitué d'un atome central, généralement un cation de métal de transition, entouré d'ions ou de molécules appelés **ligands**. Ces ligands peuvent être des molécules neutres comme H<sub>2</sub>O ou NH<sub>3</sub>, ou des ions comme CN<sup>-</sup> ou OH<sup>-</sup>. Habituellement, les ligands agissent comme des bases de Lewis, en donnant une paire d'électrons à l'atome central. Les ligands forment des liaisons avec l'atome ou l'ion central, créant ainsi un nouvel ion dont la charge est égale à la somme des charges des ligands et de l'atome ou de l'ion central. Cet arrangement plus complexe est la raison pour laquelle l'ion résultant est appelé un *ion complexe*. L'ion complexe formé lors de ces réactions ne peut être prédit ; il doit être déterminé expérimentalement. Les types de liaisons formées dans les ions complexes sont des liaisons covalentes coordonnées, car les électrons des ligands sont partagés avec l'atome central. C'est pourquoi les ions complexes sont parfois appelés *complexes de coordination*.

La constante d'équilibre pour la réaction des composants d'un ion complexe pour former l'ion complexe en solution est appelée constante de **formation** (**K<sub>f</sub>**) (parfois appelée constante de stabilité). Par exemple, l'ion complexe Cu(CN)<sub>2</sub><sup>2-</sup> est représenté ici :



Elle se forme par la réaction :



A l'équilibre :

$$K_f = [\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}] / ([\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^2)$$

L'inverse de la constante de formation est la **constante de dissociation** (**K<sub>d</sub>**), la constante d'équilibre pour la *décomposition* d'un ion complexe en ses composants en solution. L'annexe J et le tableau ci-dessous présentent une série de constantes de formation. En général, plus la constante de formation est grande, plus le complexe est stable.

---

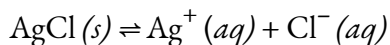
**Ions complexes  
communs par  
diminution des  
constantes de  
formation**

---

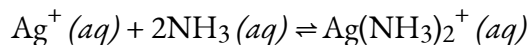
Substance	$K_f$ à 25°C
AlF <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	7 × 10 <sup>19</sup>
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.7 × 10 <sup>7</sup>
Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3 × 10 <sup>18</sup>

---

Comme exemple de dissolution par formation d'ions complexes, considérons ce qui se passe lorsque nous ajoutons de l'ammoniac aqueux à un mélange de chlorure d'argent et d'eau. Le chlorure d'argent se dissout légèrement dans l'eau, ce qui donne une petite concentration de Ag<sup>+</sup> ([Ag<sup>+</sup>] = 1,3 × 10<sup>-5</sup> M) :



Cependant, si NH<sub>3</sub> est présent dans l'eau, l'ion complexe, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, peut se former selon l'équation :



avec

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(aq)]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.7 \times 10^7$$

La grande taille de cette constante de formation indique que la plupart des ions argent libres produits par la dissolution de AgCl se combinent avec NH<sub>3</sub> pour former Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>. En conséquence, la concentration des ions argent, [Ag<sup>+</sup>], est réduite, et le quotient de réaction pour la dissolution du chlorure d'argent, [Ag<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], tombe en dessous du produit de solubilité de AgCl :

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_{sp}$$

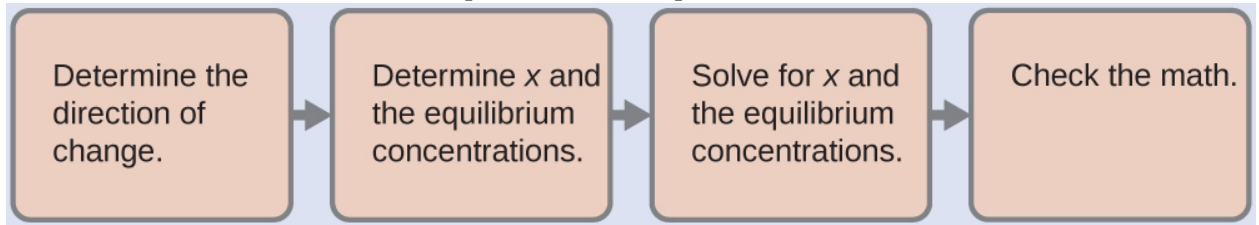
Plus de chlorure d'argent se dissout alors. Si la concentration d'ammoniac est suffisamment élevée, tout le chlorure d'argent se dissout.

**Exemple 5.6.2 – Dissociation d'un ion complexe**

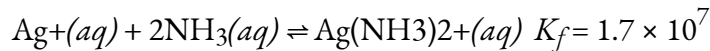
Calculer la concentration de l'ion argent dans une solution qui est initialement de 0,10 M Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

**Solution**

Nous utilisons la voie habituelle pour résoudre ce problème :

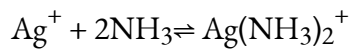


1. Déterminer la direction du changement. L'ion complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  est en équilibre avec ses composants, tel que représenté par l'équation :



Nous écrivons l'équilibre comme une réaction de formation car l'annexe J énumère les constantes de formation pour les ions complexes. Au départ, seul l'ion complexe est présent ( $[\text{Ag}^+] = 0$  et  $[\text{NH}_3] = 0$ ),  $Q > K_f$ , et donc la réaction se déplace vers la gauche (vers les réactifs) pour atteindre l'équilibre.

2. Déterminer  $x$  et les concentrations d'équilibre. On laisse le changement de concentration de  $\text{Ag}^+$  être  $x$ . La dissociation de 1 mole de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  donne 1 mole de  $\text{Ag}^+$  et 2 moles de  $\text{NH}_3$ , donc le changement de  $[\text{NH}_3]$  est  $2x$  et celui de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  est  $-x$ . En résumé :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0	0	0.10
<b>Changement (M)</b>	+x	+2x	-x
<b>Concentration à l'équilibre (M)</b>	0 + x	0 + 2x	0.10 - x

3. Rechercher  $x$  et les concentrations d'équilibre. A l'équilibre :

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$1.7 \times 10^7 = \frac{(0.10 - x)}{(x)(2x)^2}$$

Comme le  $K_f$  est très grand, nous savons qu'il s'agit d'une réaction fortement favorisée par le produit, et donc qu'une très petite partie du complexe se dissociera en ions séparés. Par conséquent, supposons que les changements de concentrations nécessaires pour atteindre l'équilibre sont faibles. Ainsi,  $0.10 - x$  est approximé comme  $0.10$  pour simplifier nos calculs :

$$1.7 \times 10^7 = (0.10 - x) / ((x)(2x)^2)$$

$$x^3 = 0.104(1.7 \times 10^7) = 1.5 \times 10^{-9}$$

$$x^3 * \text{sqrt}(1.5 \times 10^{-9}) = 1.1 \times 10^{-3}$$

En vérifiant l'hypothèse que nous avons faite, nous constatons que seulement 1,1% de l' $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  se dissocie en  $\text{Ag}^+$  et  $\text{NH}_3$ , et donc l'hypothèse que  $x$  est petit est justifiée.

Maintenant, nous déterminons les concentrations d'équilibre :

$$[\text{Ag}^+] = 0 + x = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 0 + 2x = 2.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.10 - x = 0.10 - 0.0011 = 0.099$$

La concentration d'ions argent libres dans la solution est de 0,0011 M.

4. *Vérifiez le travail.* La valeur de  $Q$  calculée à l'aide des concentrations d'équilibre est égale à  $K_f$  dans les limites de l'erreur associée aux chiffres significatifs du calcul.

### Vérifiez votre apprentissage 5.6.2 – Dissociation d'un ion complexe

Calculez la concentration en ions argent  $[\text{Ag}^+]$  d'une solution préparée en dissolvant 1,00 g de  $\text{AgNO}_3$  et 10,0 g de  $\text{KCN}$  dans suffisamment d'eau pour obtenir 1,00 L de solution. (Conseil : Puisque  $Q < K_f$ , supposez que la réaction se termine puis calculez la concentration en  $[\text{Ag}^+]$  produite par la dissociation du complexe).

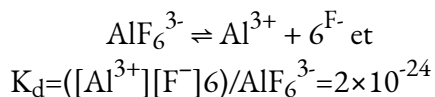
#### Réponse

$$2.5 \times 10^{-22} \text{ M}$$

#### Questions

#### ★ Questions

1. Dans quelles circonstances, le cas échéant, un échantillon d' $\text{AgCl}$  solide se dissout complètement dans l'eau pure ?
2. Expliquez pourquoi l'ajout de  $\text{NH}_3$  ou de  $\text{HNO}_3$  à une solution saturée de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en contact avec le solide  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  augmente la solubilité du solide.
3. Calculer la concentration en ions cadmium ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $[\text{Cd}^{2+}]$ , dans une solution préparée en mélangeant 0,100 L de 0,0100 M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  avec 1,150 L de 0,100 M  $\text{NH}_3(aq)$ .
4. Expliquez pourquoi l'ajout de  $\text{NH}_3$  ou de  $\text{HNO}_3$  à une solution saturée de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en contact avec le  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  solide augmente la solubilité du solide.
5. Parfois, les équilibres des ions complexes sont décrits en termes de constantes de dissociation,  $K_d$ . Pour l'ion complexe  $\text{AlF}_6^{3-}$  la réaction de dissociation est :

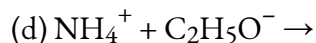
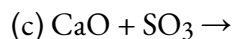
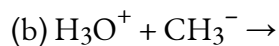


Calculer la valeur de la constante de formation,  $K_f$ , pour  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

6. En utilisant la constante de dissociation,  $K_d = 7,8 \times 10^{-18}$ , calculer les concentrations d'équilibre ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{CN}^-$  dans une solution de  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  à 0,250 M.
7. En utilisant la constante de dissociation,  $K_d = 2,2 \times 10^{-34}$ , calculer les concentrations d'équilibre ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de  $\text{Co}^{3+}$  et de  $\text{NH}_3$  dans une solution de  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  à 0,500 M.
8. Calculer la masse d'ion cyanure de potassium (en grammes) qui doit être ajoutée à 100 ml de solution pour dissoudre  $2,0 \times 10^{-2}$  mol de cyanure d'argent,  $\text{AgCN}$ .

### ★★ Questions

9. Un rouleau de film photographique noir et blanc de 35 mm contient environ 0,27 g d' $\text{AgBr}$  non exposé avant le développement. Quelle masse (en grammes) de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (thiosulfate de sodium pentahydraté ou hypo) dans 1,0 L de révélateur est nécessaire pour dissoudre l' $\text{AgBr}$  sous forme d' $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  ( $K_f = 4,7 \times 10^{13}$ ) ?
10. Nous avons vu une définition introductive d'un acide : Un acide est un composé qui réagit avec l'eau et augmente la quantité d'ions hydronium présents. Dans le chapitre sur les acides et les bases, nous avons vu deux autres définitions des acides : un composé qui donne un proton (un ion hydrogène,  $\text{H}^+$ ) à un autre composé est appelé un acide de Brønsted-Lowry, et un acide de Lewis est toute espèce qui peut accepter une paire d'électrons. Expliquez pourquoi la définition d'introduction est une définition macroscopique, alors que la définition de Brønsted-Lowry et la définition de Lewis sont des définitions microscopiques.
11. Ecrivez les structures de Lewis des réactifs et le produit de chacune des équations suivantes, et identifiez l'acide de Lewis et la base de Lewis dans chacune d'elles :
  - (a)  $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$
  - (b)  $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^-$
  - (c)  $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$
  - (d)  $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AlCl}_4^-$  – (utiliser les obligations simples Al – Cl)
  - (e)  $\text{O}^{2-} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
12. Ecrivez les structures de Lewis des réactifs et le produit de chacune des équations suivantes, et identifiez l'acide de Lewis et la base de Lewis dans chacune d'elles :
  - (a)  $\text{CS}_2 + \text{SH}^- \rightarrow \text{HCS}_3^-$
  - (b)  $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$
  - (c)  $\text{I}^- + \text{SnI}_2 \rightarrow \text{SnI}_3^-$
  - (d)  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$
  - (e)  $\text{F}^- + \text{SO}_3 \rightarrow \text{SFO}_3^-$
13. En utilisant les structures de Lewis, écrivez des équations équilibrées pour les réactions suivantes :
  - (a)  $\text{HCl}(g) + \text{PH}_3(g) \rightarrow$



14. Dans un titrage de l'ion cyanure, 28,72 ml de 0,0100 M  $\text{AgNO}_3$  sont ajoutés avant le début de la précipitation. [La réaction de  $\text{Ag}^+$  avec  $\text{CN}^-$  s'achève, produisant le complexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ]. La précipitation de  $\text{AgCN}$  solide a lieu lorsque l'excès de  $\text{Ag}^+$  est ajouté à la solution, au-delà de la quantité nécessaire pour compléter la formation de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Combien de grammes (masse) de  $\text{NaCN}$  se trouvaient dans l'échantillon initial ?

15. En solution aqueuse diluée, le HF agit comme un acide faible. Cependant, l'HF liquide pur (point d'ébullition = 19,5 °C) est un acide fort. Dans l'HF liquide, le  $\text{HNO}_3$  agit comme une base et accepte les protons. L'acidité de l'HF liquide peut être augmentée en ajoutant un des nombreux fluorures inorganiques qui sont des acides de Lewis et acceptent l'ion  $\text{F}^-$  (par exemple,  $\text{BF}_3$  ou  $\text{SbF}_5$ ). Écrivez des équations chimiques équilibrées pour la réaction du  $\text{HNO}_3$  pur avec le HF pur et du HF pur avec le  $\text{BF}_3$ .

16. L'acide borique,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , n'est pas un acide de Brønsted-Lowry mais un acide de Lewis.

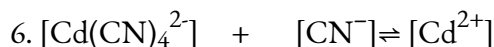
(a) Écrivez une équation pour sa réaction avec l'eau.

(b) Prévoir la forme de l'anion ainsi formé.

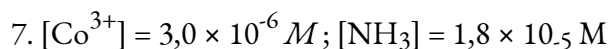
(c) Quelle est l'hybridation sur le bore qui correspond à la forme que vous avez prédite ?

## Réponses

- Lorsque la quantité de solide est si faible qu'elle ne permet pas de produire une solution saturée
- Le  $\text{CO}_3$  est une base conjuguée d'un acide faible, ce qui signifie qu'il s'hydrolyse en poussant l'équilibre vers la droite, augmentant ainsi la solubilité.
- $8 \times 10^{-5} \text{ M}$
- $\text{OH}^-$  est retiré de la solution en réagissant avec le  $\text{NH}_3$  ou le  $\text{HNO}_3$ , ce qui pousse l'équilibre vers la droite et augmente donc la solubilité.
- $5 \times 10^3$



Concentration initiale (M)	0.250	0	0
Concentration d'équilibre (M)	$0.250 - x$	$4x$	$x$

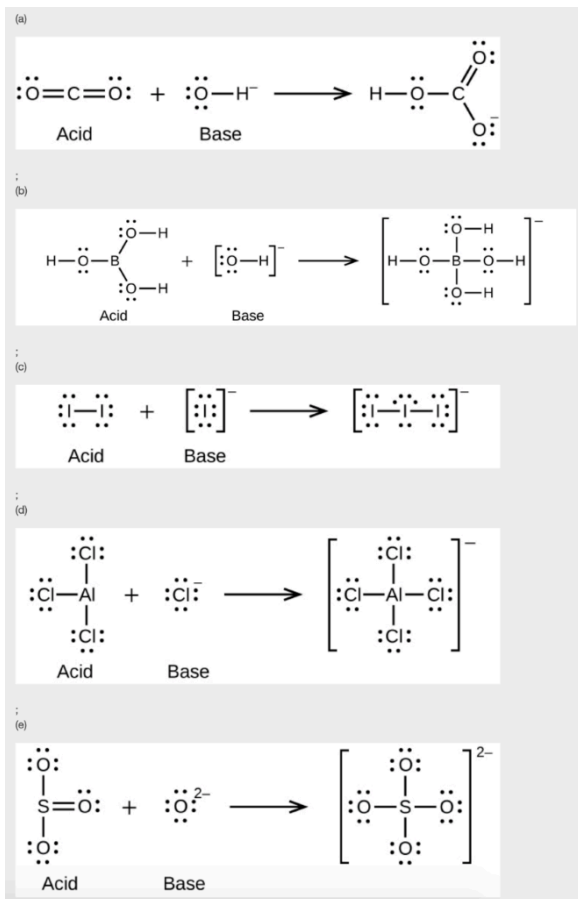


8. 1.3 g

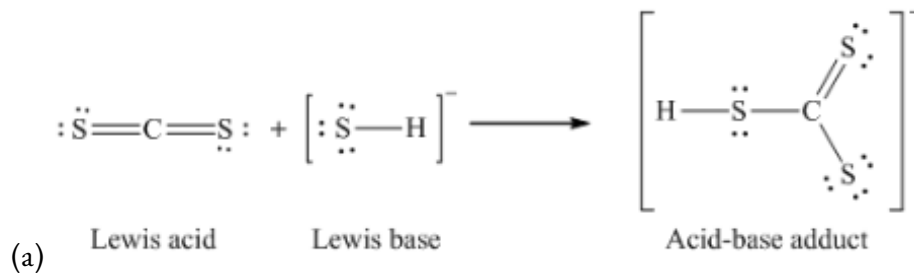
9. 0.79 g

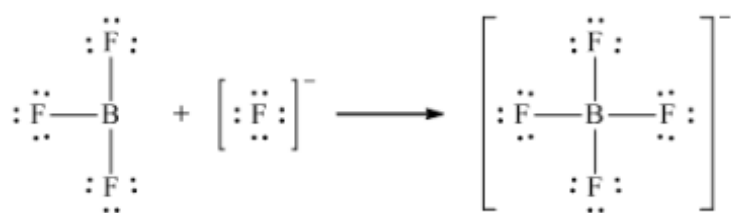
10. Comme presque tous les acides (qu'ils soient de Lewis ou de Brønsted-Lowry) augmentent la concentration d'hydronium dans la solution en réagissant avec l'eau, la définition d'introduction des acides englobe le comportement de ces composés, et constitue donc une définition macroscopique d'un acide. Comme les définitions de Lewis ou de Brønsted-Lowry expliquent les mécanismes à l'origine de l'augmentation de la concentration en ions hydronium (c'est-à-dire que les acides de Brønsted-Lowry libèrent du  $\text{H}^+$ ), elles sont considérées comme une définition microscopique.

11.



12.

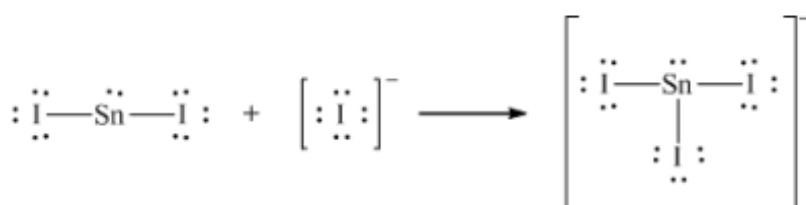




Lewis acid    Lewis base

Acid-base adduct

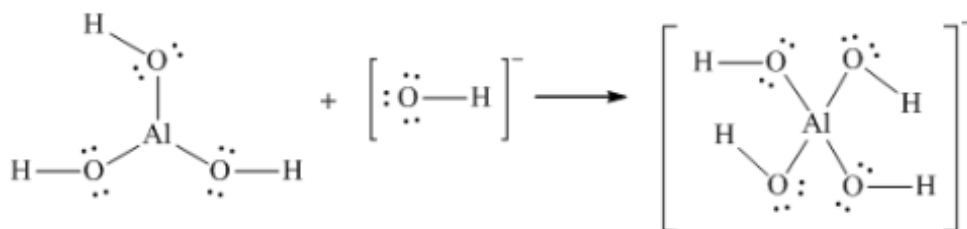
(b)



Lewis acid    Lewis base

Acid-base adduct

(c)

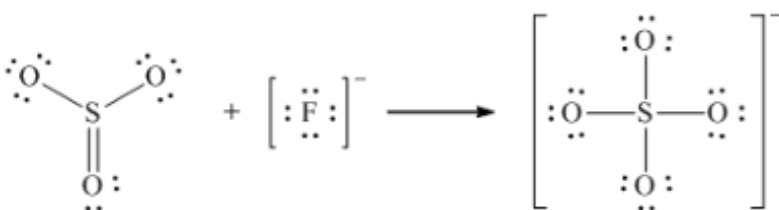


Lewis acid

Lewis base

Acid-base adduct

(d)



Lewis acid

Lewis base

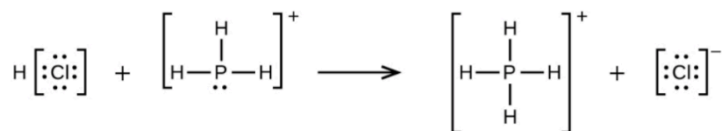
Acid-base adduct

(e)

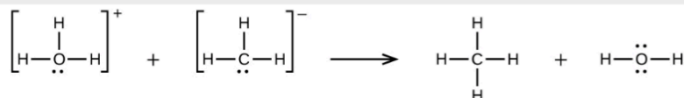
13.



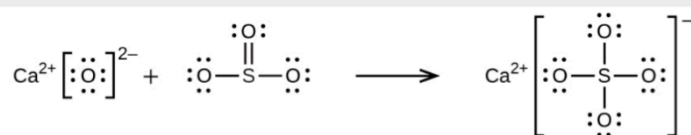
(a)



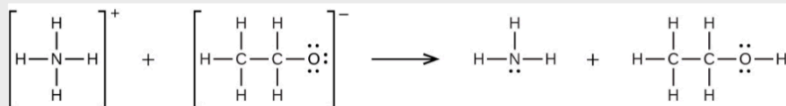
;

(b)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 

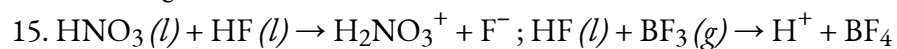
;

(c)  $\text{CaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$ 

;

(d)  $\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3$ 

14. 0.0281 g

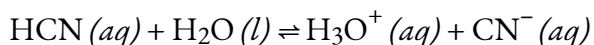
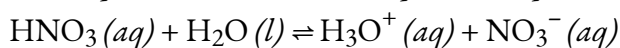
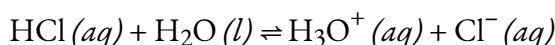


16. (a)  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{BO}_4^- + \text{H}^+$ ; (b) Les formes électronique et moléculaire sont les mêmes – toutes deux tétraédriques. (c) La structure tétraédrique est cohérente avec  $sp^3$  l'hybridation.

## 5.4 – ACIDES POLYPROTIQUES

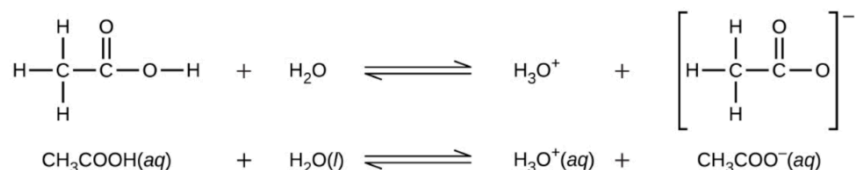
---

Nous pouvons classer les acides selon le nombre de protons par molécule qu'ils peuvent abandonner dans une réaction. Les acides tels que HCl, HNO<sub>3</sub> et HCN qui contiennent un atome d'hydrogène ionisable dans chaque molécule sont appelés **acides monoprotiques**. Leurs réactions avec l'eau sont :



Note : le  $K_a$  de HCN est de  $6,2 \times 10^{-10}$ . Cela signifie que l'acide ne s'ionise pas complètement dans l'eau et nécessite la flèche d'équilibre.

Bien qu'il contienne quatre atomes d'hydrogène, l'acide acétique, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, est également monoprotique car seul l'atome d'hydrogène du groupe fonctionnel acide carboxylique (COOH) réagit avec les bases :



De même, les bases monoprotiques sont des bases qui acceptent un seul proton.



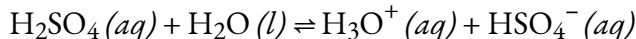
**NOTE :** Les protons ionisables (également appelés acides) sont généralement écrits au début d'une formule chimique condensée. Citons par exemple H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, qui est diprotique, et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, qui est triprotique. Parfois, certaines formules chimiques ne suivent *pas* ce schéma. Cela est généralement dû à des raisons historiques où la formule chimique a été écrite d'une certaine manière pendant plusieurs années. Par exemple, l'acide acétique peut s'écrire HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H ou CH<sub>3</sub>COOH. En cas de doute, consultez la littérature pour connaître la formule correcte.

---

### Acides diprotiques

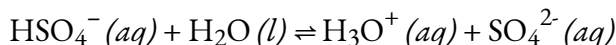
**Les acides diprotiques** contiennent deux atomes d'hydrogène ionisables par molécule ; l'ionisation de ces acides se fait en deux étapes. La première ionisation a toujours lieu dans une plus large mesure que la seconde. Par exemple, l'acide sulfurique, un acide fort, s'ionise comme suit :

Première ionisation :



Pour cette réaction,  $K_{a1} > 10^2$ , indiquant une ionisation complète à ~100% du premier proton.

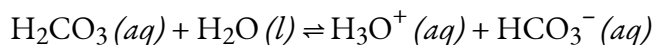
Deuxième ionisation :



Pour cette réaction,  $K_{a2} = 1,0 \times 10^{-2}$ , ce qui indique que la seconde ionisation n'est que partielle.

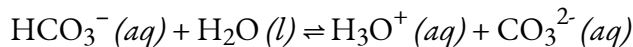
Ce processus d'**ionisation par étapes** se produit pour tous les acides polyprotiques. Lorsque nous faisons une solution d'un **acide diprotique** faible, nous obtenons une solution qui contient un mélange d'acides. L'acide carbonique,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , est un exemple d'acide diprotique faible. La première ionisation de l'acide carbonique produit des ions hydroniums et des ions bicarbonate en petites quantités.

Première ionisation :



$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4.5 \times 10^{-7}$$

Deuxième ionisation :



$$K_{\text{HCO}_3^-} = ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}])/[\text{HCO}_3^-] = 4.7 \times 10^{-11}$$

$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$

est supérieure à

$K_{\text{HCO}_3^-}$

par un facteur de  $10^4$ , de sorte que  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est le producteur dominant d'ions hydronium dans la solution. Cela signifie que *très peu* de  $\text{HCO}_3^-$  (formé par l'ionisation de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) s'ionise une *deuxième* fois pour donner plus d'ions hydronium (et d'ions carbonate), et les concentrations de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{HCO}_3^-$  sont pratiquement égales dans une solution aqueuse pure de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Confirmons-nous mathématiquement ce concept très important. Les tableaux ICE ci-dessous présentent les deux réactions d'ionisation, en commençant par une solution de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  à 10,0 M. Remarquez qu'avec la première réaction d'ionisation, nous générons une petite concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{HCO}_3^-$

(même en commençant avec 10,0 M de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ !) – ceci est à nouveau dû à la valeur relativement faible de  $K_{a1}$ . Ensuite, la deuxième réaction d'ionisation, qui a une valeur  $K_a$  encore plus faible, ne provoque pratiquement aucun changement dans la concentration de  $\text{HCO}_3^-$  et de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et génère une quantité négligeable de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

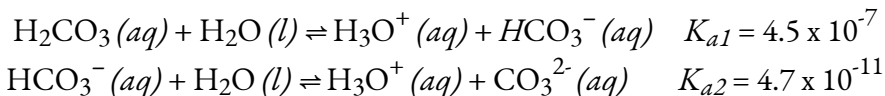
<b>1re IONISATION: <math>\text{H}_2\text{CO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(aq) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{HCO}_3^-(aq)</math></b>			
	$\text{H}_2\text{CO}_3$		
	$[\text{H}_3\text{O}^+]$		
	$[\text{HCO}_3^-]$		
Concentration initiale (M)	10.0	0.0	0.0
$x = 0,0021 \text{ M}$			
Changement (M)	10.0 – 0.0021	0.0 + 0.0021	0.0 + 0.0021
Concentration À l'équilibre (M)	9.9979	0.0021	0.0021
<b>2ÈME IONISATION: <math>\text{HCO}_3^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(aq) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)</math></b>			
	$[\text{HCO}_3^-]$		
	$[\text{H}_3\text{O}^+]$		
	$[\text{CO}_3^{2-}]$		
Concentration initiale (M)	0.0021	0.0021	0.0
$x = 4,7 \times 10^{-11} \text{ M}$			
Changement (M)	0.0021 – $4.7 \times 10^{-11}$	0.0021 + $4.7 \times 10^{-11}$	0.0 + $4.7 \times 10^{-11}$
Concentration à l'équilibre (M)	~0.0021	~0.0021	~0.0

Si la première constante d'ionisation d'un acide diprotique faible est supérieure à la seconde d'un facteur d'au moins 20, il convient de traiter la première ionisation séparément et de calculer les concentrations qui en résultent avant de calculer les concentrations des espèces résultant de l'ionisation ultérieure. Cela peut simplifier considérablement notre travail car nous pouvons déterminer la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de la base conjuguée de la première ionisation, puis déterminer la concentration de la base conjuguée de la seconde ionisation dans une solution dont les concentrations sont déterminées par la première ionisation.

#### Exemple 5.4.1 – Ionisation d'un acide diprotique

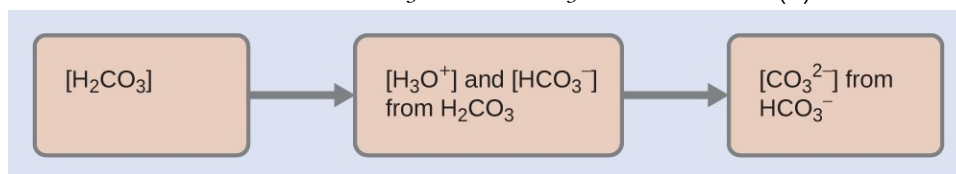
Lorsque nous achetons de l'eau gazeuse, nous achetons une solution de dioxyde de carbone

dans l'eau. La solution est acide car le  $\text{CO}_2$  réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Que sont  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ , et  $[\text{CO}_3^{2-}]$  dans une solution saturée de  $\text{CO}_2$  avec un  $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{initial}} = 0,033 \text{ M}$  ?

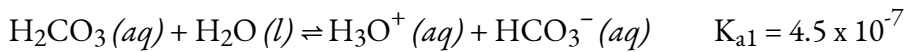


### Solution

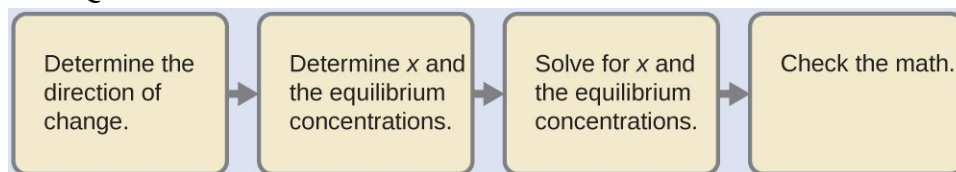
Comme l'indiquent les constantes d'ionisation, le  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est un acide beaucoup plus fort que le  $\text{HCO}_3^-$ , de sorte que le  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est le principal producteur d'ions hydronium en solution. La solution de ce problème comporte donc deux volets : (1) En suivant les quatre étapes habituelles, nous déterminons la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{HCO}_3^-$  produite par l'ionisation de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . (2) Ensuite, nous déterminons la concentration de  $\text{CO}_3^{2-}$  dans une solution avec la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  déterminée en (1). Pour résumer :



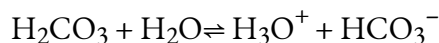
Déterminer les concentrations de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{HCO}_3^-$ .



Quant à l'ionisation de tout autre acide faible :



Un tableau abrégé des changements et des concentrations montre :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0.033		~0	0
<b>Changement (M)</b>	- x		x	x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	0.033 - x		x	x

La substitution des concentrations d'équilibre dans l'équilibre nous donne :

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x^2}{(0.033-x)} = 4.5 \times 10^{-7}$$

La résolution de l'équation précédente en faisant nos hypothèses standard donne  
 $x = 1.2 \times 10^{-4}$

Ainsi:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.033 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

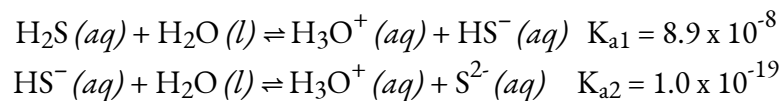
Déterminer la concentration de  $\text{CO}_3^{2-}$  dans une solution à l'équilibre avec  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{HCO}_3^-]$ , tous deux égaux à  $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

$$\begin{aligned} \text{HCO}_3^- (aq) + \text{H}_2\text{O} (l) &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ (aq) + \text{CO}_3^{2-} (aq) \\ K_{\text{HCO}_3^-} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{(1.2 \times 10^{-4})[\text{CO}_3^{2-}]}{1.2 \times 10^{-4}} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{(4.7 \times 10^{-11})(1.2 \times 10^{-4})}{1.2 \times 10^{-4}} = 4.7 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

Pour résumer : Dans la première partie de cet exemple, nous avons constaté que le  $\text{H}_2\text{CO}_3$  d'une solution à 0,033 M s'ionise légèrement et qu'à l'équilibre  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,033 \text{ M}$  ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,2 \times 10^{-4}$  ; et  $[\text{HCO}_3^-] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Dans la deuxième partie, nous avons déterminé que  $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,7 \times 10^{-11} \text{ M}$ .

### Vérifiez votre apprentissage 5.4.1 – Ionisation d'un acide diprotique

La concentration de  $\text{H}_2\text{S}$  dans une solution aqueuse saturée à température ambiante est d'environ 0,1 M. Calculez  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{HS}^-]$ , et  $[\text{S}^{2-}]$  dans la solution :



#### Réponse

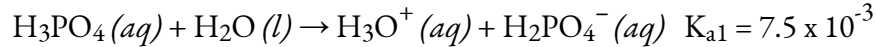
$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = 0.000094 \text{ M}; [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-19} \text{ M} \approx 0 \text{ M}$$

On note que la concentration de l'ion sulfure est la même que celle du  $K_{a2}$ . Cela est dû au fait que chaque ionisation ultérieure d'un acide polyprotique se produit à un degré moindre.

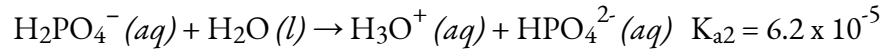
### Acides triprotiques

Un **acide triprotique** est un acide qui possède trois protons ionisables qui subissent une **ionisation progressive** : L'acide phosphorique en est un exemple typique :

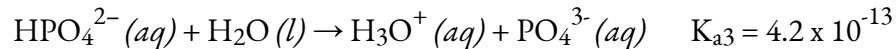
Première ionisation :



Deuxième ionisation :



Troisième ionisation :



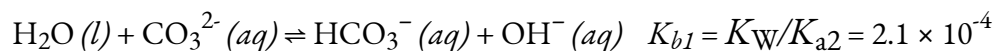
Comme pour les acides diprotiques, les différences dans les constantes d'ionisation de ces réactions nous indiquent qu'à chaque étape successive, le degré d'ionisation est significativement plus faible. C'est une caractéristique générale des acides polyprotiques et les constantes d'ionisation successives diffèrent souvent d'un facteur d'environ  $10^5$  à  $10^6$ .

Cet ensemble de trois réactions d'ionisation peut sembler rendre compliqué le calcul des concentrations d'équilibre dans une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Cependant, comme les constantes d'ionisation successives diffèrent d'un facteur de  $10^5$  à  $10^6$ , les calculs peuvent être décomposés en une série de parties similaires à celles des acides diprotiques.

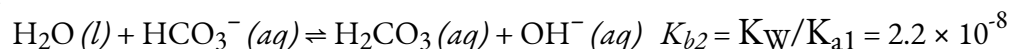
### Bases polyprotiques

Les bases polyprotiques peuvent accepter plus d'un ion hydrogène en solution. L'ion carbonate est un exemple de **base diprotique**, puisqu'il peut accepter jusqu'à deux protons. Les solutions de carbonates de métaux alcalins sont assez alcalines, en raison des réactions :

Première protonation :

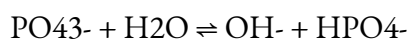


Deuxième protonation :



#### Exemple 5.4.2 – Conversion entre $K_a$ et $K_b$ – Bases des acides polyprotiques

Étant donné la réaction d'équilibre chimique suivante, laquelle des expressions suivantes décrit correctement sa constante d'équilibre,  $K$  :



(a)  $1/K_{a2}$

(b)  $K_w/K_{a3}$ (c)  $1/K_{a3}$ (d)  $K_w/K_{a2}$ **Solution**

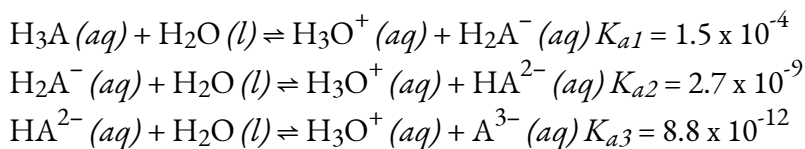
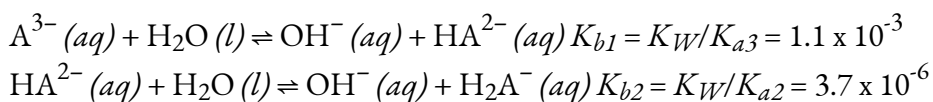
Remarquez comment dans cette réaction, la principale espèce  $\text{PO}_4^{3-}$  accepte un proton lorsqu'il réagit avec l'eau – cela signifie qu'il est la base de cette réaction et donc que  $K$  est plus spécifiquement  $K_b$ . Rappelons que, pour toute paire acide-base conjuguée, la relation entre  $K_a$  et  $K_b$  est :  $K_w = K_a \times K_b$ . Nous pouvons déjà exclure les options (a) et (c) car elles n'incluent pas  $K_w$  dans l'expression de  $K$ .

La réaction indiquée commence avec un ion phosphate (qui est non protoné) qui est converti en son acide monoprotique conjugué  $\text{HPO}_4^-$ . La  $\text{PO}_4^{3-}$  est sous sa forme la plus déprotonée (pas de protons), cette réaction est donc  $K_{b1}$  – la première réaction dans laquelle la  $\text{PO}_4^{3-}$  capte son tout premier proton. En gardant cela à l'esprit, nous pouvons dire que cette réaction correspond à  $K_{a3}$ . Comme nous travaillons avec l' $\text{HPO}_4^-$  en tant qu'acide et le  $\text{PO}_4^{3-}$  en tant que base conjuguée, cet équilibre peut être vu de deux façons : soit nous avons le  $\text{PO}_4^{3-}$  en tant que base réagissant avec l'eau pour lui faire prendre son tout *premier proton* et devenir l' $\text{HPO}_4^{3-}$  (qui est  $K_{b1}$ ), soit nous avons l' $\text{HPO}_4^{3-}$  en tant qu'acide réagissant avec l'eau pour perdre son *dernier proton* et devenir le  $\text{PO}_4^{3-}$  (qui est  $K_{a3}$ ). Nous pouvons voir que (b) et (d) ont tous deux l'expression correctement arrangée de sorte que  $K_w/K_a = K_b$ , cependant, seul (b) utilise  $K_{a3}$  pour se convertir correctement en  $K_{b1}$ .

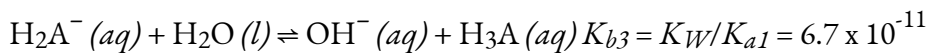
Par conséquent, la bonne réponse est (b).

**Vérifiez votre apprentissage 5.4.2 – Conversion entre  $K_a$  et  $K_b$  – Bases des acides polyprotiques**

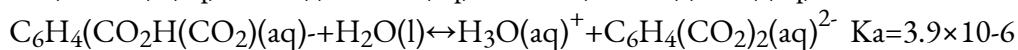
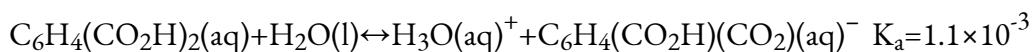
Compte tenu des informations ci-dessous, donnez les équations chimiques équilibrées et calculez les constantes d'équilibre pour les 3 réactions de protonation successives de la base hypothétique,  $\text{A}^{3-} (aq)$ .

**Répondez**



**Questions****★ Questions**

1. Laquelle des concentrations suivantes serait pratiquement égale dans un calcul des concentrations d'équilibre dans une solution de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , un acide diprotique, à 0,134 M  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ? Aucun calcul n'est nécessaire pour répondre à cette question.
2. Calculer la concentration de chaque espèce présente dans une solution de  $\text{H}_2\text{S}$  à 0,050 M.
3. Calculer la concentration de chaque espèce présente dans une solution 0,010-M d'acide phtalique,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

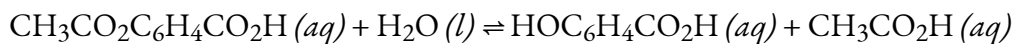
**★★ Questions**

4. L'acide salicylique,  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , et ses dérivés sont utilisés depuis longtemps comme analgésiques. L'acide salicylique est présent en petites quantités dans les feuilles, l'écorce et les racines de certains végétaux (plus particulièrement, historiquement, dans l'écorce du saule). Les extraits de ces plantes sont utilisés comme médicaments depuis des siècles. L'acide a été isolé pour la première fois en laboratoire en 1838.

(a) Les deux groupes fonctionnels de l'acide salicylique s'ionisent dans l'eau, avec  $K_a = 1,0 \times 10^{-3}$  pour le groupe  $-\text{CO}_2\text{H}$  et  $4,2 \times 10^{-13}$  pour le groupe  $-\text{OH}$ . Quel est le pH d'une solution saturée de l'acide (solubilité = 1,8 g/L).

(b) L'aspirine a été découverte grâce aux efforts déployés pour produire un dérivé de l'acide salicylique qui ne serait pas irritant pour la paroi de l'estomac. L'aspirine est l'acide acétylsalicylique,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ . Le groupe fonctionnel  $-\text{CO}_2\text{H}$  est toujours présent, mais son acidité est réduite,  $K_a = 3,0 \times 10^{-4}$ . Quel est le pH d'une solution d'aspirine à la même concentration qu'une solution saturée d'acide salicylique (voir partie a).

(c) Dans certaines conditions, l'aspirine réagit avec l'eau et forme une solution d'acide salicylique et d'acide acétique :



(i) Lequel des acides, l'acide salicylique ou l'acide acétique, produit le plus d'ions hydronium dans une telle solution ?

(ii) Quelles sont les concentrations de molécules et d'ions dans une solution produite par l'hydrolyse de 0,50 g d'aspirine dissoute dans suffisamment d'eau pour donner 75 ml de solution ?

5. L'ion  $\text{HTe}^-$  est une espèce amphiprotique ; il peut agir soit comme un acide, soit comme une base.

(a) Qu'est-ce que le  $K_a$  pour la réaction acide de la  $\text{HTe}^-$  avec l' $\text{H}_2\text{O}$  ?

- (b) Quelle est la valeur de  $K_b$  pour la réaction dans laquelle le  $\text{HTe}^-$  fonctionne comme une base dans l'eau ?
- (c) Démontrer si la seconde ionisation de  $\text{H}_2\text{Te}$  peut ou non être négligée dans le calcul de  $[\text{HTe}^-]$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{Te}$  à 0,10 M.

### Réponses

- $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{HCO}_3^-]$  sont pratiquement égaux
- $[\text{HS}] = 7.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{S}^{2-}] = 1.29 \times 10^{-13} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.0499 \text{ M}$
- $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2(\text{aq})] = 7.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO}_2)(\text{aq})^-] = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  
 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2^{2-}(\text{aq})] = 3.9 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 3.6 \times 10^{-12} \text{ M}$
- (a) pH = 2.44, (b) pH = 2.70,  
 (c) (i) acide salicylique (ii) La concentration d'aspirine et d'acide acétique est de  $2,1 \times 10^{-4} \text{ M}$
- (a)  $K_{a2} = 1.5 \times 10^{-11}$   
 (b)  $K_b = 4.3 \times 10^{-12}$   
 (c)  $([\text{Te}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})])/[\text{HTe}^-] = ((x)(0.0141+x))/(0.0141-x) \approx ((x)(0.0141))/(0.0141) = 1.5 \times 10^{-11}$   
 La résolution de  $x$  donne  $1.5 \times 10^{-11} \text{ M}$ . Par conséquent, par rapport à 0,014 M, cette valeur est négligeable ( $1.1 \times 10^{-7}\%$ ).

# CHAPITRE 6



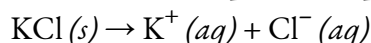
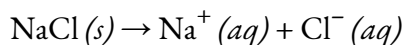
## 6.1 – EFFET DE L'ION

---

L'effet de l'ion commun est utilisé pour décrire l'effet sur un équilibre existant par l'ajout d'une deuxième substance qui contient un ion commun à l'équilibre. Si plusieurs sels sont présents dans un système, ils s'ionisent tous dans la solution. Si les sels contiennent un cation ou un anion commun, ces sels contribuent à la concentration de l'ion commun. Les contributions de tous les sels doivent être incluses dans le calcul de la concentration de l'ion commun.

### Ions communs

Lorsque NaCl et KCl, deux sels très solubles, sont dissous dans la même solution, les ions  $\text{Cl}^-$  sont *communs aux* deux sels. Dans un système contenant du NaCl et du KCl, les ions  $\text{Cl}^-$  sont des ions communs.



Comme les deux sels s'ionisent complètement en solution, nous pouvons utiliser la stœchiométrie pour exprimer les concentrations des ions dissous en solution dans l'équation suivante :

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{Cl}^-]$$

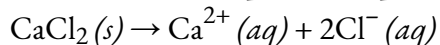
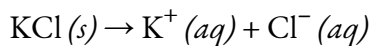
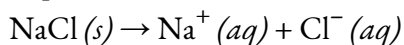
Vous pouvez reconnaître l'équivalence ci-dessus comme une application des concepts de bilan de *charge* et de *bilan de masse*.

### Exemple 6.1.1 – Concentrations d'ions communs

Que sont  $[\text{Na}^+]$ ,  $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ , et  $[\text{H}^+]$ , dans une solution contenant 0,10 M de NaCl,  $\text{CaCl}_2$  et HCl ?

#### Solution

Ces trois espèces s'ionisent complètement dans l'eau :



En utilisant la stœchiométrie, nous voyons que chaque mole de composé dissous produit une mole de cations. Par conséquent, en raison de la conservation des ions, nous avons :

$$[\text{Na}^+] = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ M}$$

Chaque composé produit des ions chlorure ; cependant, on note que le chlorure de calcium produit 2 moles d'ions  $\text{Cl}^-$  pour chaque mole de  $\text{CaCl}_2$  dissous. Par conséquent, la quantité totale d'ions chlorure en solution est de

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= 0,10 \text{ (dû au NaCl)} + 0,20 \text{ (dû au CaCl}_2\text{)} + 0,10 \text{ (dû au HCl)} \text{ M} \\ &= 0,40 \text{ M} \end{aligned}$$

### Exemple 6.1.2 – Calculs des ions communs

John a versé 10,0 ml de solutions de NaCl 0,10 M, 10,0 ml de KOH 0,10 M et 5,0 ml de HCl 0,20 M ensemble, puis il a fait en sorte que le volume total soit de 100,0 ml. Que contient [Cl<sup>-</sup>] dans la solution finale ?

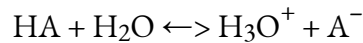
**Solution**

$$[\text{Cl}^-] = (0.1\text{M} \times 10\text{mL} + 0.2\text{M} \times 5.0\text{mL}) / 100.0\text{mL} = 0.020\text{M}$$

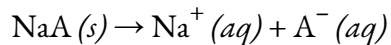
**Effet des ions communs et équilibres**

Dans les exemples ci-dessus, comme tous les composés sont ionisés à 100 %, nous pourrions utiliser la stœchiométrie simple pour trouver les concentrations de l'ion commun. Mais que se passe-t-il si nous impliquons des substances qui ne s'ionisent que *partiellement* en solution ? Quel serait l'effet d'un ion commun sur un équilibre ?

Le principe de Le Châtelier stipule que si un équilibre devient déséquilibré, la réaction se déplacera afin de rétablir l'équilibre. Considérons l'équation chimique suivante, représentant l'ionisation d'un acide faible générique :



Si nous ajoutons une deuxième substance, par exemple le sel de sodium de la base conjuguée (NaA) à cette solution, ce sel soluble augmenterait la concentration de l'ion A<sup>-</sup> en solution :



L'ion A<sup>-</sup> est l'*ion commun* aux deux équations chimiques, mais notez leurs différences : le premier est un équilibre, mais le second va jusqu'au bout. Ainsi, la présence du sel de sodium augmente la concentration de la base conjuguée. Selon le Principe de Le Chatelier, une augmentation de [A<sup>-</sup>] signifie que l'équilibre acide faible se déplacera vers les réactifs.

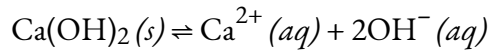
En général, on peut conclure que l'ajout d'un ion commun empêche un acide faible (ou de même, une base faible) de s'ioniser autant qu'il le ferait sans l'ion commun ajouté. L'effet de l'ion commun supprime l'ionisation d'un acide faible par l'ajout d'un ion qui est un produit de cet équilibre. *L'ajout d'un ion commun à un système à l'équilibre affecte la composition de l'équilibre, mais pas la constante d'ionisation.* L'exemple ci-dessous, impliquant la dissolution d'un sel légèrement soluble, illustre ce concept important.

**Exemple 6.1.3 – Ion commun ajouté à un système à l'équilibre**

L'hydroxyde de calcium est un sel peu soluble qui existe en équilibre en solution aqueuse avec ses ions. Une solution de Ca(OH)<sub>2</sub> à l'équilibre contient [Ca<sup>2+</sup>] = 0,0108 M, [OH<sup>-</sup>] = 0,0216 M, et un peu de sel solide. À cette solution, vous ajoutez du chlorure de calcium solide, qui s'ionise complètement en Ca<sup>2+</sup> et Cl<sup>-</sup> et permet au système de rétablir l'équilibre. Lorsque vous mesurez à nouveau les concentrations d'ions, vous constatez que la solution contient maintenant [Ca<sup>2+</sup>] = 0,0374 M et [OH<sup>-</sup>] = 0,0116 M. Calculez la constante d'équilibre pour la dissolution de l'hydroxyde de calcium avant et après l'ajout de chlorure de calcium, en arrondissant à 2 chiffres significatifs. Que pouvez-vous conclure lorsque vous comparez ces valeurs ?

**Solution**

Tout d'abord, écrivez l'équation chimique de la dissolution de l'hydroxyde de calcium à l'équilibre :



L'expression de la constante d'équilibre pour l'équilibre ci-dessus est :

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

En substituant les concentrations d'ions calcium et hydroxyde présents à l'équilibre *avant* l'ajout de chlorure de calcium, on obtient :

$$\begin{aligned} K &= (0.0108)(0.0216)^2 \\ K &= 5.0 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

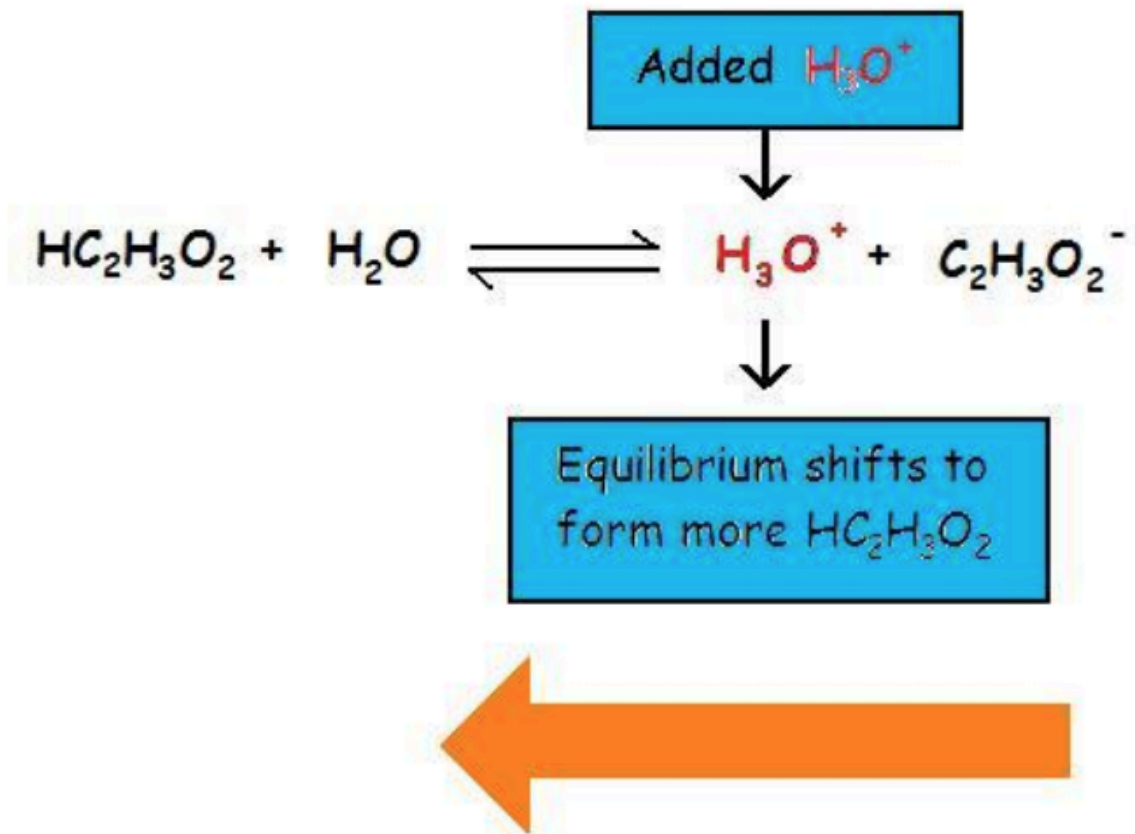
Maintenant, nous recalculons  $K$  en utilisant les concentrations *après* l'ajout du sel contenant l'ion commun :

$$\begin{aligned} K &= (0.0374)(0.0116)^2 \\ K &= 5.0 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

En comparant ces valeurs, nous pouvons conclure que, si les concentrations d'équilibre des ions changent, la valeur de la constante d'équilibre elle-même *ne change pas* avec l'ajout d'un ion commun.

Pour en revenir à notre discussion sur les acides faibles, nous savons maintenant que la présence d'un ion commun supprime l'ionisation de l'acide faible, diminuant les concentrations des ions produits, mais n'affecte pas la constante d'équilibre,  $K_a$ . Ceci est illustré ci-dessous dans la figure 6.1.1 : l'ajout d'un acide fort, tel que HCl, à une solution d'un acide faible déplace l'équilibre vers les réactifs. Le HCl s'ionise complètement, augmentant la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , qui supprime alors l'ionisation de l'acide faible présent, l'acide acétique.

When a strong acid supplies the common ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  the equilibrium shifts to form more  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .

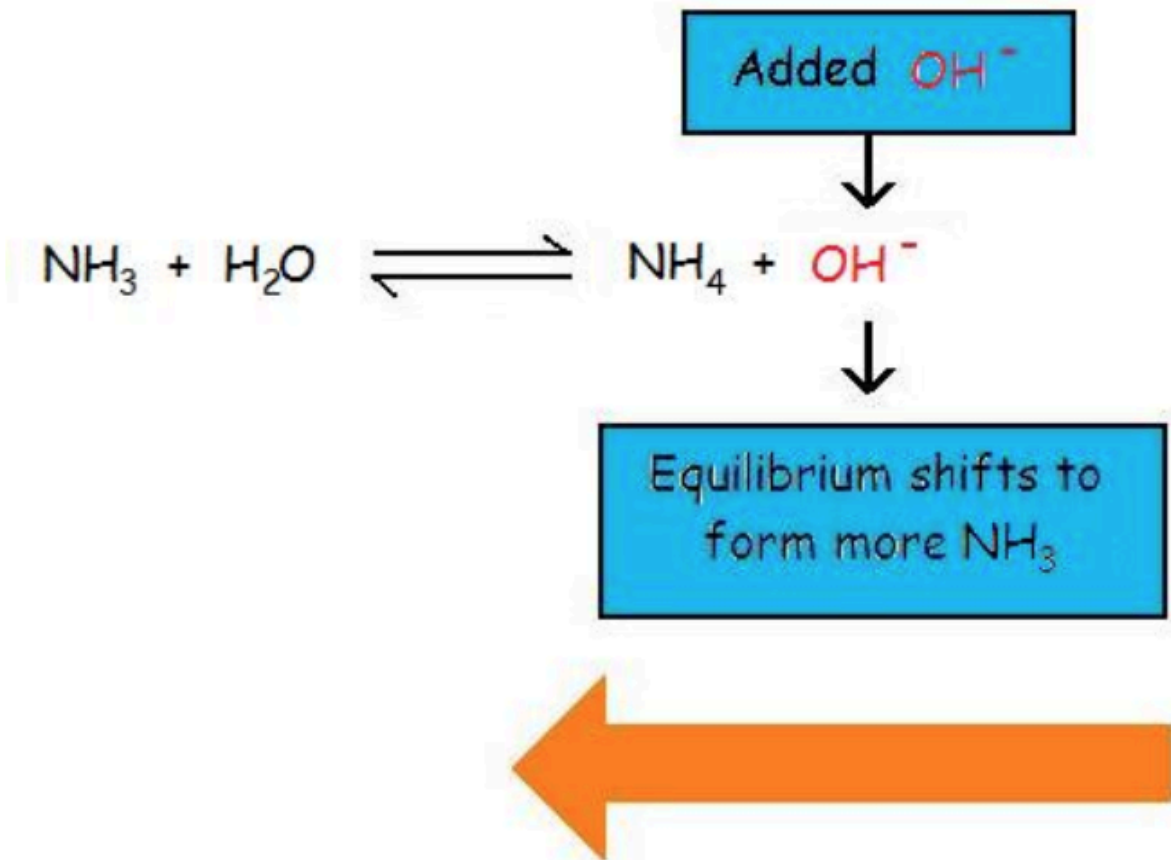


**Figure 6.1.1.** L'ajout d'un acide fort (par exemple HCl) à une solution d'acide acétique (un acide faible) déplace l'équilibre vers les réactifs, inhibant ainsi l'ionisation de l'acide faible.

L'effet ion commun supprime également l'ionisation d'une base faible en augmentant à nouveau la concentration d'un ion produit de l'équilibre. Par exemple, la figure 6.1.2 montre l'effet de l'ion commun de l'addition de  $\text{OH}^-$  (provenant d'une base forte) sur l'ionisation de l'ammoniac, une base faible :



When a strong base supplies the common ion  $\text{OH}^-$  the equilibrium shifts to form more  $\text{NH}_3$



**Figure 6.1.2.** L'ajout d'une base forte (par exemple NaOH) à une solution d'ammoniac (une base faible) déplace l'équilibre vers les réactifs, inhibant ainsi l'ionisation de la base faible.

L'ajout d'une base forte telle que le NaOH, entraîne une augmentation de la concentration de l'ion commun de l'hydroxyde, et donc une augmentation du quotient de réaction,  $Q$  :

$$Q = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$Q > K$ , et donc le système n'est plus à l'équilibre. Pour rétablir l'équilibre, la valeur de  $Q$  doit être diminuée en diminuant la quantité de produits et en augmentant la quantité de réactif. Par conséquent, la réaction se déplace vers la gauche pour contrebalancer le déséquilibre (conformément au principe de Le Châtelier), formant ainsi davantage de réactifs. Cela diminue  $Q$  jusqu'à ce qu'il soit égal à la constante d'équilibre,  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ , et un nouveau point d'équilibre est atteint. Exemple

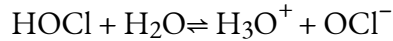
**Exemple 6.1.4 – Ion commun ajouté à un système à l'équilibre**

Quel est le pH d'une solution de HOCl à 0,100 M ? Quel est le pH d'une solution qui

contient à la fois 0,100 M de HOCl et 0,010 M HCl ? Que pouvez-vous conclure en comparant ces deux valeurs ?

**Solution**

Le HOCl est un acide faible, avec  $K_a = 4,0 \times 10^{-8}$ . Nous utilisons un tableau ICE pour trouver la concentration en ions hydronium à l'équilibre et ensuite le pH :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0.100		~0	0
<b>Changement (M)</b>	-x		x	x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	0.100 -x		x	x

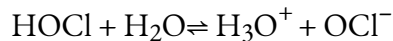
$$K_a = 4.0 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]}$$

$$= \frac{x^2}{(0.100-x)}$$

$$x = 6.3 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 4.20$$

Maintenant, nous répétons ce calcul, mais cette fois en tenant compte des 0,010 M H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> formés par l'ionisation complète de l'acide fort, HCl :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0.100		0.010	0
<b>Changement (M)</b>	-x		x	x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>	0.100 -x		0.010 +x	x

$$K_a = 4.0 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]}$$

$$= \frac{((0.010+x)(x))}{0.100-x}$$

$$x = 4.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.010 + x = 0.010 \text{ M} + 4.0 \times 10^{-7} \text{ M} = 0.010 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.00$$

Dans les deux cas, nous avons fait l'hypothèse que “ $x$  est petit” pour simplifier le calcul (la vérification du résultat confirme que cette hypothèse est valable). En comparant les deux résultats, nous constatons que dans le second cas, près de 100 % de l'ion hydronium à l'équilibre provient de la source d'acide fort, HCl. En présence de l'acide fort, très peu de l'HOCl s'ionise, ce qui illustre l'effet de l'ion commun sur cet équilibre.

### Vérifiez votre apprentissage 6.1.4 – Ion commun ajouté à un système à l'équilibre

Quel est le pH d'une solution de 0,150 M  $\text{NH}_3$  et de 0,045 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ?

#### Réponse

9.78

#### Questions

#### ★ Questions

- Le produit de solubilité  $K_{sp}$  du sulfure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est de  $1,6 \times 10^{-72}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Quelle est la solubilité molaire du sulfure de bismuth dans une solution qui est de 0,0010 M dans le sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  ?
- John a versé 1,0 ml de solutions de NaCl 0,10 M, 1,0 ml de KOH 0,10 M et 1,0 ml de HCl 0,20 ensemble, puis il a fait en sorte que le volume total soit de 100,0 ml. Quelle est la teneur en  $[\text{Cl}^-]$  de la solution finale ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ?
- Le  $K_{sp}$  pour l'AgCl est de  $1,0 \times 10^{-10}$ . De laquelle des solutions suivantes le chlorure d'argent précipiterait-il ?
  - Une solution 0,10 M  $\text{Ag}^+$  et 1,00 M  $\text{Cl}^-$
  - Une solution  $1,0 \times 10^{-5}$  M en  $\text{Ag}^+$  et 0,20 M en  $\text{Cl}^-$
  - Une solution  $1,0 \times 10^{-7}$  M en  $\text{Ag}^+$  et  $10^{-7}$  M en  $\text{Cl}^-$
- Parmi les substances suivantes, laquelle provoque la précipitation d'un sel à partir d'un litre d'une solution de  $\text{Mg}^{2+}$   $1 \times 10^{-4}$  M ?
  - $1 \times 10^{-4}$  mole NaOH
  - $1 \times 10^{-1}$  mole d'acide nitrique
  - $1 \times 10^{-5}$  mole d'acétate de potassium
  - $1 \times 10^{-4}$  mole de nitrate d'ammonium
  - $1 \times 10^{-2}$  mole de fluorure de sodium

Substance	$K_{sp}$
Hydroxyde de magnésium	$1.2 \times 10^{-11}$
Carbonate de magnésium	$1.6 \times 10^{-5}$
Fluorure de magnésium	$6.4 \times 10^{-9}$

5. Le  $K_{sp}$  pour le chromate de strontium est de  $3,5 \times 10^{-5}$  et le  $K_{sp}$  pour le chromate de baryum est de  $1,2 \times 10^{-10}$ . Quelle concentration de chromate de potassium précipitera la quantité maximale de chromate de baryum ou de strontium d'une solution équimolaire 0,10 M d'ions de baryum et de strontium sans précipiter l'autre ?

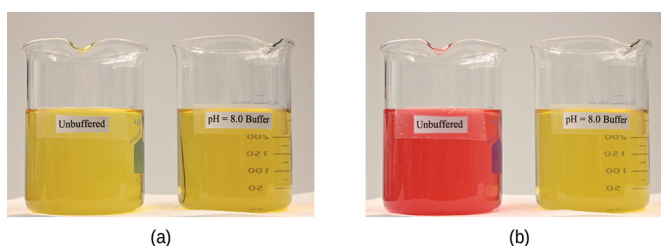
6. L'hydroxyde de fer(II) n'est que faiblement soluble dans l'eau à 25 °C ; son  $K_{sp}$  est égal à  $7,9 \times 10^{-16}$ . Calculer la solubilité ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) d'hydroxyde de fer(II) dans une solution de pH 6,0.

### Réponses

- $1.08 \times 10^{13}$
- 0.003 M
- A et B
- E
- $3.6 \times 10^{-4}$
- 7.9 M

## 6.2 – SOLUTIONS TAMPONS

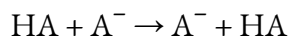
Un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée (ou un mélange d'une base faible et de son acide conjugué) est appelé une solution tampon, ou simplement un **tampon**. Les solutions tampons résistent à un changement de pH lorsque de petites quantités d'un acide fort ou d'une base forte sont ajoutées (figure 6.2.1). Une solution d'acide acétique et d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ) est un exemple de tampon constitué d'un *acide faible et de sa base conjuguée*, tandis qu'une solution d'ammoniac et de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) est un exemple de tampon constitué d'une *base faible et de son acide conjugué*.



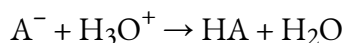
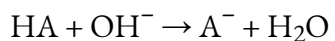
**Figure 6.2.1.** (a) La solution non tamponnée à gauche et la solution tamponnée à droite ont le même pH (pH 8) ; elles sont basiques, ce qui montre la couleur jaune de l'indicateur methyl orange à ce pH. (b) Après l'addition de 1 ml d'une solution de HCl 0,01 M, la solution tampon n'a pas changé de pH de façon détectable, mais la solution non tamponnée est devenue acide, comme l'indique le changement de couleur de l'orange méthylique, qui devient rouge à un pH d'environ 4 (crédit : modification des travaux de Mark Ott).

### Comment fonctionnent les tampons

Les tampons sont fabriqués en mélangeant un acide faible avec sa base conjuguée ou une base faible avec son acide conjugué. Il est essentiel que l'acide et la base forment une paire conjuguée; de cette façon, les deux espèces ne peuvent pas se neutraliser l'une l'autre. Par exemple, si un tampon est formé à partir d'un acide faible HA et de sa base conjuguée  $\text{A}^-$ , tout transfert de protons qui se produit donne des produits identiques aux réactifs, un processus connu sous le nom de réaction d'*identité* :



Au lieu de cela, la paire conjuguée d'acide et de base fonctionne pour neutraliser les sources *externes de* base et d'acide, respectivement, dans les réactions suivantes :

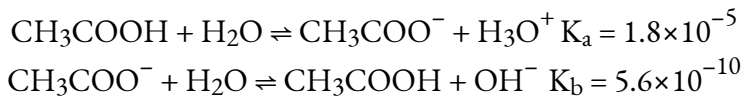


Nous reviendrons plus tard sur ces réactions de neutralisation, mais examinons d'abord les différences entre les tampons acides et basiques.

*Tampons acides : mélanges aqueux de HA + A-*

Si l'on mélange de l'acide acétique et de l'acétate de sodium dans de l'eau, la solution aqueuse obtenue

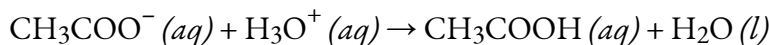
a un  $\text{pH} < 7$ . Elle est acide parce que le  $K_a$  de l'acide acétique ( $1,8 \times 10^{-5}$ ) est supérieur au  $K_b$  de l'acétate de la base conjuguée ( $5,6 \times 10^{-10}$ ) :



Si l'on compare les valeurs  $K$ , le premier équilibre est plus proche des produits que le second, il y a donc plus d'ion hydronium que d'ion hydroxyde dans le mélange, ce qui produit un  $\text{pH}$  global acide pour le mélange.

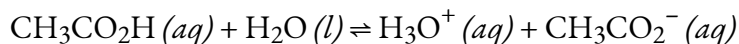
Cette solution est un tampon car elle contient la paire conjuguée d'un acide faible et de sa base conjuguée,  $\text{HA}$  et  $\text{A}^-$ , et les deux espèces sont présentes en concentrations importantes. Cela permet de maintenir la concentration en ions hydronium (le  $\text{pH}$ ) presque constante même après l'ajout d'un acide fort ou d'une base forte. La paire d'acides/bases conjuguées est capable de neutraliser l'acide fort ou la base forte ajoutée à la solution.

Par exemple, si une source externe d'acide augmente la quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , le tampon contrebalance cette addition :



Dans cette réaction, la base conjuguée,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , va neutraliser l'acide ajouté,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Cette réaction s'achève, car la réaction de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  a une constante d'équilibre qui est l'inverse du  $K_a$  pour  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $1/K_a = 1/(1,8 \times 10^{-5}) = 5,5 \times 10^4$ , ce qui indique une réaction fortement favorisée par le produit. Tant qu'il y a significativement plus de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  que de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , le  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajouté à l'extérieur sera consommé, augmentant la concentration de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et diminuant la concentration de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Mais, comme ces deux espèces sont toutes deux présentes en grandes concentrations, le rapport acide/base conjuguée est presque constant et la quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  présente ne changera pratiquement pas une fois l'équilibre rétabli.

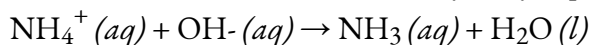
Si une base forte était ajoutée, comme l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) :



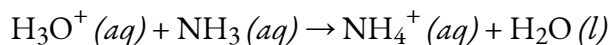
Dans cette réaction, l'acide conjugué,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , va neutraliser les quantités ajoutées de base,  $\text{OH}^-$ , augmentant légèrement la concentration de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  dans la solution et diminuant la quantité de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Là encore, comme la majeure partie de l' $\text{OH}^-$  est neutralisée, le  $\text{pH}$  ne changera que très peu.

*Tamppons de base : mélanges aqueux de  $\text{B} + \text{HB}^+$*

Un mélange d'ammoniac et de chlorure d'ammonium est basique car le  $K_b$  de l'ammoniac est supérieur au  $K_a$  de l'ion ammonium. C'est un tampon parce qu'il contient également l'acide conjugué de la base faible. Si l'on ajoute une base (ions hydroxyde), les ions ammonium du tampon réagissent avec les ions hydroxyde pour former de l'ammoniac et de l'eau et ramener la concentration d'ions hydroxyde presque à sa valeur initiale :



Si nous ajoutons un acide (ions hydronium), les molécules d'ammoniac dans le mélange tampon réagissent avec les ions hydroniums pour former des ions ammonium et réduire la concentration d'ions hydronium presque à sa valeur initiale :



Les trois parties de l'exemple suivant illustrent le changement de pH qui accompagne l'ajout de base à une solution tamponnée d'un acide faible et à une solution non tamponnée d'un acide fort.

### Exemple 6.2.1 – Changements de pH dans les solutions tamponnées et non tamponnées

Les tampons d'acétate sont utilisés dans les études biochimiques des enzymes et d'autres composants chimiques des cellules pour empêcher les changements de pH qui pourraient modifier l'activité biochimique de ces composés.

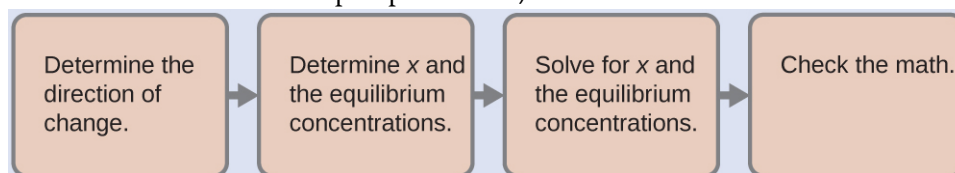
(a) Calculer le pH d'un tampon d'acétate qui est un mélange d'acide acétique 0,10 M et d'acétate de sodium 0,10 M.

b) Calculer le pH après avoir ajouté 1,0 ml de NaOH 0,10 M à 100 ml de ce tampon, ce qui donne une solution d'un volume total de 101 ml.

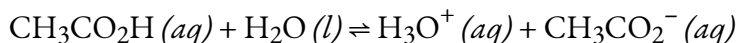
c) Calculer le pH après avoir ajouté 1,0 ml de NaOH 0,10 M à 100 ml d'une solution non tamponnée de HCl  $1,8 \times 10^{-5}$ .

#### Solution

(a) Pour déterminer le pH de la solution tampon, nous utilisons un calcul d'équilibre typique (comme illustré dans les exemples précédents) :

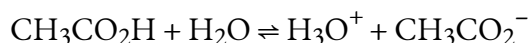


Déterminer la direction du changement. L'équilibre dans un mélange de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , et  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  est :



La constante d'équilibre pour le  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  n'est pas donnée, nous la recherchons donc dans l'annexe H :  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ . Avec  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,10 \text{ M}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sim 0 \text{ M}$ , la réaction se déplace vers la droite pour former  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Déterminer les concentrations  $x$  et d'équilibre. Un tableau des changements et des concentrations suit :



<b>Concentration initiale (M)</b>	0.10		~0	0.10
<b>Changement (M)</b>	-x		x	x
<b>Concentration à l'équilibre (M)</b>	0.10 - x		x	0.10 + x

Résoudre  $x$  et les concentrations d'équilibre. Nous trouvons :

$$x = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

et

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0 + x = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Ainsi :

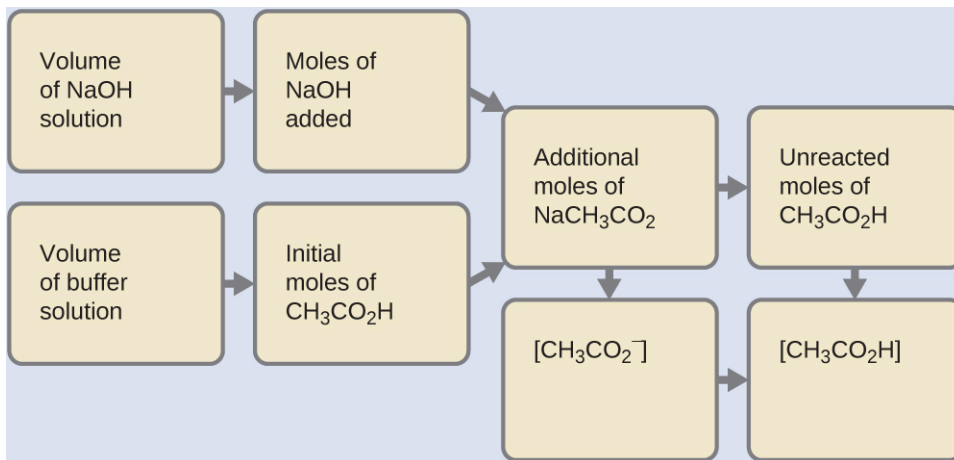
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

*Vérifiez votre travail.* Si nous calculons toutes les concentrations d'équilibre calculées, nous constatons que la valeur d'équilibre du coefficient de réaction,  $Q = K_a$ .

*Note :* Remarquez que lorsque  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ ,  $\text{pH} = \text{p}K_a$ . Qualitativement, on s'attendrait à une diminution du pH à mesure que le  $[\text{HA}]$  augmente, puisque cela augmente le  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Inversement, on s'attendrait à une augmentation du pH lorsque le  $[\text{A}^-]$  augmente. Comme  $\text{A}^-$  est la base conjuguée de l'HA (voir l'équation ci-dessous), en augmentant la concentration de  $\text{A}^-$ , l'équilibre favorisera l'HA (selon le principe de Le Chatelier), diminuant ainsi le  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en solution et augmentant donc le pH. Plus loin dans ce chapitre, l'équation de Henderson-Hasselbach sera introduite et démontrera mathématiquement pourquoi  $\text{pH} = \text{p}K_a$  quand  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ .

(b) Comme nous ajoutons une base, elle sera neutralisée par l'acide du tampon, l'acide acétique. Nous calculons d'abord les concentrations d'un mélange intermédiaire résultant de la réaction complète entre l'acide du tampon et la base ajoutée. Ensuite, nous déterminons les concentrations du mélange au nouvel équilibre :





Déterminez les moles de NaOH. Un millilitre (0,0010 L) de 0,10 M de NaOH en contient :

$$0.0010 \text{ L} \times (0.10 \text{ mol NaOH}/1 \text{ L}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol NaOH}$$

Déterminez les moles de CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H. Avant la réaction, 0,100 L de la solution tampon contient :

$$0.100 \text{ L} \times (0.100 \text{ mol CH}_3\text{CO}_2\text{H}/1\text{L}) = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol CH}_3\text{CO}_2\text{H}$$

Résolvez la quantité de NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> produite. Le  $1,0 \times 10^{-4}$  mol de NaOH neutralise  $1,0 \times 10^{-4}$  mol de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, ce qui laisse :

$$(1.0 \times 10^{-2}) - (0.01 \times 10^{-2}) = 0.99 \times 10^{-2} \text{ mol CH}_3\text{CO}_2\text{H}$$

et produisant  $1,0 \times 10^{-4}$  mol de NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>. Cela donne un total de :

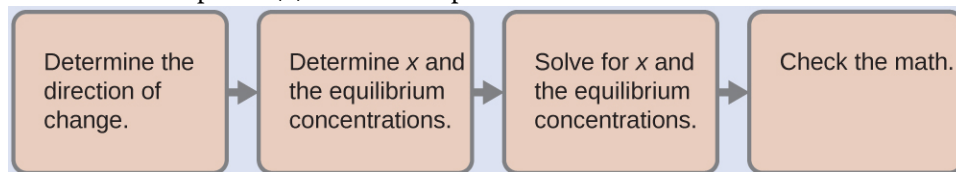
$$(1.0 \times 10^{-2}) + (0.01 \times 10^{-2}) = 1.01 \times 10^{-2} \text{ mol NaCH}_3\text{CO}_2$$

Trouvez la molarité des produits. Après réaction, le CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H et le NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> sont contenus dans 101 ml de la solution intermédiaire, donc :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 9.9 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0.101 \text{ L} = 0.098 \text{ M}$$

$$[\text{NaCH}_3\text{CO}_2] = (1.01 \times 10^{-2} \text{ mol} / 0.101 \text{ L}) = 0.100 \text{ M}$$

Nous calculons maintenant le pH après que la solution intermédiaire, qui est de 0,098 M dans le CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H et de 0,100 M dans le NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, soit arrivée à l'équilibre. Le calcul est très similaire à celui de la partie (a) de cet exemple :



Cette série de calculs donne un pH = 4,75. Ainsi, l'ajout de la base n'a que légèrement augmenté le pH de la solution de 4,74 à 4,75.

c) La solution  $1,8 \times 10^{-5}$  M de HCl a la même concentration en ions hydronium que la solution 0,10 M de tampon acide acétique-sodium acétate décrite dans la partie (a) de cet exemple. La solution contient :

$$0.100 \text{ L} = (1.8 \times 10^{-5} \text{ mol HCl}/1\text{L}) = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol HCl}$$

Comme indiqué dans la partie (b), 1 ml de NaOH 0,10 M contient  $1,0 \times 10^{-4}$  mol de NaOH.

Lorsque les solutions de NaOH et de HCl sont mélangées, le HCl est le réactif limitant la réaction. Tout le HCl réagit, et la quantité de NaOH qui reste l'est :

$$(1.0 \times 10^{-4}) - (1.8 \times 10^{-6}) = 9.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

La concentration de NaOH est de

$$9.8 \times 10^{-5} \text{ M NaOH} / 0.101 \text{ L} = 9.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Le pOH de cette solution est :

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(9.7 \times 10^{-4}) = 3.01$$

Le pH est :

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 10.99$$

Le pH passe de 4,74 à 10,99 dans cette solution non tamponnée. En comparaison, le changement de 4,74 à 4,75 s'est produit lorsque la même quantité de NaOH a été ajoutée à la solution tampon décrite dans la partie (b).

### Vérifiez votre apprentissage 6.2.1 – Changements de pH dans les solutions tamponnées et non tamponnées

Montrer que l'ajout de 1,0 ml de HCl 0,10 M fait passer le pH de 100 ml d'une solution de HCl  $1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$  de 4,74 à 3,00.

#### Solution

pH initial de  $1,8 \times 10^{-5} \text{ M HCl}$  ;  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[1,8 \times 10^{-5}] = 4,74$

Moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans 100 ml de HCl  $1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$  ;  $1,8 \times 10^{-5} \text{ moles/L} \times 0,100 \text{ L} = 1,8 \times 10^{-6}$

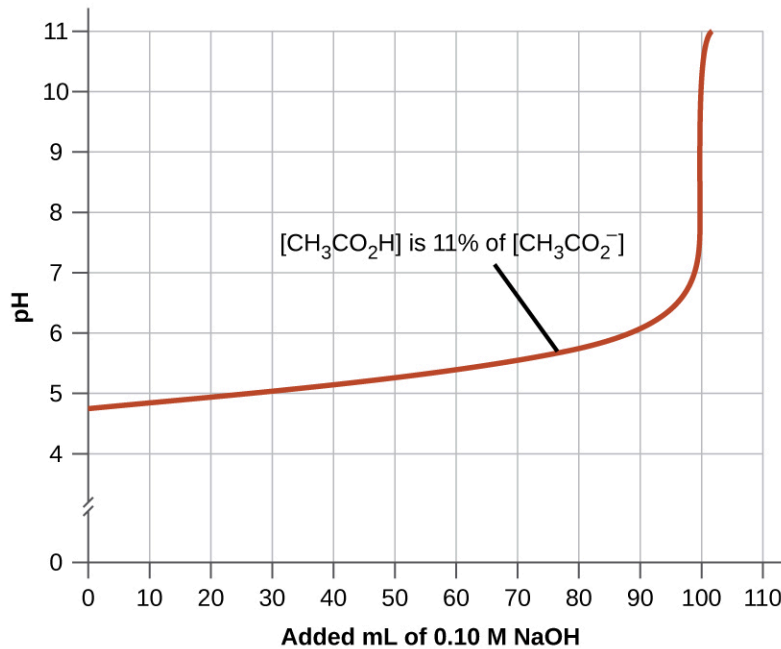
Moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajoutées par addition de 1,0 ml de HCl 0,10 M :  $0,10 \text{ moles/L} \times 0,0010 \text{ L} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ moles}$  ; pH final après addition de 1,0 ml de HCl 0,10 M :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(\text{total moles } \text{H}_3\text{O}^+ / \text{total volume}) = -\log(1.0 \times 10^{-4} + 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} / 0.101 \text{ L}) = 3.00$$

### Sélection des mélanges tampons appropriés

Il existe deux règles empiriques utiles pour sélectionner les mélanges de tampons :

1. Un bon mélange tampon doit avoir des concentrations à peu près égales de ses deux composants.
2. Une solution tampon a généralement perdu son utilité lorsque la quantité d'un composant de la paire de tampons est inférieure à environ 10 % de l'autre. La figure 6.2.2. montre l'effet sur le pH d'un tampon d'ions acide acétique – acétate lorsque la quantité de base forte est ajoutée. Au départ, le tampon contient des quantités égales d'acide acétique et d'acétate, et le pH initial est de 4,74. Une modification de 1 unité de pH se produit lorsque la concentration d'acide acétique est réduite à 11 % de la concentration d'ions acétate.



**Figure 6.2.2.** Le graphique, une illustration de l'action tampon, montre le changement de pH lorsqu'une quantité croissante d'une solution de NaOH 0,10 M est ajoutée à 100 ml d'une solution tampon dans laquelle, initialement,  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0.10 \text{ M}$  and  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.10 \text{ M}$ .

3. Les acides faibles et leurs bases conjuguées sont meilleurs comme tampons pour les pH inférieurs à 7 ; les bases faibles et leurs acides conjugués sont meilleurs comme tampons pour les pH supérieurs à 7.

#### Courbes d'action tampon

Pourquoi les courbes d'action des tampons ont-elles cette apparence ? L'essentiel est d'identifier ce qui se passe à chaque partie de la courbe. La figure 6.2.2. montre un tampon d'ions d'acide acétique et d'acétate qui commence à un pH de 4,74. Au fur et à mesure que le NaOH est lentement ajouté, le pH augmente très peu jusqu'à ce qu'environ 90 ml de NaOH soient introduits. Ceci est dû au fait que l'acide acétique réagit avec les anions  $\text{OH}^-$  ionisés et que la paire conjuguée acide/base atteint l'équilibre. Cela épuise les  $\text{OH}^-$  en solution et maintient le pH assez constant.

Ensuite, le graphique nous montre que le pH augmente très rapidement avec une très petite addition de NaOH. Cela s'explique par le fait que le NaOH a épuisé tout l'acide acétique disponible pour la neutralisation de son anion  $\text{OH}^-$ . Une fois qu'il n'y a plus de neutralisation possible, l'excès de  $\text{OH}^-$  en solution rend rapidement la solution basique avec l'excès de  $\text{OH}^-$ . Bien que le graphique se coupe, la fin de la courbe se stabilise en ligne droite. Cela se produit lorsque suffisamment de NaOH a été ajouté pour amener l'ensemble de la solution à un pH d'environ 13 (le pH du NaOH).

#### L'équation Henderson-Hasselbalch

L'expression de la constante d'ionisation pour une solution d'un acide faible peut s'écrire comme :

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

Réorganiser pour résoudre le  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , nous obtenons :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times ([\text{HA}] / [\text{A}^-])$$

En prenant le logarithme négatif des deux côtés de cette équation, on arrive à

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(K_a) - \log([\text{HA}] / [\text{A}^-])$$

qui peut s'écrire

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{A}^-] / [\text{HA}])$$

où  $\text{p}K_a$  est le négatif du logarithme commun de la constante d'ionisation de l'acide faible ( $\text{p}K_a = -\log K_a$ ). Cette équation relie le pH, la constante d'ionisation d'un acide faible, et les concentrations de l'acide faible et de sa base conjuguée dans une solution tamponnée. Les scientifiques utilisent souvent cette expression, appelée équation de **Henderson-Hasselbalch**, pour calculer le pH des solutions tampon. Il est important de noter que l'hypothèse "x est petit" doit être valable pour utiliser cette équation.

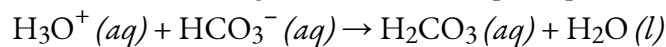
#### Lawrence Joseph Henderson et Karl Albert Hasselbalch

Lawrence Joseph **Henderson** (1878-1942) était un médecin, biochimiste et physiologiste américain, pour ne citer que quelques-unes de ses nombreuses activités. Il a obtenu un diplôme de médecine à Harvard et a ensuite passé deux ans à Strasbourg, puis dans une partie de l'Allemagne, avant de revenir pour y occuper un poste de conférencier. Il est finalement devenu professeur à Harvard et y a travaillé toute sa vie. Il a découvert que l'équilibre acide-base dans le sang humain est régulé par un système tampon formé par le dioxyde de carbone dissous dans le sang. Il a écrit une équation en 1908 pour décrire le système tampon acide carbonique – carbonate dans le sang. Henderson avait de vastes connaissances ; en plus de ses importantes recherches sur la physiologie du sang, il a également écrit sur les adaptations des organismes et leur adaptation à leur environnement, sur la sociologie et sur l'enseignement universitaire. Il a également fondé le Laboratoire de la Fatigue, au Harvard Business School, qui a examiné la physiologie humaine en mettant l'accent sur le travail dans l'industrie, l'exercice et la nutrition.

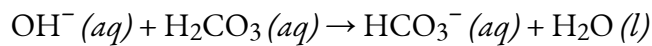
En 1916, Karl Albert **Hasselbalch** (1874-1962), un médecin et chimiste danois, a partagé la paternité d'un article avec Christian Bohr en 1904 qui décrivait l'effet Bohr, lequel montrait que la capacité de l'hémoglobine dans le sang à se lier à l'oxygène était inversement liée à l'acidité du sang et à la concentration de dioxyde de carbone. L'échelle de pH a été introduite en 1909 par un autre Danois, Sørensen, et en 1912, Hasselbalch a publié des mesures du pH du sang. En 1916, Hasselbalch a exprimé l'équation de Henderson en termes logarithmiques, en accord avec l'échelle logarithmique du pH, et c'est ainsi qu'est née l'équation de Henderson-Hasselbalch.

### Médecine : le système tampon dans le sang

Le sang est un exemple important de solution tamponnée, l'acide et l'ion principaux responsables de l'action tampon étant l'acide carbonique,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , et l'ion bicarbonate,  $\text{HCO}_3^-$ . Lorsqu'un excès d'ion hydrogène pénètre dans la circulation sanguine, il est éliminé principalement par la réaction :



Lorsqu'un excès de l'ion hydroxyde est présent, il est éliminé par la réaction :



La concentration d'acide carbonique,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , est d'environ  $0,0012 \text{ M}$ , et la concentration de l'ion hydrogénocarbonate,  $\text{HCO}_3^-$ , est d'environ  $0,024 \text{ M}$ . En utilisant l'équation de

Henderson-Hasselbalch et le pKa de l'acide carbonique à la température du corps, nous pouvons calculer le pH du sang :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]}\right) = 6.4 + \log\left(\frac{0.024}{0.0012}\right) = 7.7$$

Le fait que la concentration en H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soit nettement inférieure à celle de l'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> peut sembler inhabituel, mais ce déséquilibre est dû au fait que la plupart des sous-produits de notre métabolisme qui entrent dans notre circulation sanguine sont acides. Par conséquent, il doit y avoir une proportion plus importante de base que d'acide, afin que la **capacité du tampon** ne soit pas dépassée.

L'acide lactique est produit dans nos muscles lorsque nous faisons de l'exercice. Lorsque l'acide lactique pénètre dans la circulation sanguine, il est neutralisé par l'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, produisant ainsi du H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Une enzyme accélère alors la décomposition de l'acide carbonique excédentaire en dioxyde de carbone et en eau, qui peuvent être éliminés par la respiration. En fait, en plus des effets régulateurs du système tampon carbonate sur le pH du sang, l'organisme utilise la respiration pour réguler le pH du sang. Si le pH du sang diminue trop, une augmentation de la respiration élimine le CO<sub>2</sub> du sang par les poumons, ce qui entraîne une réaction d'équilibre qui fait baisser le [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]. Si le sang est trop alcalin, un taux de respiration plus faible augmente la concentration de CO<sub>2</sub> dans le sang, entraînant la réaction d'équilibre dans l'autre sens, augmentant le [H<sup>+</sup>] et rétablissant un pH approprié.

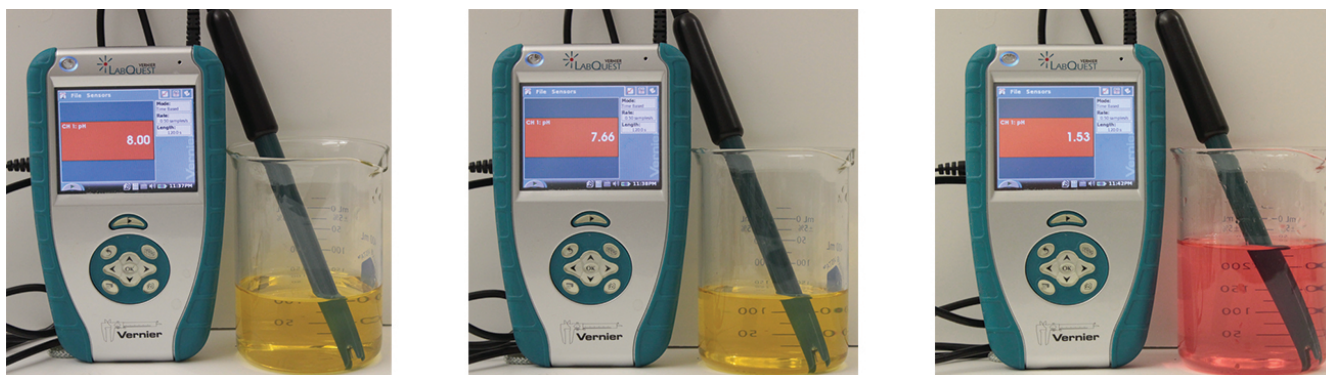
### Pouvoir et Intervalle des Tampons

Les tampons sont caractérisés par deux paramètres, l'intervalle et le pouvoir des tampons. L'intervalle tampon est l'intervalle des valeurs de pH sur lequel un tampon peut neutraliser de manière fiable les acides/bases externes ajoutés. Il est égal à pKa ± 1, et est donc fonction de l'identité de l'acide dans la paire conjuguée acide/base utilisée pour construire le tampon. Par exemple, le pKa de l'acide acétique est de 4,74 ; par conséquent, les tampons fabriqués en mélangeant de l'acide acétique et de l'acétate peuvent avoir des pH allant de 3,74 à 5,74. C'est une conséquence de la deuxième exigence relative aux tampons mentionnée ci-dessus : un composant ne peut pas être présent en quantité inférieure à 10 % de l'autre, ou :

$$1/10 < [\text{base}]/[\text{acide}] < 10/1$$

En d'autres termes, le rapport entre la base et l'acide dans le tampon doit être supérieur à 0,1 mais inférieur à 10. Dès que ce rapport devient trop déséquilibré (*c'est-à-dire en* dehors de l'intervalle ci-dessus), alors la plage du tampon a été dépassée, et nous ne nous attendons plus à ce que le mélange neutralise efficacement les acides/bases externes.

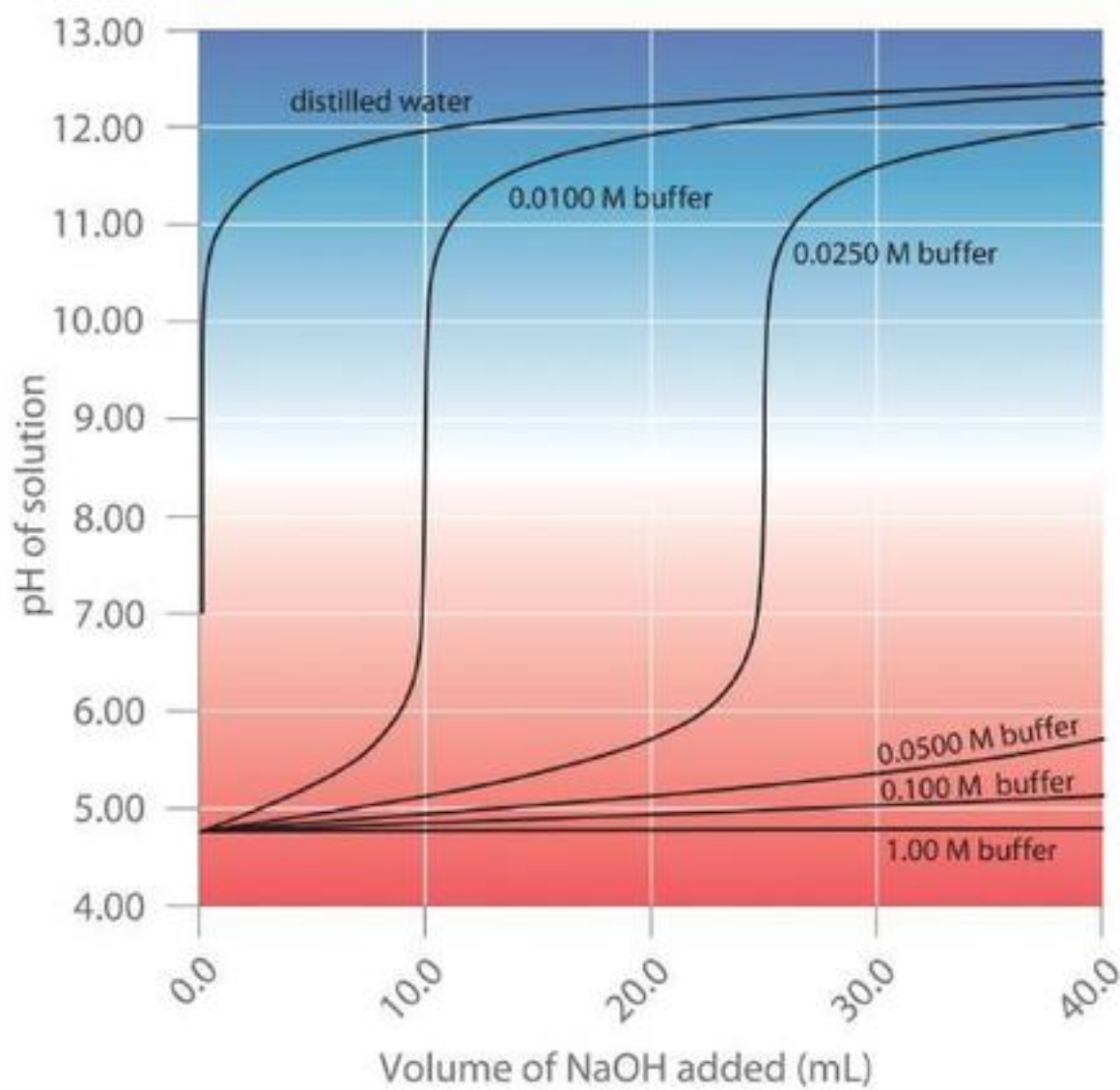
Les solutions tampons n'ont pas une capacité illimitée à maintenir le pH relativement constant (figure 6.2.3.). Si nous ajoutons tellement de base à un tampon que l'acide faible est épuisé, aucune autre action tampon vers la base n'est possible. En revanche, si nous ajoutons un excès d'acide, la base faible est épuisée, et aucune action tampon supplémentaire n'est possible. En fait, nous n'avons même pas besoin d'épuiser tout l'acide ou la base dans un tampon pour le surcharger ; son action tampon diminuera rapidement à mesure qu'un composant donné s'approche de l'épuisement.



**Figure 6.2.3.** La couleur de l'indicateur (orange méthyle) montre qu'une petite quantité d'acide ajoutée à une solution tamponnée de pH 8 (bécher de gauche) a peu d'effet sur le système tamponné (bécher du milieu). Cependant, une grande quantité d'acide épuise le pouvoir tampon de la solution et le pH change de façon spectaculaire (bécher de droite). (crédit : modification du travail de Mark Ott)

Le **pouvoir tampon** est donc la quantité d'acide ou de base qui peut être ajoutée à un volume donné d'une solution tampon avant que le pH ne change de manière significative, généralement d'une unité. Le pouvoir tampon dépend des *quantités d'acide* faible et de sa base conjuguée qui se trouvent dans un mélange de tampons.

Plus la solution tampon est concentrée, plus son pouvoir tampon est important. Comme l'illustre la figure 6.2.4, lorsque du NaOH est ajouté à des solutions qui contiennent différentes concentrations d'un tampon acide acétique/acétate de sodium, la variation observée du pH du tampon est inversement proportionnelle à la concentration du tampon. Si la capacité du tampon est 10 fois supérieure, la solution tampon peut alors absorber 10 fois plus d'acide ou de base forte avant de subir une modification significative du pH.



**Figure 6.2.4.** Effet de la concentration du tampon sur la capacité d'un tampon



**Laboratoire CHM1311 | Expérience n°3 : Équilibres**



**Objectif**

Dans cette expérience, vous devrez vous rafraîchir la mémoire de plusieurs concepts dans différents chapitres (dont celui-ci) : les principes fondamentaux des équilibres et le principe de Le Châtelier (chapitre 4), les acides et bases forts/faibles, les constantes de dissociation, le pH et les indicateurs (chapitre 5), et l'objectif et la fonction des tampons que nous abordons dans cette section (chapitre 6). Cette expérience est divisée en trois parties principales. Premièrement, vous examinerez l'effet de l'ajout et de la consommation de réactifs sur un système  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  à l'équilibre dans le contexte du principe de Le Châtelier. Ensuite, vous établirez des équilibres multiples en utilisant l'ion  $\text{Ag}^+$  et en notant les observations lorsque vous ajoutez divers réactifs. Enfin, vous préparerez un système tampon qui simule le système tampon de bicarbonate métabolique que l'on trouve dans le sang de la plupart des animaux, et vous déterminerez quels effets sur le corps sont imités lorsque vous ajoutez des acides et des bases.

**Principes**

Equilibres

pH

Systèmes tampons

Effet d'ion commun

Effet de la température

**Précautions de sécurité**

Portez un équipement de protection individuelle (EPI) approprié à tout moment dans le cadre du laboratoire – cela inclut votre blouse de laboratoire et vos lunettes de protection.

Veillez à consulter la fiche de données de sécurité des composés suivants pour obtenir des informations pertinentes sur la santé et la sécurité, les premiers soins, la manipulation et l'élimination des déchets :

---

$\text{CuSO}_4 (aq)$	$\text{NH}_3 (aq)$	$\text{HCl} (aq)$	$\text{HNO}_3 (aq)$	$\text{KI} (aq)$
$\text{Na}_2\text{S} (aq)$	$\text{AgNO}_3 (aq)$	$\text{NaHCO}_3 (aq)$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 (aq)$ acide lactique	$\text{CO}_2 (s)$ glace sèche
		$\text{NH}_4\text{Cl} (s)$		

---

Vous travaillerez avec des acides et des bases en laboratoire. Notez que même dilués, ils sont toujours corrosifs et doivent être manipulés avec précaution. En cas de contact avec la peau ou les vêtements, prévenez votre assistant technique et assurez-vous de bien rincer à l'eau pendant au moins 15 minutes. Si vous renversez un acide ou une base, veillez à le nettoyer immédiatement car il peut facilement être confondu avec de l'eau (étant donné que les deux sont incolores).

Manipulez le nitrate d'argent avec précaution car il se tache facilement.

Évitez d'inhaler profondément l'ammoniac et le sulfure de sodium ; ces deux substances ont une odeur très forte.

Dans cette expérience, vous travaillerez avec de nombreux produits chimiques, dont beaucoup sont d'apparence similaire (par exemple, de nombreux acides et bases semblent incolores et non visqueux). Veillez à ne pas confondre les réactifs – vérifiez l'étiquette de chaque réactif que vous ajoutez lors de la préparation du mélange réactionnel.

**Éléments à prendre en considération**

Comme nous l'avons déjà souligné dans la théorie et les instructions de l'expérience, toutes les observations que vous ferez sont de nature qualitative, alors assurez-vous de noter autant d'observations que possible ! Il s'agit notamment des propriétés physiques (par exemple, la phase de la matière, la couleur, la viscosité, la solubilité) et des propriétés chimiques (par exemple, le pH, la réactivité avec d'autres substances).

Si nécessaire, révisez vos connaissances sur les équilibres acide/base, les changements dans les systèmes d'équilibre et les systèmes tampons. Pour pratiquement toutes les étapes de cette expérience, vous ajoutez un

réactif à un mélange/système réactionnel et vous devrez expliquer la chimie derrière chaque étape. Pour ce faire, vous devrez 1) utiliser l'équation de réaction fournie dans les instructions, et 2) *intégrer* vos connaissances des équilibres acide/base, du système d'équilibre et des systèmes tampons

---

**Référence**

Venkateswaran, R. Chimie générale – Manuel de laboratoire – CHM 1301/1311.

---

## 6.3 – RÉACTIONS ET TITRAGES ACIDE-BASE

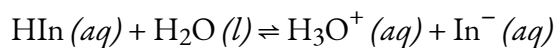
---

Dans un titrage acide-base, une **burette** est utilisée pour délivrer des volumes mesurés d'une solution d'acide ou de base de concentration connue (le **titrant**) à un flacon qui contient une solution d'une base ou d'un acide, respectivement, de concentration inconnue (l'inconnu, ou **analyte**). Si la concentration du titrant est connue, alors la concentration de l'inconnu peut être déterminée. La discussion suivante porte sur les changements de pH qui se produisent lors d'un titrage acide-base. En traçant le pH de la solution dans le flacon en fonction de la quantité d'acide ou de base ajoutée, on obtient une **courbe de titrage**. La forme de la courbe fournit des informations importantes sur ce qui se passe dans la solution pendant le titrage.

### Indicateurs acide-base

Certaines substances organiques changent de couleur dans une solution diluée lorsque la concentration en ions hydronium atteint une valeur particulière. Par exemple, la phénolphtaléine est une substance incolore dans toute solution aqueuse dont la concentration en ions hydronium est supérieure à  $5,0 \times 10^{-9} M$  ( $pH < 8,3$ ). Dans les solutions plus basiques où la concentration d'ions hydronium est inférieure à  $5,0 \times 10^{-9} M$  ( $pH > 8,3$ ), elle est rouge ou rose. Les substances telles que la phénolphtaléine, qui peuvent être utilisées pour déterminer le pH d'une solution, sont appelées **indicateurs acido-basiques**. Les indicateurs acide-base sont soit des acides organiques faibles, soit des bases organiques faibles.

Prenons le méthyl orange comme exemple d'**indicateur acido-basique**. Comme cette molécule organique est un acide faible, nous la représenterons à l'aide de  $HIn$  (comme nous utilisons "HA" pour représenter un acide faible générique). Le méthyl orange,  $HIn$ , existe donc en équilibre dans une solution aqueuse avec sa forme ionisée, la base conjuguée  $In^-$  et nous pouvons décrire cela par la constante d'équilibre  $K_{In}$  :



rouge jaune

$$K_{In} = ([H_3O^+][In^-])/[HIn] = 4.0 \times 10^{-4}$$

L'anion du méthyl orange,  $In^-$ , est jaune, et la forme syndiquée,  $HIn$ , est rouge. Lorsque nous ajoutons de l'acide à une solution de méthyl orange, l'augmentation de la concentration en ions hydronium déplace l'équilibre vers la forme rouge syndiquée, conformément au principe de Le Châtelier. Si nous ajoutons une base, nous déplaçons l'équilibre vers la forme jaune. Ce comportement est tout à fait analogue à l'action des tampons.

La couleur d'un indicateur est le résultat visible du rapport des concentrations des deux espèces  $In^-$  et  $HIn$ . Si la plus grande partie de l'indicateur (généralement environ 60-90 % ou plus) est présente sous forme d' $In^-$ , on voit alors la couleur de l'ion  $In^-$ , qui serait jaune pour le méthyl orange. Si la plus grande partie est

présente sous forme de HIn, alors nous voyons la couleur de la molécule HIn : rouge pour le méthyl orange. Pour le méthyl orange, nous pouvons réarranger l'équation pour  $K_{In}$  et écrire :

$$[In^-]/[HIn] = [\text{substance with yellow color}]/[\text{substance with red color}] = K_{In}/[H_3O^+]$$

Cela nous montre comment le ratio de  $[In^-]/[HIn]$  varie en fonction de la concentration de l'ion hydronium. L'expression ci-dessus décrivant l'équilibre de l'indicateur peut être réarrangée :

$$\begin{aligned} [H_3O^+]/K_{In} &= [HIn]/[In^-] \\ \log([H_3O^+]/K_{In}) &= \log([HIn]/[In^-]) \\ \log([H_3O^+]) - \log(K_{In}) &= -\log([In^-]/[HIn]) \\ -pH + pK_{In} &= -\log([In^-]/[HIn]) \\ pH &= pK_{In} + \log([In^-]/[HIn]) \end{aligned}$$

La dernière formule est la même que l'équation de Henderson-Hasselbalch, ce qui signifie que cette équation peut également être appliquée pour décrire l'équilibre des indicateurs.

Lorsque  $[H_3O^+]$  a la même valeur numérique que  $K_{In}$ , le rapport de  $[In^-]$  à  $[HIn]$  est égal à 1, ce qui signifie que 50% de l'indicateur est présent sous la forme rouge (HIn) et 50% sous la forme ionique jaune ( $In^-$ ), et que la solution apparaît de couleur orange. Lorsque la concentration en ions hydronium augmente jusqu'à  $8 \times 10^{-4} M$  (un pH de 3,1), la solution devient rouge. Aucun changement de couleur n'est visible en cas d'augmentation supplémentaire de la concentration en ions hydronium (diminution du pH). À une concentration d'ions hydronium de  $4 \times 10^{-5} M$  (un pH de 4,4), la plus grande partie de l'indicateur se trouve sous la forme ionique jaune, et une nouvelle diminution de la concentration d'ions hydronium (augmentation du pH) ne produit pas de changement de couleur visible. La plage de pH comprise entre 3,1 (rouge) et 4,4 (jaune) est l'**intervalle de changement de couleur** du méthyl-orange ; le changement de couleur prononcé a lieu entre ces valeurs de pH.

De nombreuses substances différentes peuvent être utilisées comme indicateurs, en fonction de la réaction particulière à surveiller. Par exemple, les anthocyanes sont une classe de molécules organiques que l'on trouve dans les fruits, les légumes, les céréales et les fleurs, et leur couleur dépend fortement du pH. Leur couleur change progressivement du rouge au jaune au fur et à mesure que le pH passe de 1 à 13 (voir le tableau 6.3.1 ci-dessous). Dans tous les cas, cependant, un bon indicateur doit avoir les propriétés suivantes :

Le changement de couleur doit être facilement détectable.

Le changement de couleur doit être rapide.

La molécule indicatrice ne doit pas réagir avec la substance titrée.

Pour réduire les erreurs, l'indicateur doit avoir un  $pK_{In}$  qui se situe dans une unité de pH du pH attendu au point d'équivalence du titrage.



**Figure 6.3.1.** Solutions aqueuses d'anthocyanes extraites de pétunias.

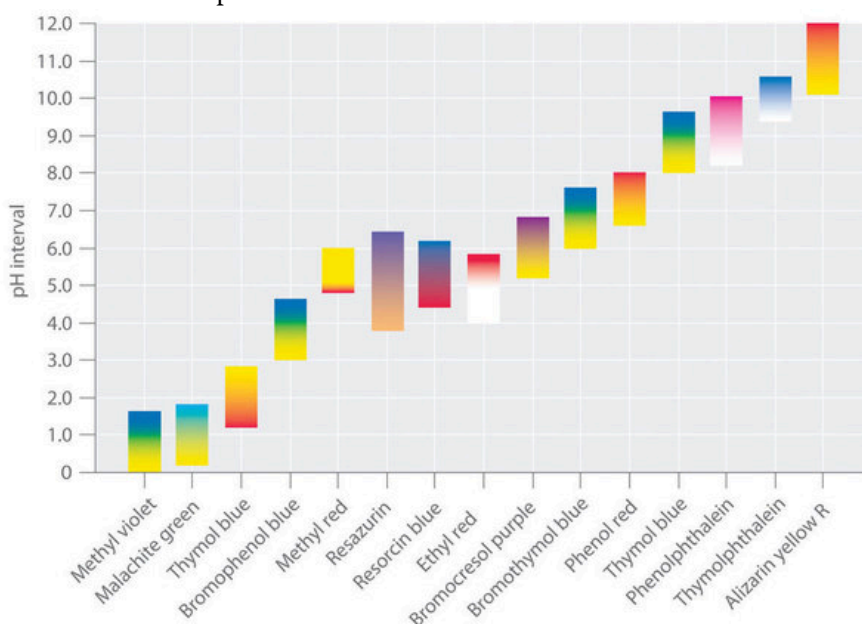
**Tableau 6.3.1** Couleur et pH des anthocyanes

## Couleur et pH des anthocyanes

pH	La couleur des anthocyanes
1	rouge
4	bleu-rouge
6	violet
8	bleu
12	vert
13	jaune

Des indicateurs synthétiques ont été développés qui répondent à ces critères et couvrent pratiquement toute la gamme des pH. La figure 6.3.2 montre la gamme approximative de pH sur laquelle certains indicateurs courants changent de couleur et leur changement de couleur. En outre, certains indicateurs (comme le bleu de thymol) sont des acides ou des bases polyprotiques, qui changent de couleur deux fois à des valeurs de pH très différentes.

Indicator	$pK_{in}$	Color change
Alizarin yellow R	11.0	yellow to red
Thymolphthalein	9.9	colorless to blue
Phenolphthalein	9.5	colorless to pink
Thymol blue	9.2	yellow to blue
Phenol red	7.4	yellow to red
Bromothymol blue	7.3	yellow to blue
Bromocresol purple	6.4	yellow to purple
Ethyl red	5.4	colorless to red
Resorcin blue	5.3	red to blue
Resazurin	5.1	orange to violet
Methyl red	5.0	red to yellow
Bromophenol blue	4.1	yellow to blue
Thymol blue	1.7	red to yellow
Malachite green	1.3	yellow to turquoise
Methyl violet	0.8	yellow to blue



**Figure 6.3.2.** Quelques indicateurs communs acide-base. Les couleurs approximatives sont indiquées, ainsi que les valeurs  $pK_{In}$  et la plage de pH sur laquelle la couleur change.

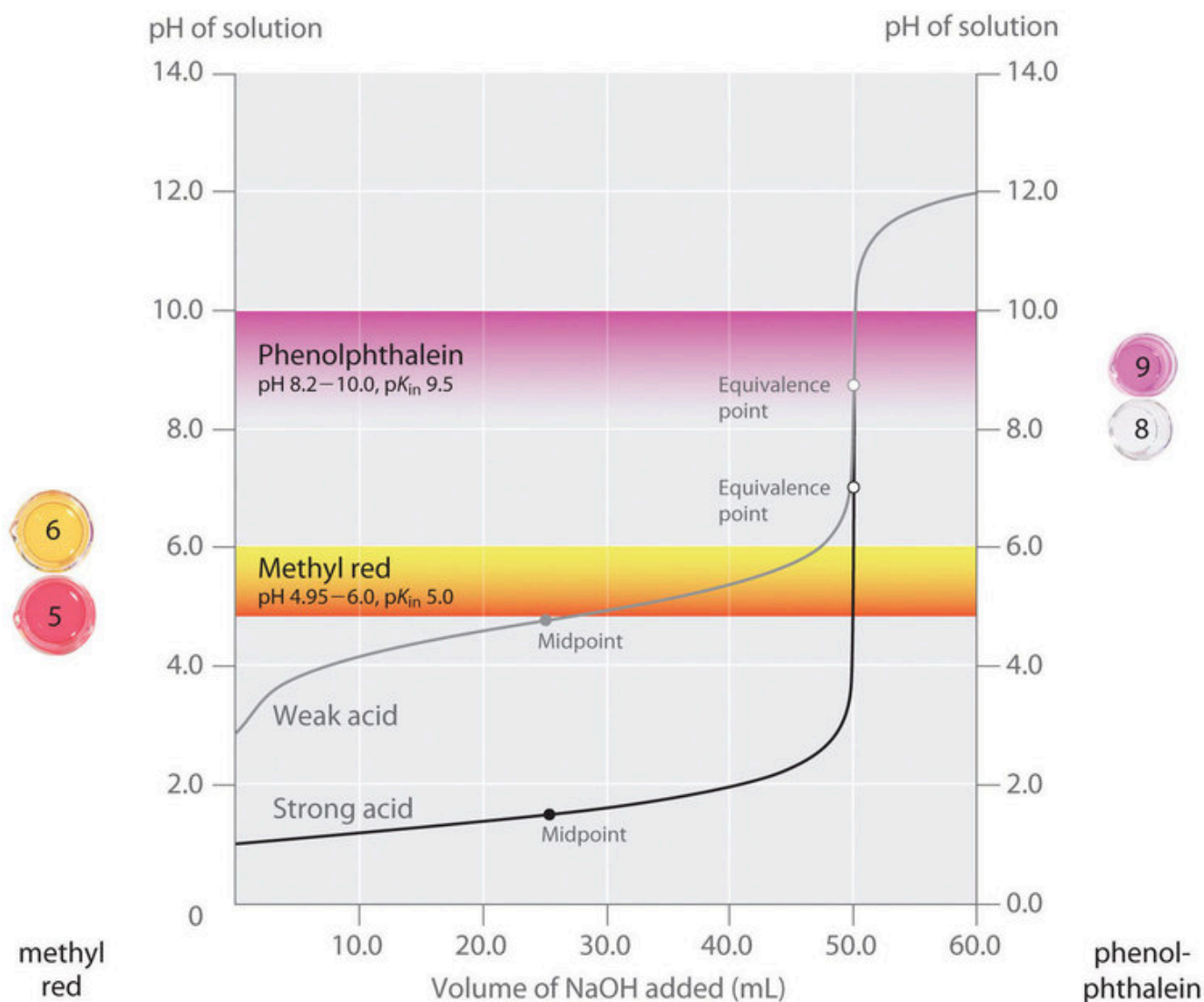
Il est important de savoir qu'un indicateur ne change pas brusquement de couleur à une valeur de pH donnée ; au contraire, il subit un titrage comme tout autre acide ou base. Lorsque la concentration de  $\text{HIn}$  diminue et que la concentration de  $\text{In}^-$  augmente, la couleur de la solution passe lentement de la couleur caractéristique de  $\text{HIn}$  à celle de  $\text{In}^-$ . Comme nous le verrons plus tard, la  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$  passe de 0,1 à un pH inférieur d'une unité au  $\text{pK}_{\text{In}}$  à 10 à un pH supérieur d'une unité au  $\text{pK}_{\text{In}}$ . Ainsi, la plupart des indicateurs changent de couleur sur une plage de pH d'environ deux unités de pH.

Nous avons déclaré qu'un bon indicateur doit avoir une valeur  $\text{pK}_{\text{In}}$  proche du pH attendu au point d'équivalence. Pour un titrage à forte teneur en acide et en base, le choix de l'indicateur n'est pas particulièrement critique en raison de la très grande variation du pH qui se produit autour du point d'équivalence (nous verrons cela plus tard). En revanche, utiliser le mauvais indicateur pour un titrage d'un acide faible ou d'une base faible peut entraîner des erreurs relativement importantes.

L'importance du choix de l'indicateur est illustrée dans la figure 6.3.3. Cette figure montre les courbes du pH en fonction du volume de base ajoutée pour deux courbes de titrage distinctes : une solution 0,100 M de NaOH est utilisée pour titrer a) 50,0 ml d'une solution 0,100 M d'un acide fort (HCl) et b) 50,0 ml d'une solution 0,100 M d'un acide faible ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Pour ces deux titrages, le nombre de moles d'acide initial présent est de 0,00500 mol ( $0,100 \text{ molL}^{-1} \times 0,0500 \text{ L}$ ). Le **point d'équivalence** du titrage se produit lorsque la quantité de base ajoutée est égale à la quantité d'acide initial. Comme 0,00500 mol d'acide est présent dans les deux titrages, dans les deux cas, le point d'équivalence se produit lorsqu'exactly 50,0 ml de NaOH 0,100 M ont été ajoutés. Notez que, pour les deux titrages, les courbes deviennent presque verticales autour de 50,0 ml de NaOH ajouté : comme nous sommes proches du point d'équivalence autour de ce volume, chaque goutte de NaOH provoque une augmentation relativement forte du pH de la solution.

La figure montre également les plages de pH sur lesquelles deux indicateurs communs (le rouge de méthyle,  $\text{pK}_{\text{In}} = 5,0$ , et la phénolphthaléine,  $\text{pK}_{\text{In}} = 9,5$ ) changent de couleur. Les barres horizontales indiquent les plages de pH sur lesquelles les deux indicateurs changent de couleur. Notez que pour la courbe de titrage du HCl, les deux indicateurs ont des plages de pH qui se situent complètement dans la partie verticale de la courbe de titrage. Par conséquent, les deux indicateurs changent de couleur autour du point d'équivalence, lorsqu'environ 50 ml de NaOH ont été ajoutés. Par conséquent, ces deux indicateurs pourraient être utilisés dans le titrage de l'acide fort.

En revanche, le titrage de l'acide acétique donnera des résultats très différents selon que l'on utilise comme indicateur le rouge de méthyle ou la phénolphthaléine. La phénolphthaléine présente une plage de pH qui se situe dans la partie verticale de la courbe de titrage. Par conséquent, le changement de couleur devrait être proche du point d'équivalence et la solution deviendra rose lorsqu'environ 50 ml de NaOH auront été ajoutés. En revanche, le rouge de méthyle commence à passer du rouge au jaune autour du pH 5, qui est proche du point médian du titrage de l'acide acétique, et non du point d'équivalence. L'ajout d'environ 25-30 ml de NaOH seulement entraîne donc un changement de couleur de l'indicateur rouge de méthyle, ce qui entraîne une énorme erreur.



**Figure 6.3.3.** Choix de l'indicateur correct pour un titrage acide-base

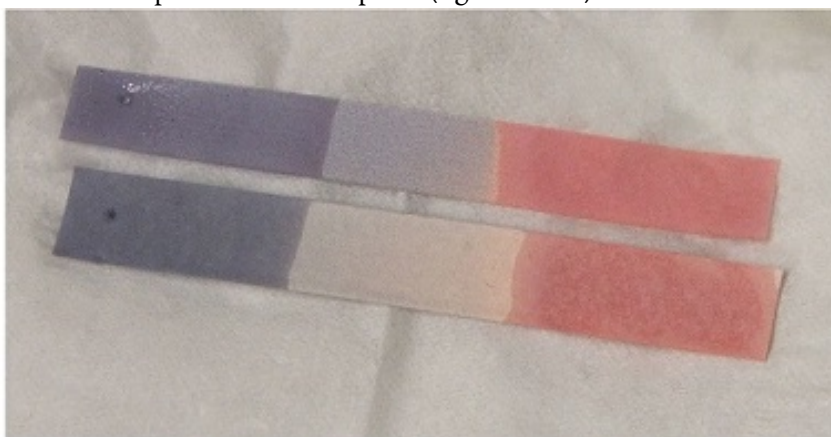
La figure 6.3.3. montre les résultats obtenus en utilisant deux indicateurs (rouge de méthyle et phénolphthaléine) pour le titrage de solutions 0,100 M d'un acide fort (HCl) et d'un acide faible (acide acétique) avec du NaOH 0,100 M. En raison de la pente de la courbe de titrage d'un acide fort autour du point d'équivalence, l'un ou l'autre indicateur changera rapidement de couleur au point d'équivalence pour le titrage de l'acide fort. En revanche, le  $pK_{In}$  du rouge de méthyle (5,0) est très proche du  $pK_a$  de l'acide acétique (4,76) ; le point médian du changement de couleur du rouge de méthyle se situe près du point médian du titrage, plutôt qu'au point d'équivalence.

**Quand une titration est-elle terminée ?**

Lorsqu'un acide est titré avec une base, il y a généralement un changement soudain du pH de la solution au *point d'équivalence* (où la quantité de réactif de titrage ajoutée est égale à la quantité d'acide initialement présente). Si quelques gouttes de solution d'indicateur ont été ajoutées, cette forte augmentation du pH provoque un changement brusque de couleur, appelé **point d'équivalence** de l'indicateur. *Les termes "point final" et "point d'équivalence" ne sont pas interchangeables.* Le titrage est terminé lorsque le point d'équivalence est atteint et que l'indicateur change de couleur. Cela peut varier en fonction de l'indicateur utilisé. Où se trouve le point final du rouge de méthyle dans la figure 6.3.3. De la phénolphthaléine ? Quelle serait la précision des résultats d'un titrage avec un acide faible et du rouge de méthyle ? Avec la phénolphthaléine ? S'agit-il d'une sous-estimation ou d'une surestimation ?

En général, pour les titrages d'acides forts avec des bases fortes (et vice versa), tout indicateur ayant un  $pK_{In}$  compris entre environ 4,0 et 10,0 fera l'affaire. Pour le titrage d'un acide faible, cependant, le pH au point d'équivalence est supérieur à 7,0, de sorte qu'un indicateur tel que la phénolphthaléine ou le bleu de thymol, avec un  $pK_{In} > 7,0$ , est plus approprié. Inversement, pour le titrage d'une base faible, lorsque le pH au point d'équivalence est inférieur à 7,0, un indicateur tel que le rouge de méthyle ou le bleu de bromocrésol, avec un  $pK_{In} < 7,0$ , doit être utilisé.

L'existence de nombreux indicateurs différents avec des couleurs et des valeurs  $pK_{In}$  différentes permet également d'estimer le pH d'une solution sans utiliser un coûteux pH-mètre électronique et une électrode pH fragile. Des bandes de papier ou de plastique imprégnées de combinaisons d'indicateurs sont utilisées comme "papier pH", qui permet d'estimer le pH d'une solution en y trempant simplement un morceau de papier pH et en comparant la couleur résultante avec les étalons imprimés sur le récipient (figure 6.3.4).



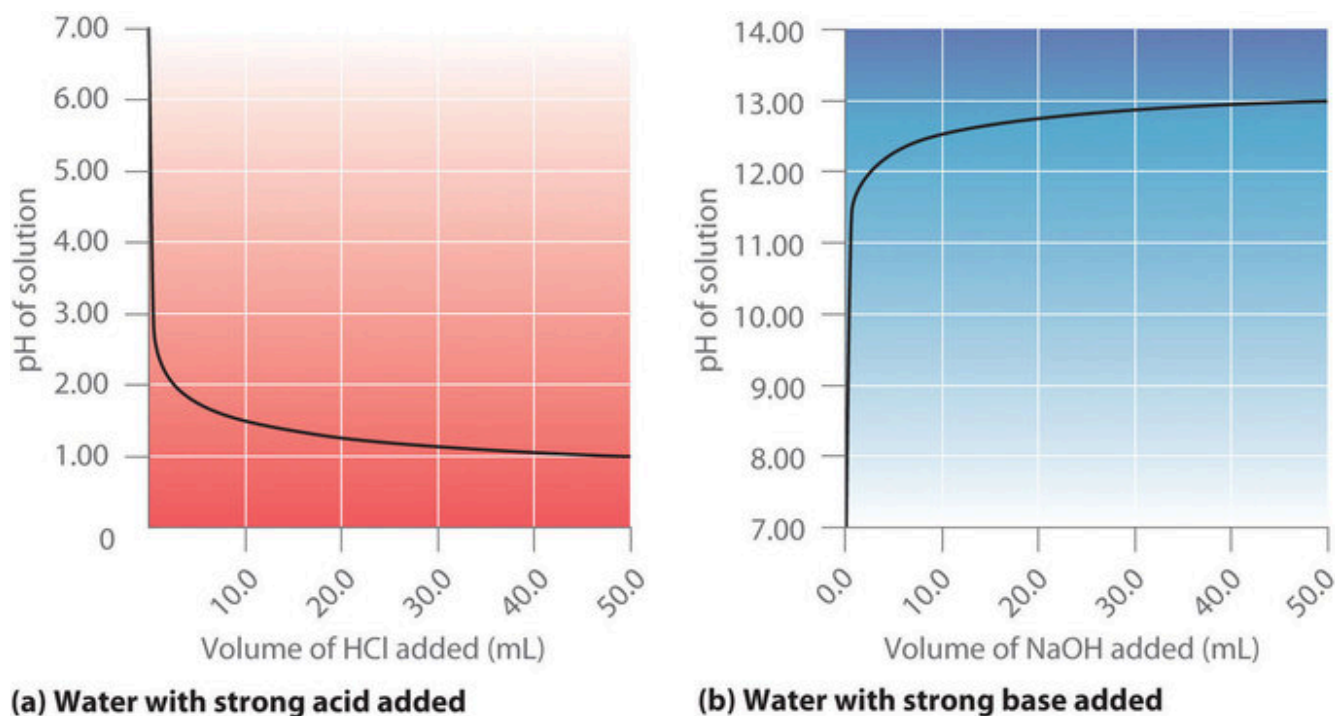
**Figure 6.3.4.** Papier pH. Le papier pH contient un ensemble d'indicateurs qui changent de couleur à différentes valeurs de pH. Le pH approximatif d'une solution peut être déterminé en trempant simplement une bande de papier dans la solution et en comparant la couleur aux normes fournies.

## Titrages des acides forts et des bases

La figure 6.3.2 (a) montre un graphique du pH lorsque du HCl 0,20 M est progressivement ajouté à

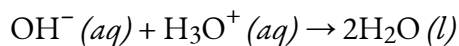


50,00 ml d'eau pure. Le pH de l'échantillon dans le flacon est initialement de 7,00 (comme prévu pour l'eau pure), mais il diminue très rapidement au fur et à mesure que l'on ajoute du HCl. Le pH finit par s'approcher d'une limite lorsque la concentration de l'échantillon s'approche de sa valeur maximale (0,20 M HCl). En revanche, la figure 6.3.1 (b) montre que lorsque du NaOH 0,20 M est ajouté à 50,00 ml d'eau distillée, le pH (initialement 7,00) monte très rapidement au début, mais ensuite plus progressivement, pour finalement approcher une limite lorsque la concentration de NaOH s'approche de son maximum. Comme vous pouvez le voir sur ces graphiques, la courbe de pH pour l'ajout d'une base est l'image miroir de la courbe pour l'ajout d'un acide.



**Figure 6.3.2.** pH de la solution en fonction du volume d'un acide fort ou d'une base forte ajouté à l'eau distillée. (a) Lorsque du HCl 0,20 M est ajouté à 50,0 ml d'eau distillée, le pH diminue rapidement jusqu'à atteindre un minimum (le pH du HCl 0,20 M). (b) Inversement, lorsque du NaOH 0,20 M est ajouté à 50,0 ml d'eau distillée, le pH augmente rapidement jusqu'à atteindre un maximum (le pH du NaOH 0,20 M).

Supposons que nous ajoutions maintenant du NaOH 0,20 M à 50,0 ml d'une solution de HCl 0,10 M. La figure 6.3.3 (a) montre le pH observé en fonction du NaOH ajouté. Comme le HCl est un acide fort qui est complètement ionisé dans l'eau, le  $[H_3O^+]$  initial est de 0,10 M, et le pH initial est de 1,00. L'ajout de NaOH diminue la concentration de  $H_3O^+$  en raison de la réaction de neutralisation :



Ainsi, au fur et à mesure que l'on ajoute du NaOH, le HCl est consommé, et le pH de la solution augmente progressivement. Cependant, près du point d'équivalence, il *ne* reste plus *qu'une petite fraction* du HCl initialement présent, et le pH augmente donc beaucoup plus rapidement à mesure que chaque goutte de NaOH est ajoutée. Pour le titrage d'un acide fort monoprotique (HCl) avec une base forte monobasique

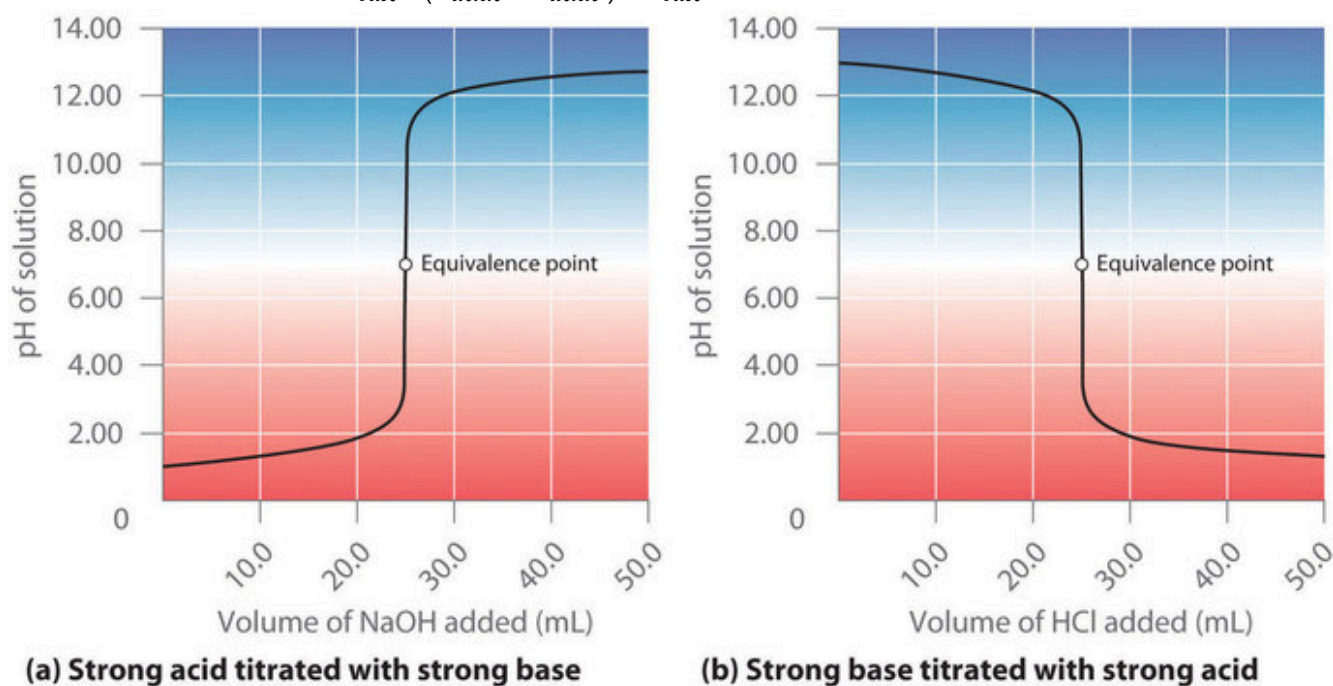
(NaOH), nous pouvons calculer le volume de base nécessaire pour atteindre le point d'équivalence à partir de la relation suivante :

$$\text{moles d'acide} = \text{moles de base}$$

$$C_{\text{acide}} \times V_{\text{acide}} = C_{\text{base}} \times V_{\text{base}}$$

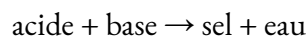
Dans notre titrage, 50,0 ml d'une solution 0,10 M de HCl, sont titrés avec du NaOH 0,20 M. Nous pouvons donc résoudre pour  $V_{\text{base}}$ , le volume de base nécessaire pour atteindre le point d'équivalence :

$$V_{\text{base}} = (C_{\text{acide}} \times V_{\text{acide}}) / C_{\text{base}} = 0,0250 \text{ L} = 25,0 \text{ mL}$$



**Figure 6.3.3.** Le titrage (a) d'un acide fort avec une base forte et (b) d'une base forte avec un acide fort(a) Comme du NaOH 0,20 M est lentement ajouté à 50,0 ml de HCl 0,10 M, le pH augmente lentement au début, puis très rapidement à l'approche du point d'équivalence, et enfin augmente lentement une fois de plus. (b) Inversement, lorsque du HCl 0,20 M est lentement ajouté à 50,0 ml de NaOH 0,10 M, le pH diminue lentement au début, puis très rapidement à l'approche du point d'équivalence, et enfin diminue lentement une fois de plus.

Au point d'équivalence (lorsque 25,0 ml de solution de NaOH ont été ajoutés), la neutralisation est complète. Rappelons au chapitre 5 que toutes les réactions de neutralisation acide-base suivent l'équation générale



Dans la réaction  $\text{HCl} + \text{NaOH}$ , le sel produit est du NaCl, qui ne s'hydrolyse pas et est donc un sel *neutre*. En général, les titrages d'un acide fort et d'une base forte donnent des sels neutres, et donc le pH de la solution au point d'équivalence est toujours de 7,00. Au-delà du point d'équivalence, l'ajout de NaOH supplémentaire produit une augmentation rapide du pH, mais le pH finit par s'éloigner de la valeur maximale, le pH de 0,20 M de NaOH.

Comme le montre la figure 6.3.3 (b), le titrage de 50,0 ml d'une solution de NaOH 0,10 M avec

du HCl 0,20 M produit une courbe de titrage qui est presque l'image miroir de la courbe de titrage de la figure 6.3.2 (a). Le pH est initialement de 13,00, et il diminue lentement à mesure que l'on ajoute du HCl. À l'approche du point d'équivalence, le pH diminue rapidement avant de se stabiliser à une valeur d'environ 0,70, le pH de 0,20 M HCl.

En conclusion, les titrages d'acides forts avec des bases fortes (ou vice-versa) produisent une courbe en forme de S. La courbe n'est pas tout à fait parfaitement symétrique car l'augmentation constante du volume de la solution pendant le titrage entraîne une plus grande dilution de la solution. Comme les acides forts et les bases fortes s'ionisent complètement dans l'eau, la position et la forme exactes de la courbe ne dépendent que des *concentrations de l'acide* et de la base utilisés, et non de leur *identité*. Enfin, ces titrages produisent toujours des sels neutres, de sorte que la solution aqueuse obtenue au point d'équivalence a toujours un pH de 7.

### Exemple 6.3.1 – Acide chlorhydrique

Calculer le pH de la solution après avoir ajouté 24,90 ml de NaOH 0,200 M à 50,00 ml de HCl 0,100 M.

#### Solution

Calculer le nombre de millimoles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{OH}^-$  pour déterminer lequel, le cas échéant, est en excès après la réaction de neutralisation. Si une espèce est en excès, calculez la quantité qui reste après la réaction de neutralisation.

Comme 0,100 mol/L équivaut à 0,100 mmol/mL, le nombre de millimoles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans 50,00 ml de HCl 0,100 M peut être calculé comme suit :

$$50,00 \text{ mL}(0,100 \text{ mmol HCl/mL}) = 5,00 \text{ mmol HCl} = 5,00 \text{ mmol H}_3\text{O}^+$$

Le nombre de millimoles de NaOH ajoutées est le suivant :

$$24,90 \text{ mL}(0,200 \text{ mmol NaOH/mL}) = 4,98 \text{ mmol NaOH} = 4,98 \text{ mmol OH}^-$$

Ainsi, le  $\text{H}_3\text{O}^+$  est en excès. Pour neutraliser complètement l'acide, il faut ajouter 5,00 mmol de  $\text{OH}^-$  à la solution de HCl. Comme seulement 4,98 mmol de  $\text{OH}^-$  ont été ajoutés, la quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en excès est de  $5,00 \text{ mmol} - 4,98 \text{ mmol} = 0,02 \text{ mmol}$  de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Déterminer le volume final de la solution. Calculer la concentration de l'espèce en excès et convertir cette valeur en pH.

Le volume final de la solution est de  $50,00 \text{ ml} + 24,90 \text{ ml} = 74,90 \text{ ml}$ , la concentration finale de  $\text{H}_3\text{O}^+$  est donc la suivante :

$$[\text{H}^+] = 0,02 \text{ mmol H}^+ / 74,90 \text{ mL} = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

C'est pourquoi,

$$\text{pH} \approx -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3 \times 10^{-4}) = 3,5$$

Ce chiffre est nettement inférieur au pH de 7,00 pour une solution neutre.

### Vérifiez votre apprentissage 6.3.1 – Acide chlorhydrique

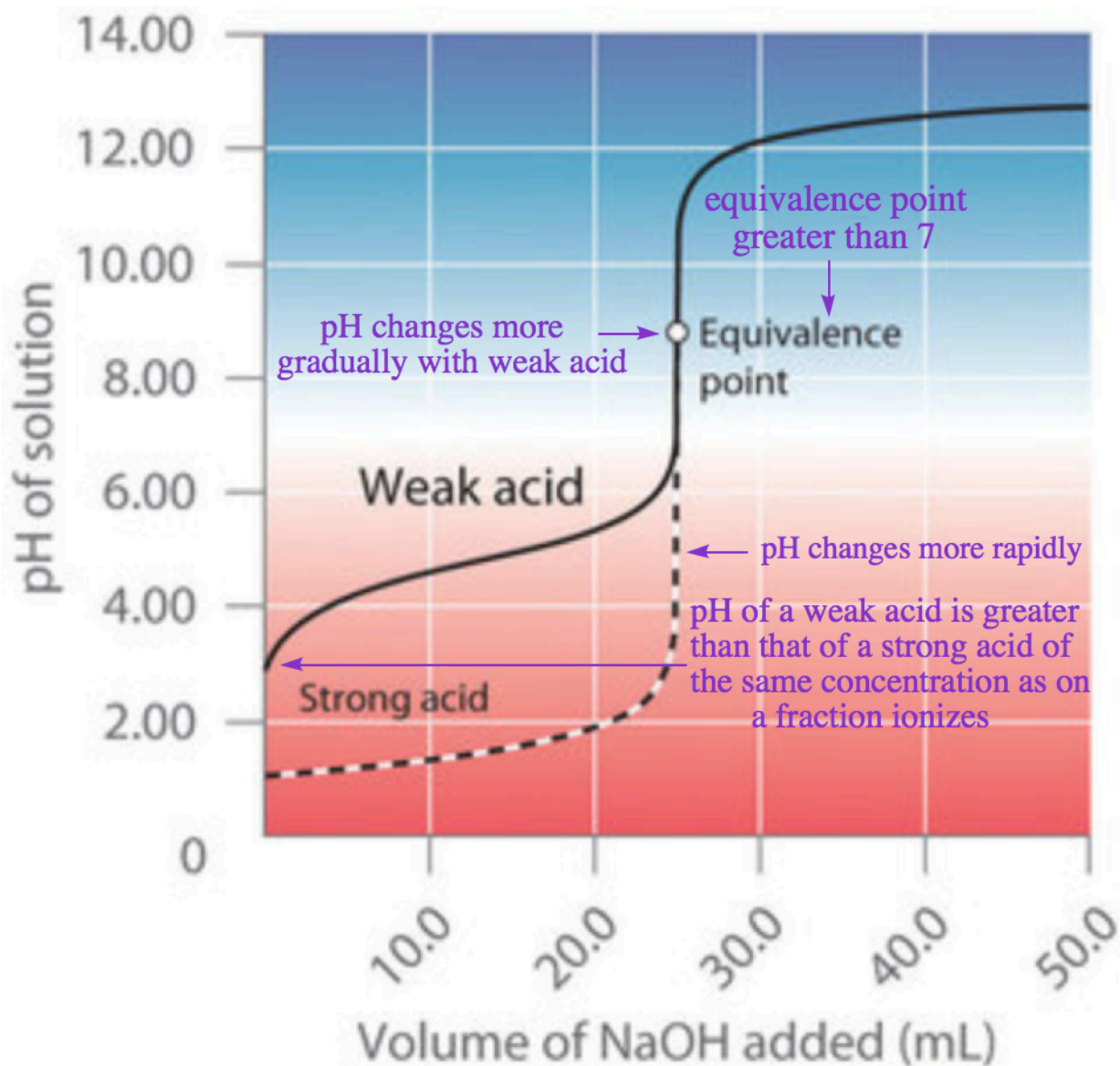
Calculer le pH d'une solution préparée en ajoutant 40,00 ml de HCl 0,237 M à 75,00 ml d'une solution de NaOH 0,133 M.

#### Réponse

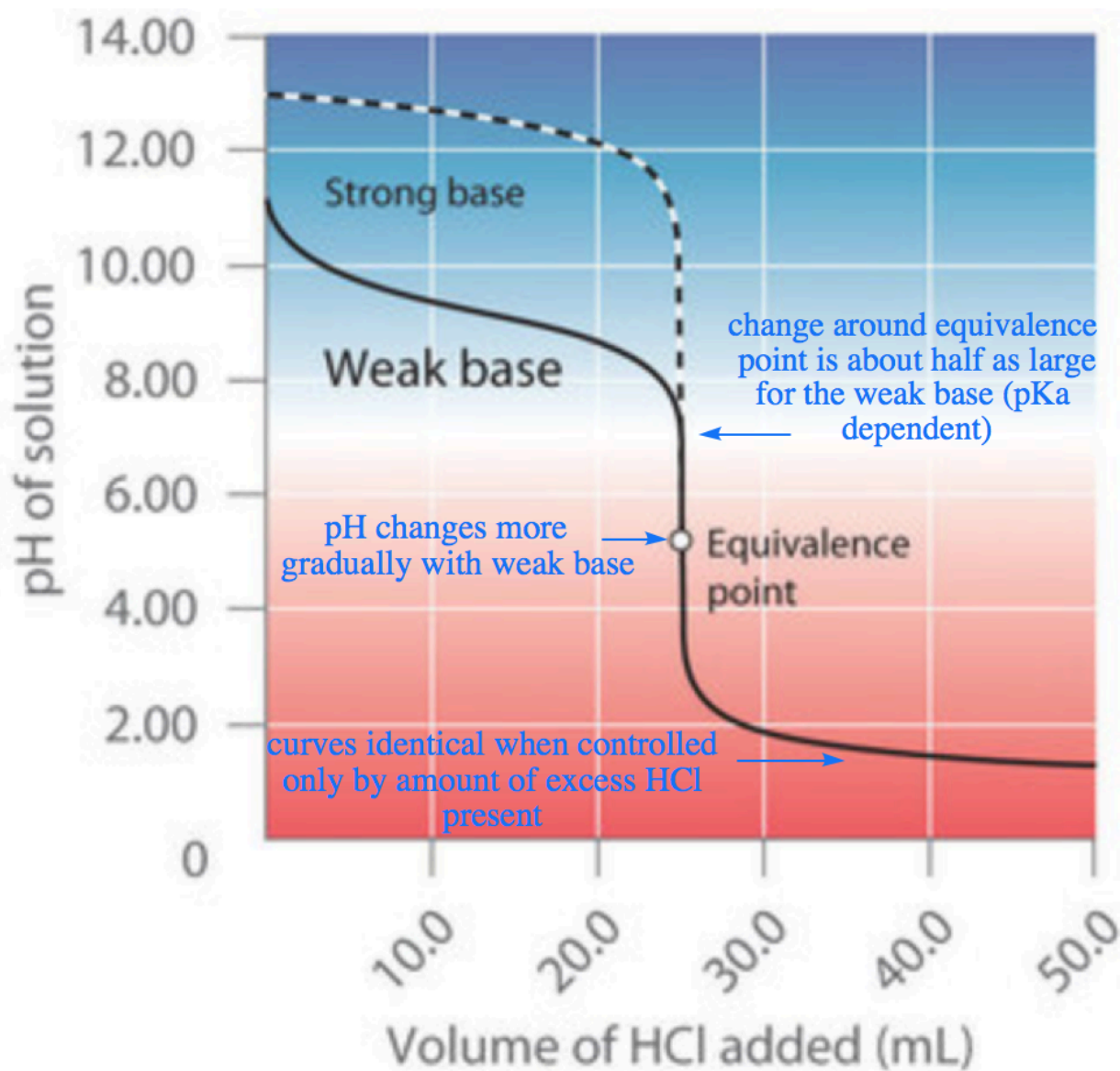
## 11.6

**Titrages des acides et des bases faibles**

Contrairement aux acides et aux bases fortes, la forme de la courbe de titrage d'un acide faible ou d'une base faible dépend fortement de l'identité de l'acide ou de la base et du  $K_a$  ou  $K_b$  correspondant. Comme nous le verrons, le pH change aussi beaucoup plus progressivement autour du point de demi-équivalence dans le titrage d'un acide faible ou d'une base faible. Comme vous l'avez appris précédemment, le  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  d'une solution d'acide faible (HA) n'est pas égal à la concentration de l'acide mais dépend à la fois de son  $K_a$  et de sa concentration. Comme seule une fraction d'un acide faible se dissocie,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est inférieur à [HA]. Ainsi, le pH d'une solution d'un acide faible est supérieur au pH d'une solution d'un acide fort de même concentration. La figure 6.3.4 (a) montre la courbe de titrage pour 50,0 ml d'une solution d'acide acétique 0,100 M avec du NaOH 0,200 M superposée à la courbe de titrage de HCl 0,100 M présentée dans la partie (a) de la figure 6.3.2.



**(a) Weak acid titrated with strong base**



### (b) Weak base titrated with strong acid

**Figure 6.3.4.** Le titrage de (a) un acide faible avec une base forte et (b) une base faible avec un acide fort. (a) En ajoutant lentement du NaOH 0,200 M à 50,0 ml d'acide acétique 0,100 M, le pH augmente d'abord lentement, puis rapidement à l'approche du point d'équivalence, et enfin plus lentement. La courbe correspondante pour le titrage de 50,0 ml de HCl 0,100 M avec du NaOH 0,200 M est représentée par une ligne pointillée. (b) Lorsque l'on ajoute lentement du HCl 0,200 M à 50,0 ml de  $\text{NH}_3$  0,100 M, le pH diminue d'abord lentement, puis rapidement à l'approche du point d'équivalence, et enfin il diminue à nouveau plus lentement. La courbe correspondante pour le titrage de 50,0 ml de NaOH 0,100 M avec du HCl 0,200 M est représentée par une ligne pointillée.

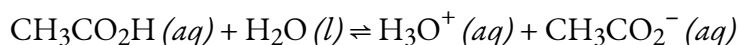
En dessous du point d'équivalence, les deux courbes sont très différentes. Tout d'abord, notez qu'avant

l'ajout de toute base, le pH initial de la solution d'acide acétique est supérieur au pH initial de la solution de HCl, ceci est dû au fait que l'acide acétique est un acide faible et qu'il ne s'ionise donc pas complètement en solution. Deuxièmement, notez que les courbes entre le point initial et le point d'équivalence ont des formes différentes : pour le titrage de l'acide acétique, le pH change plus rapidement au début, se stabilise légèrement, puis recommence à augmenter à mesure que l'on s'approche du point d'équivalence. Enfin, notez également que le pH de la solution au point d'équivalence est supérieur à 7,00, c'est-à-dire que la solution est basique. Au-delà du point d'équivalence, cependant, les deux courbes sont identiques : une fois l'acide neutralisé, le pH de la solution est contrôlé uniquement par la quantité de NaOH en *excès*, que l'acide soit faible ou fort.

N'examinons pas de manière plus quantitative la construction des courbes de titrage. La courbe de la figure 6.3.4 (a) a été créée en calculant le pH de départ de la solution d'acide acétique avant l'ajout de NaOH, puis en calculant le pH de la solution après l'ajout de volumes croissants de NaOH. Dans la sous-section suivante, nous allons passer en revue ces calculs pour trois points de la courbe, en utilisant le pK<sub>a</sub> de l'acide acétique (4,74 à 25°C).

## Calcul du pH initial d'une titration

Comme nous l'avons vu précédemment, si nous connaissons le K<sub>a</sub> ou le K<sub>b</sub> et la concentration initiale d'un acide faible ou d'une base faible, respectivement, nous pouvons calculer le pH d'une solution d'un acide faible ou d'une base faible en établissant un tableau ICE. Dans cette situation, la concentration initiale d'acide acétique est de 0,100 M. Si nous définissons *x* comme [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], le tableau des concentrations pour l'ionisation de l'acide acétique 0,100 M est le suivant :



ICE	[CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	[CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]
<b>initial</b>	0,100 M	0 M	* 0 M
<b>changement</b>	-x	+x	+x
<b>à l'équilibre</b>	0,100 - x	x	x

\*Remarque : dans cet exemple et tous les suivants, nous ne tiendrons pas compte des [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] et [OH<sup>-</sup>] dus à l'autoionisation de l'eau, car ces quantités seront négligeables.

Insérer les expressions des concentrations finales dans l'équation d'équilibre (et utiliser des approximations),

$$K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-])}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{x^2}{(0,100-x)} \approx \frac{x^2}{0,100} = 1,8 \times 10^{-5}$$

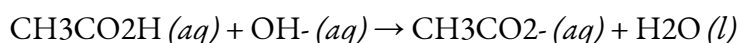
La résolution de cette équation donne  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Le pH d'une solution d'acide acétique à  $0,100 \text{ M}$  est donc le suivant :

$$\text{pH} = -\log(1,32 \times 10^{-3}) = 2,879$$

C'est le pH initial de notre courbe de titrage (*c'est-à-dire l'ordonnée à l'origine*, où le volume de base ajoutée est de 0 ml).

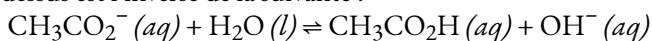
### Calcul du pH pendant le titrage

Considérons maintenant ce qui se passe lorsque nous ajoutons 5,00 ml de NaOH 0,200 M à 50,00 ml de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 0,100 M (toujours selon la figure 6.3.3 (a)). Comme la réaction de neutralisation se poursuit jusqu'à son terme, tous les ions OH<sup>-</sup> ajoutés réagiront avec l'acide acétique pour générer de l'ion acétate et de l'eau :



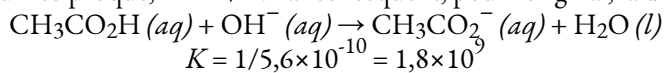
#### Flèches d'équilibre

Vous vous demandez pourquoi la réaction ci-dessus comporte une flèche à sens unique au lieu d'une flèche d'équilibre ? La réaction ci-dessus est l'inverse de la suivante :



Rappelons au chapitre 5 que cette équation correspond à l'hydrolyse de la base conjuguée de l'acide acétique, et nous pouvons déterminer sa constante d'équilibre,  $K_b$ , comme :  $K_w/K_a = 5,6 \times 10^{-10}$ .

Rappelons maintenant, à partir du chapitre 4, que lorsqu'un équilibre est inversé, la valeur de la constante d'équilibre doit être la valeur réciproque,  $K' = 1/K$ . Par conséquent, pour l'original, la direction de l'avance :



Cette valeur est énorme, indiquant une réaction fortement favorisée par le produit, et nous pouvons donc dessiner une flèche à sens unique et utiliser la stœchiométrie simple pour résoudre nos calculs.

Tous les problèmes de ce type doivent être résolus en deux étapes : un calcul stœchiométrique suivi d'un calcul d'équilibre. Dans la première étape, nous utilisons la stœchiométrie de la réaction de neutralisation pour calculer les quantités d'acide et de base conjuguée présentes en solution après que la réaction de neutralisation a eu lieu. Dans la deuxième étape, nous utilisons l'équation d'équilibre pour déterminer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  de la solution résultante.

#### Étape 1 – La stœchiométrie d'abord

Pour déterminer la quantité d'acide et de base conjuguée en solution après la réaction de neutralisation, nous calculons la quantité de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H dans la solution d'origine et la quantité de OH<sup>-</sup> dans la solution de NaOH qui a été ajoutée. La solution d'acide acétique contenait à l'origine

$$50,00\text{mL} \cdot (0,100 \text{ mmol CH}_3\text{CO}_2\text{H/mL}) = 5,00\text{mmol CH}_3\text{CO}_2\text{H}$$

La solution de NaOH ajoutée contenait 5,00 ml x 0,200 mmol de NaOH/mL = 1,00 mmol de NaOH



La comparaison de ces deux montants montre que le  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  est en excès. Comme  $\text{OH}^-$  réagit avec le  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  selon une stoechiométrie 1:1, la quantité de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  en excès est la suivante :

$$5.00 \text{ mmol CH}_3\text{CO}_2\text{H} - 1.00 \text{ mmol OH}^- = 4.00 \text{ mmol CH}_3\text{CO}_2\text{H}$$

Chaque mmol de  $\text{OH}^-$  réagit pour produire 1 mmol d'ion acétate, de sorte que la quantité finale de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  est de 1,00 mmol.

La stoechiométrie de la réaction est résumée dans le tableau suivant, souvent appelé tableau BAMA ou tableau de stoechiométrie, qui indique le nombre de moles des différentes espèces et les changements qui en résultent à la suite d'une réaction qui se déroule à 100 % :

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (aq) + \text{OH}^- (aq) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- (aq) + \text{H}_2\text{O} (l)$
<b>Avant</b> 5,00 mmol 0 mmol
<b>Ajout</b> 1,00 mmol
<b>Modification</b> -1,00 mmol – 1,00 mmol + 1,00 mmol
<b>Après</b> 4,00 mmol 0 mmol 1,00 mmol

Remarque : les tableaux ICE permettent de suivre l'évolution des concentrations ou des pressions dans un problème d'équilibre. Il *ne s'agit pas* d'un tableau ICE, car il s'agit d'une réaction à sens unique qui se répercute à 100 % sur les produits, et le calcul est donc un problème de type réactif limite.

Le tableau BAMA indique que la quantité initiale d'acétate et la quantité finale d'ions  $\text{OH}^-$  sont égales à 0. Cependant, comme une solution aqueuse d'acide acétique contient toujours au moins une petite quantité d'ions acétate en équilibre avec l'acide acétique, la concentration initiale d'acétate n'est pas réellement égale à 0. Cette valeur peut être ignorée dans ce calcul car la quantité de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  en équilibre est insignifiante par rapport à la quantité d' $\text{OH}^-$  ajoutée. En outre, en raison de l'autoionisation de l'eau, aucune solution aqueuse ne peut contenir 0 mmol de  $\text{OH}^-$ , mais la quantité de  $\text{OH}^-$  due à l'autoionisation de l'eau est également insignifiante par rapport à la quantité de  $\text{OH}^-$  ajoutée. Nous utilisons les quantités initiales des réactifs pour déterminer la stoechiométrie de la réaction et reportons la prise en compte de l'équilibre à la seconde moitié du problème.

### Étape 2 – Maintenant, activez l'équilibre acide-base

Pour calculer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  à l'équilibre après l'addition de  $\text{NaOH}$ , nous devons d'abord recalculer  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$  et  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$  en utilisant le nombre de millimoles de chacun et le volume total de la solution à ce point du titrage :

$$\text{total volume} = 50.00 \text{ mL} + 5.00 \text{ mL} = 55.00 \text{ mL}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 4.00 \text{ mmol CH}_3\text{CO}_2\text{H} / 55.00\text{mL} = 7.27 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 1.00 \text{ mmol CH}_3\text{CO}_2^- / 55.00\text{mL} = 1.82 \times 10^{-2} \text{ M}$$

En connaissant les concentrations d'acide acétique et d'ion acétate à l'équilibre et le  $K_a$  de l'acide acétique ( $1,74 \times 10^{-5}$ ), nous pouvons calculer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  à l'équilibre :

$$K_a = ([\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]) = (1,74 \times 10^{-5}) \times (7,27 \times 10^{-2} \text{ M}) / (1,82 \times 10^{-2}) = 6,95 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Calculer  $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  donne

$$\text{pH} = -\log(6,95 \times 10^{-5}) = 4,158$$

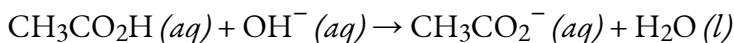
En comparant les courbes de titrage pour le HCl et l'acide acétique dans la figure 6.3.4 (a), nous voyons que l'ajout de la même quantité (5,00 ml) de NaOH 0,200 M à 50 ml d'une solution 0,100 M des deux acides provoque une variation de pH beaucoup plus faible pour le HCl (de 1,00 à 1,14) que pour l'acide acétique (2,88 à 4,16). Ceci est conforme à la description qualitative des formes des courbes de titrage au début de cette section. Répétons maintenant le processus ci-dessus pour un autre point de la courbe de titrage de l'acide acétique.

### Exemple 6.3.2 – Calcul du pH au point d'équivalence du titrage

Quel est le pH de la solution après avoir ajouté 25,00 ml de NaOH 0,200 M à 50,00 ml d'acide acétique 0,100 M ?

#### Solution

En ignorant l'ion du spectateur ( $\text{Na}^+$ ), l'équation pour la neutralisation est toujours :



Le nombre de millimoles de  $\text{OH}^-$  ajoutées après 25,00 ml est :

$$25,00\text{mL} \cdot (0,200 \text{ mmol OH}^- / \text{mL}) = 5,00 \text{ mmol OH}^-$$

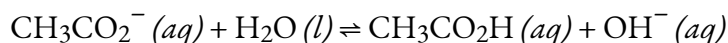
Comme le titrage a commencé avec exactement 5,00 mmol de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , le nombre de millimoles de  $\text{OH}^-$  ajouté est égal au nombre de millimoles de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , aucune espèce n'est présente en excès, et nous avons donc atteint le *point d'équivalence*. Là encore, les résultats de la réaction de neutralisation peuvent être résumés dans un tableau BAMA (stœchiométrie) :

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} (l)$
<b>Avant</b> 5,00 mmol 0 mmol
<b>Ajout</b> 5,00 mmol
<b>Modification</b> – 5,00 mmol – 5,00 mmol + 5,00 mmol
<b>Après</b> 0 mmol 0 mmol 5,00 mmol

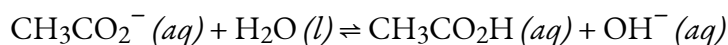
Au point d'équivalence, les 5,00 millimoles de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ont été convertis en sa base conjuguée,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ; cependant, le nouveau volume total de la solution est de 75,00 ml (50,00 + 25,00 ml), et donc sa concentration :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 5.00 \text{ mmol CH}_3\text{CO}_2^- / (50.00+25.00) \text{ mL} = 6.67 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Quel est le pH de cette solution d'acétate ? L'acétate est une base, et va donc s'hydrolyser en solution pour reformer un peu d'acide acétique, à l'équilibre :



Par conséquent, nous devons considérer la réaction de la base conjuguée avec l'eau pour calculer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  à l'équilibre et donc le pH final de la solution, en utilisant une table ICE :



ICE	$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$	$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$	$[\text{OH}^-]$
<b>Initial</b>	0.0667 M	0 M	0 M
<b>Changement</b>	-x	+x	+x
<b>Équilibre</b>	$(0.0667 - x)$	x	x

Substitution des valeurs de ce tableau dans l'équation  $K_b$ ,

$$K_b = K_w/K_a = (1.01 \times 10^{-14})/(1.74 \times 10^{-5}) = 5.80 \times 10^{-10} = x^2/0.0667$$

nous pouvons le résoudre pour obtenir  $x = 6,22 \times 10^{-6}$ . Ainsi, à l'équilibre,  $[\text{OH}^-] = 6,22 \times 10^{-6} \text{ M}$ , et le pH de la solution finale est de 8,794 (figure 6.3.4 (a)). Comme prévu pour le titrage d'un acide faible, le pH au point d'équivalence est supérieur à 7,00 parce que le produit du titrage est une base, l'ion acétate, qui s'hydrolyse ensuite pour produire  $\text{OH}^-$ .

### Vérifiez votre apprentissage 6.3.2 – Calcul du pH au point d'équivalence du titrage

125,0 ml d'une solution d'ammoniac 0,150 M sont titrés avec 45,0 ml d'une solution de HCl 0,213 M. (a) Ce titrage est-il *avant*, *après* ou *au* point d'équivalence ? (b) Calculer le pH de la solution. Le  $\text{p}K_b$  de l'ammoniac est de 4,75 à 25°C.

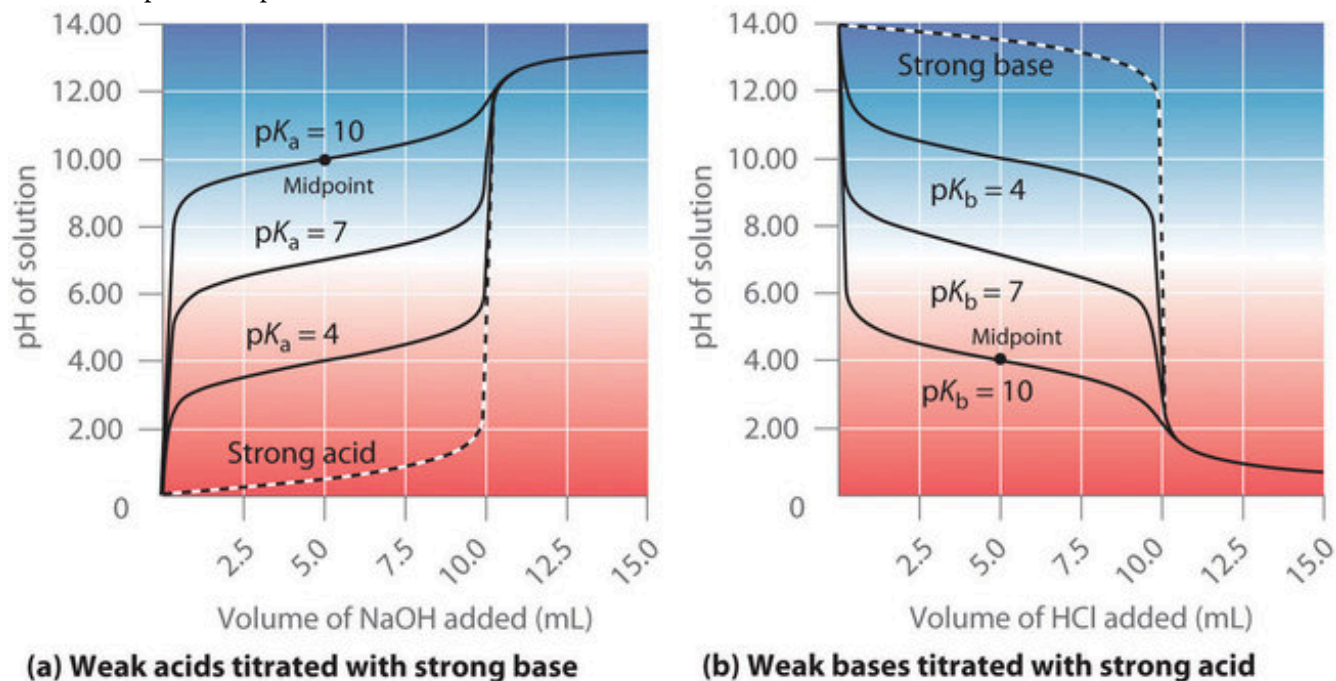
#### Réponse

Avant le point d'équivalence ; (b) 9.23

Comme le montre la figure 6.3.3 (b), la courbe de titrage du  $\text{NH}_3$ , une base faible, est l'inverse de celle de l'acide acétique. Notez en particulier que le pH au point d'équivalence dans le titrage d'une base faible est inférieur à 7,00 parce que le titrage produit un acide.

Comme nous l'avons vu précédemment, les courbes de titrage des acides forts et des bases fortes sont des courbes en S presque symétriques, où seule la *concentration*, mais pas l'*identité*, de l'espèce est pertinente.

Cependant, dans les titrages d'acides faibles ou de bases faibles, l'identité de l'acide faible ou de la base faible titrée affecte fortement la forme de la courbe de titrage. Lorsque l'acide ou la base titrée devient plus faible (son  $pK_a$  ou  $pK_b$  augmente), la variation du pH autour du point d'équivalence diminue de manière significative. Avec des solutions très diluées, la courbe devient si peu profonde qu'elle ne peut plus être utilisée pour déterminer le point d'équivalence.



**Figure 6.3.5.** Effet de la force acide ou basique sur la forme des courbes de titrage. Contrairement aux acides ou aux bases forts, la forme de la courbe de titrage d'un acide ou d'une base faible dépend du  $pK_a$  ou du  $pK_b$  de l'acide ou de la base faible titré. a) pH de la solution en fonction du volume de NaOH 1,00 M ajouté à 10,00 ml de solutions 1,00 M d'acides faibles ayant les valeurs de  $pK_a$  indiquées. b) pH de la solution en fonction du volume de HCl 1,00 M ajouté à 10,00 ml de solutions 1,00 M de bases faibles ayant les valeurs de  $pK_b$  indiquées. Les points médians sont indiqués pour les courbes de titrage correspondant à  $pK_a = 10$  et  $pK_b = 10$ .

Un point dans le titrage d'un acide faible ou d'une base faible est particulièrement important : le **point médian** (ou point de **demi-équivalence**) d'un titrage est défini comme le point auquel on a ajouté exactement assez d'acide (ou de base) pour neutraliser la *moitié de* l'acide (ou de la base) présent à l'origine et qui se situe à mi-chemin du point d'équivalence. Le point médian est indiqué dans la figure 6.3.5 pour les deux courbes les plus faibles. Par définition, au point médian du titrage d'un acide,  $[HA] = [A^-]$ . Rappelons que la constante d'ionisation pour un acide faible est la suivante :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

**Équation 6.3.1.** Constante d'ionisation pour l'acide faible

Si  $[HA] = [A^-]$ , cela se réduit à  $K_a = [H_3O^+]$ . En prenant le logarithme négatif des deux côtés,

$$-\log(K_a) = -\log[H_3O^+]$$

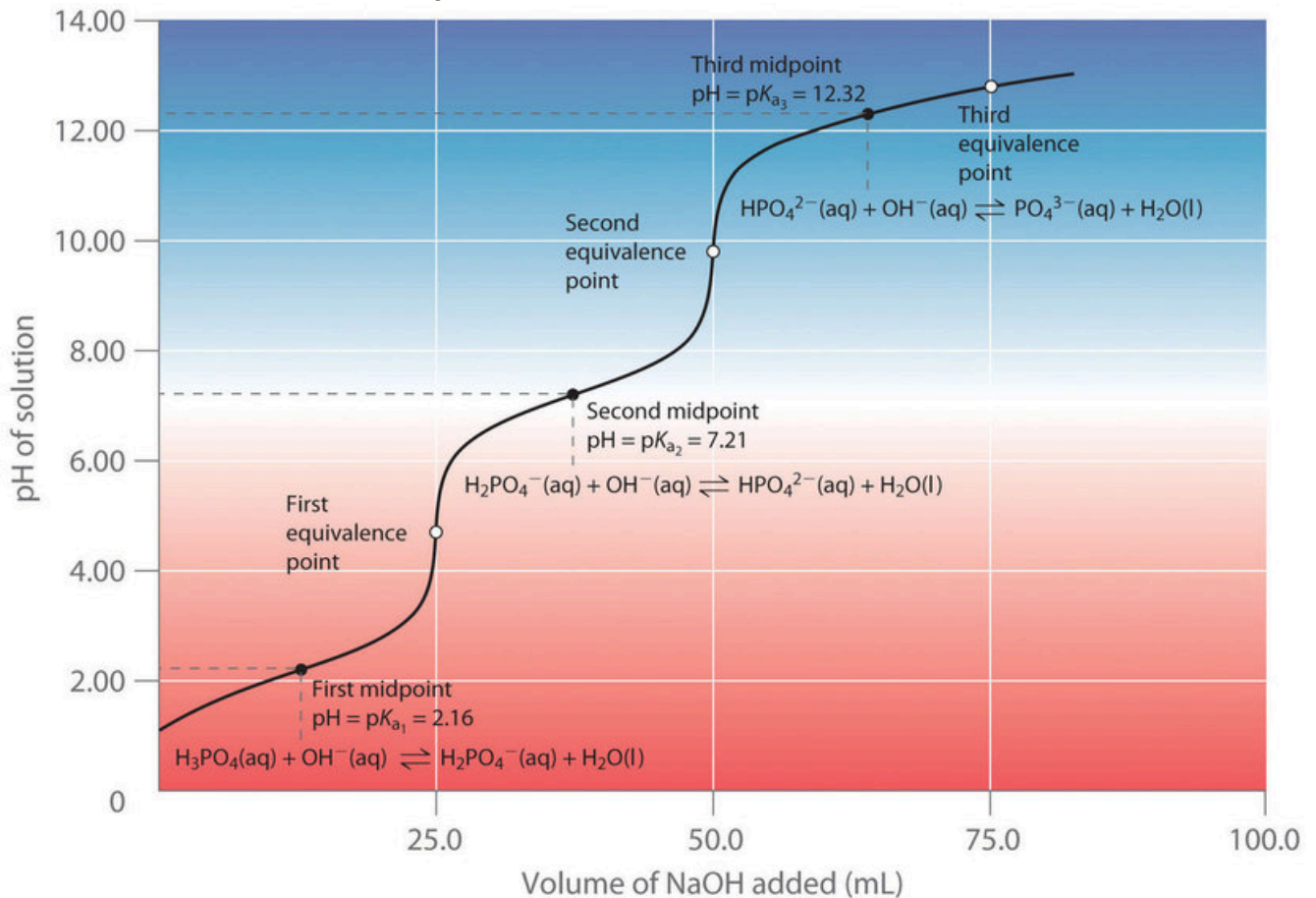
D'après les définitions du  $pK_a$  et du pH, nous constatons qu'il est identique à

$$pK_a = pH$$

Ainsi, le pH au point médian du titrage d'un acide faible est égal au pKa de l'acide faible. Dans la figure 6.3.4 (a), on peut voir que le point médian pour le pKa = 10 de l'acide faible se produit à pH = 10. Les méthodes de titrage peuvent donc être utilisées pour déterminer à la fois la concentration et le pKa (ou le pKb) d'un acide faible (ou d'une base faible).

### Titrages d'acides ou de bases polyprotiques

Lorsqu'une base forte est ajoutée à une solution d'un acide polyprotique, la réaction de neutralisation se produit par étapes. Le proton le plus acide est titré en premier, suivi par le suivant le plus acide, et ainsi de suite. Si les valeurs de pKa sont séparées par au moins trois unités de pH, la courbe de titrage globale présente des "étapes" bien résolues correspondant au titrage de chaque proton. Par exemple, le titrage de l'acide triprotique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec du NaOH est illustré sur la figure 6.3.6 et présente deux étapes bien définies : le premier point médian correspond au pKa<sub>1</sub>, et le second point médian correspond au pKa<sub>2</sub>. Comme l'HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est un acide très faible, le pKa<sub>3</sub> a une valeur si élevée que la troisième étape ne peut être résolue en utilisant du NaOH 0,100 M comme réactif de titrage.



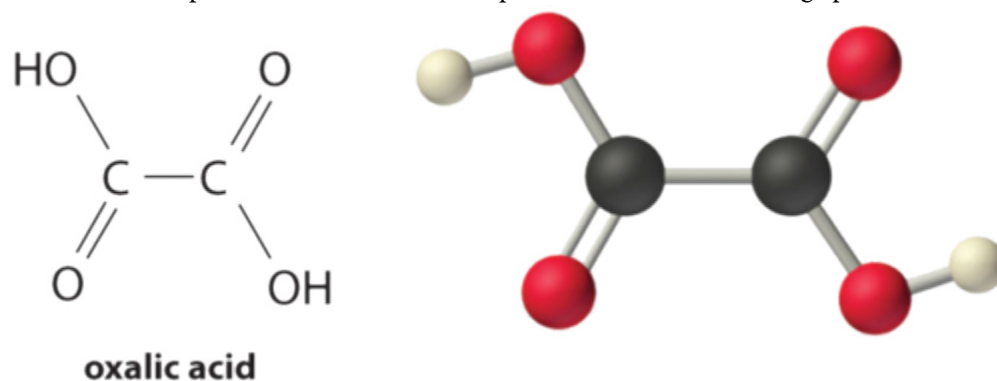
**Figure 6.3.6.** Courbe de titrage pour l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), un acide polyprotique typique. La courbe pour le titrage de 25,0 ml d'une solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,100 M avec du NaOH 0,100 M ainsi que les espèces en solution à chaque K<sub>a</sub> est présentée. Notez les deux points d'équivalence distincts correspondant à la

déprotonation de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  au  $\text{pH} \approx 4,6$  et de  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  au  $\text{pH} \approx 9,8$ . Comme le  $\text{HPO}_4^{2-}$  est un acide très faible, le troisième point d'équivalence, au  $\text{pH} \approx 13$ , n'est pas bien défini.

La courbe de titrage pour la réaction d'une base polyprotique avec un acide fort est l'image miroir de la courbe présentée à la figure 6.3.6. Le  $\text{pH}$  initial est élevé, mais au fur et à mesure que l'on ajoute de l'acide, le  $\text{pH}$  diminue par étapes si les valeurs successives de  $\text{pK}_b$  sont bien séparées.

### Titration de l'acide diprotique

Calculer le  $\text{pH}$  d'une solution préparée en ajoutant 55,0 ml d'une solution de  $\text{NaOH}$  0,120  $M$  à 100,0 ml d'une solution d'acide oxalique ( $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$ ) 0,0510  $M$ , un acide diprotique (abrégié en  $\text{H}_2\text{A}$ ). L'acide oxalique, l'acide dicarboxylique le plus simple, se trouve dans la rhubarbe et dans de nombreuses autres plantes. Les feuilles de rhubarbe sont toxiques car elles contiennent le sel de calcium de la forme entièrement déprotonée de l'acide oxalique, l'ion oxalate ( $-\text{O}_2\text{CCO}_2^-$ , abrégé  $\text{A}^{2-}$ ). Les sels d'oxalate sont toxiques pour deux raisons. Premièrement, les sels d'oxalate de cations divalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$  sont insolubles à  $\text{pH}$  neutre mais solubles à faible  $\text{pH}$ . Par conséquent, l'oxalate de calcium se dissout dans l'acide dilué de l'estomac, ce qui permet à l'oxalate d'être absorbé et transporté dans les cellules, où il peut réagir avec le calcium pour former de minuscules cristaux d'oxalate de calcium qui endommagent les tissus. Deuxièmement, l'oxalate forme des complexes stables avec les ions métalliques, qui peuvent modifier la répartition des ions métalliques dans les fluides biologiques.

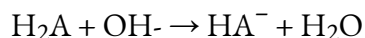


Les valeurs du  $\text{pK}_a$  de l'acide oxalique sont de 1,25 et 3,81. On procède en déterminant les millimoles d'acide et de base initialement présentes :

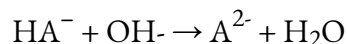
$$100.00\text{mL}(0.0510\text{mmol H}_2\text{A} / \text{mL}) = 5.10 \text{ mmol H}_2\text{A}$$

$$55.00 \text{ mL}(0.120\text{mmol NaOH} / \text{mL}) = 6.60 \text{ mmol NaOH}$$

L'acide le plus fort ( $\text{H}_2\text{A}$ ) réagit d'abord avec la base. Cela laisse  $(6,60 - 5,10) = 1,50$  mmol de  $\text{OH}^-$  pour réagir avec  $\text{HA}^-$ , formant  $\text{A}^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Les réactions peuvent s'écrire comme suit :



$$5,10 \text{ mmol} \quad 6,60 \text{ mmol} \quad 5,10 \text{ mmol} \quad 5,10 \text{ mmol}$$



$$5,10 \text{ mmol} \quad 6,60 \text{ mmol} \quad 5,10 \text{ mmol} \quad 5,10 \text{ mmol}$$

Représenté sous forme de deux tableaux de stœchiométrie séquentielle :

$\text{H}_2\text{A} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O}$
<b>Avant</b> 5,10 mmol 0 mmol
<b>Addition</b> 6,60 mmol
<b>Modification</b> -5,10 mmol -5,10 mmol +5,10 mmol
<b>Après</b> 0 mmol 1,50 mmol 5,10 mmol

$\text{HA}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
<b>Avant</b> 5,10 mmol 0 mmol
<b>Addition</b> 1,50 mmol
<b>Modification</b> -1,50 mmol -1,50 mmol +1,50 mmol
<b>Après</b> 3,60 mmol 0 mmol 1,50 mmol

L'équilibre entre l'acide faible ( $\text{HA}^-$ ) et sa base conjuguée ( $\text{A}^{2-}$ ) dans la solution finale est déterminé par l'amplitude de la seconde constante d'ionisation,  $K_{a2} = 10^{-3,81} = 1,6 \times 10^{-4}$ . Pour calculer le pH de la solution, nous avons besoin de connaître  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , qui est déterminé en trouvant d'abord les concentrations de chaque espèce :

$$\text{final volume of solution} = 100.0\text{mL} + 55.0\text{mL} = 155.0\text{mL}$$

$$[\text{HA}^-] = 3.60\text{mmol HA}^- / 155.0\text{mL} = 2.32 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{A}^{2-}] = 1.50\text{mmol} / 155.0\text{mL} = 9.68 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Nous pouvons maintenant calculer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  à l'équilibre en utilisant l'expression  $K_{a2}$ :

$$K_{a2} = ([\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{HA}^-]$$

Réorganiser cette équation et substituer les valeurs des concentrations de  $\text{HA}^-$  et  $\text{A}^{2-}$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2}([\text{HA}^-] / [\text{A}^{2-}]) = (1.6 \times 10^{-4})((2.32 \times 10^{-2}) / (9.68 \times 10^{-3})) = 3.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Donc

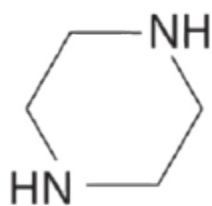
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3.7 \times 10^{-4}) = 3.43$$

Cette réponse est logique du point de vue chimique, car le pH se situe entre la première et la deuxième valeur du  $\text{p}K_a$  de l'acide oxalique, comme il se doit. Nous avons ajouté suffisamment

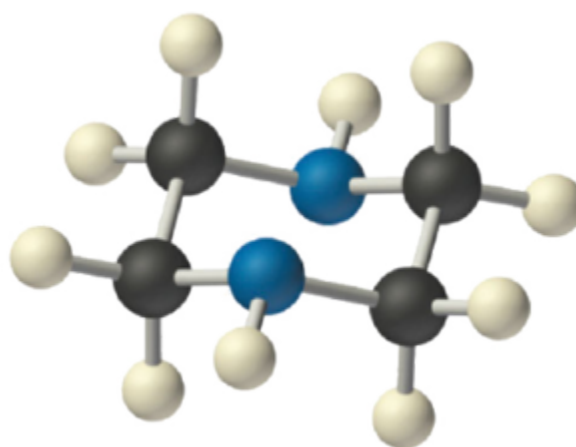
d'ions hydroxyde pour titrer complètement le premier proton, plus acide (ce qui devrait nous donner un pH supérieur au  $pK_{a1}$ ), mais nous n'en avons ajouté que suffisamment pour titrer moins de la moitié du second proton, moins acide, avec le  $pK_{a2}$ . Si nous avons ajouté exactement assez d'hydroxyde pour titrer complètement le premier proton plus la moitié du second, nous serions à mi-chemin de la deuxième étape du titrage, et le pH serait de 3,81, égal au  $pK_{a2}$ .

### Vérifiez votre apprentissage (Pipérazine) 6.3.3 – Titrage de l'acide diprotique

La pipérazine est une base diprotique utilisée pour contrôler les parasites intestinaux (“vers”) chez les animaux de compagnie et les humains. Un chien reçoit 500 mg (5,80 mmol) de pipérazine ( $pK_{b1} = 4,27$ ,  $pK_{b2} = 8,67$ ). Si l'estomac du chien contient initialement 100 ml de HCl 0,10 M (pH = 1,00), calculer le pH du contenu de l'estomac après l'ingestion de la pipérazine.



**piperazine**



### Réponse

pH = 4,9





**Laboratoire CHM1311 | Expérience n°4 : Titrages acide-base**

**Objet**

Cette expérience consiste à effectuer des procédures de titrage, comme vous l'avez peut-être fait au secondaire, pour déterminer la concentration d'une solution d'acide diprotique inconnue. La procédure comprend trois parties : 1) préparation d'une dilution à partir d'une solution de NaOH concentrée, 2) détermination de la concentration de la solution de NaOH diluée en la normalisant par rapport à une solution d'acide monoprotique de concentration connue, et 3) titrage de la solution d'acide diprotique inconnue par titrage volumétrique en utilisant votre solution de base normalisée.

**Principes**

Acidité/basicité

Concentration

Point d'équivalence, point final

Pourcentage de masse

**Précautions de sécurité**

Portez un équipement de protection individuelle (EPI) approprié à tout moment dans le cadre du laboratoire – cela inclut votre blouse de laboratoire et vos lunettes de protection.

Veillez à consulter la fiche de données de sécurité pour le NaOH(aq), le HCl(aq) et l'acide maléique pour obtenir des informations pertinentes sur la santé et la sécurité, les premiers soins, la manipulation et l'élimination des déchets.

Vous travaillerez avec des acides et des bases en laboratoire. La solution de base avec laquelle vous travaillerez est concentrée, alors faites très attention lorsque vous la manipulez car elle est très corrosive. Notez que même dilués, les acides et les bases sont toujours corrosifs et doivent être manipulés avec précaution. En cas de contact avec la peau ou les vêtements, prévenez votre assistant technique et assurez-vous de bien rincer à l'eau pendant au moins 15 minutes. Si vous renversez un acide ou une base, veillez à le nettoyer immédiatement car il peut facilement être confondu avec de l'eau (étant donné que les deux sont incolores).

**Éléments à prendre en considération**

Les observations faites dans le cadre de cette expérience sont de nature quantitative et dicteront en fin de compte la précision avec laquelle vous déterminerez la concentration de votre acide inconnu. Assurez-vous d'être aussi précis et exact que possible lorsque vous lisez les mesures ; un exemple est la lecture de la burette à deux décimales pour essayer d'obtenir des lectures initiales et finales exactes et minimiser les erreurs.

Pourquoi est-il si important de s'assurer qu'aucune bulle d'air n'est piégée dans le robinet de la burette lors de la procédure de titrage ?

Il faut tenir compte de l'objectif de dilution et de normalisation de la solution de NaOH avant d'effectuer le titrage proprement dit sur la solution acide inconnue. Pourquoi était-il particulièrement important de déterminer la concentration de la solution de base diluée avant de l'utiliser ?

Assurez-vous que vous pouvez comprendre et expliquer les courbes de titrage des acides monoprotiques et diprotiques – cela vous aidera lorsque vous discuterez de vos résultats dans votre rapport.

**Référence**

Venkateswaran, R. Chimie générale – Manuel de laboratoire – CHM 1301/1311.

## 6.4 – ÉQUILIBRES DES COMPOSÉS IONIQUES LÉGÈREMENT SOLUBLES

---

### Solubilité

Lorsqu'une substance solide est mélangée à un solvant afin de former une solution, il y a plusieurs résultats possibles. Le facteur déterminant pour le résultat est la **solubilité** de la substance, qui est définie comme la concentration maximale possible du soluté. Les règles de solubilité permettent de déterminer quelles substances sont solubles et dans quelle mesure.

#### Effets de la solubilité sur les réactions

En fonction de la solubilité d'un soluté, il y a trois résultats possibles : 1) si la solution contient moins de soluté que la quantité maximale qu'elle est capable de dissoudre (sa solubilité), il s'agit d'une solution insaturée diluée ; 2) si la quantité de soluté est exactement la même que sa solubilité, elle est **saturée** ; 3) s'il y a plus de soluté que ce qui peut être dissous, il est dit **sursaturé** et l'excès de soluté se sépare de la solution. Si ce processus de séparation comprend une cristallisation, il forme un **précipité**. La précipitation abaisse la concentration du soluté jusqu'à la saturation afin d'augmenter la stabilité de la solution.

Nous pouvons utiliser les règles générales suivantes pour prédire la solubilité relative de nombreux composés ioniques :

#### Règles de solubilité

Les sels contenant des éléments du groupe I ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) sont solubles. Il y a peu d'exceptions à cette règle. Les sels contenant l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) sont également solubles.

Les sels contenant des ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) sont généralement solubles.

Les sels contenant  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , ou  $\text{I}^-$  sont généralement solubles. Les sels halogénures de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}_2^{2+}$  constituent des exceptions importantes à cette règle. Ainsi,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbBr}_2$  et  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  sont insolubles.

La plupart des sels d'argent sont insolubles.  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  sont des sels d'argent solubles courants ; pratiquement tous les autres sont insolubles.

La plupart des sels de sulfate sont solubles. Parmi les exceptions importantes à cette règle figurent le  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  et  $\text{SrSO}_4$ .

La plupart des sels d'hydroxyde ne sont que légèrement solubles. Les sels d'hydroxyde des éléments du groupe I sont solubles. Les sels d'hydroxyde des éléments du groupe II (Ca, Sr et Ba) sont légèrement solubles. Les sels d'hydroxyde des métaux de transition et de  $\text{Al}^{3+}$  sont insolubles. Ainsi,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ne sont pas solubles.

La plupart des sulfures de métaux de transition sont très insolubles, notamment le  $\text{CdS}$ , le  $\text{FeS}$ , le  $\text{ZnS}$  et l' $\text{Ag}_2\text{S}$ . Les sulfures d'arsenic, d'antimoine, de bismuth et de plomb sont également insolubles.

Les carbonates sont souvent insolubles. Les carbonates du groupe II ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  et  $\text{BaCO}_3$ ) sont insolubles, tout comme le  $\text{FeCO}_3$  et le  $\text{PbCO}_3$ .

Les chromates sont souvent insolubles. Citons par exemple le  $\text{PbCrO}_4$  et le  $\text{BaCrO}_4$ .

Les phosphates tels que  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sont souvent insolubles.

Les fluorures tels que le  $\text{BaF}_2$ , le  $\text{MgF}_2$  et le  $\text{PbF}_2$  sont souvent insolubles.

### Exemple 6.4.1 – Règles de solubilité

Prévoir le résultat du mélange de solutions raisonnablement concentrées des composés ioniques suivants. Si une précipitation est prévue, écrivez une équation ionique nette équilibrée pour la réaction.

Le sulfate de potassium et le nitrate de baryum

Chlorure de lithium et acétate d'argent

Le nitrate de plomb et le carbonate d'ammonium

#### Solution

Les deux produits possibles pour cette combinaison sont  $\text{KNO}_3$  et  $\text{BaSO}_4$ . Les directives de solubilité indiquent que  $\text{BaSO}_4$  est insoluble, et donc une réaction de précipitation est attendue. L'équation ionique nette pour cette réaction, dérivée de la manière détaillée dans le module précédent, est la suivante  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$

Les deux produits possibles pour cette combinaison sont le  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  et l' $\text{AgCl}$ . Les directives de solubilité indiquent que l' $\text{AgCl}$  est insoluble, et qu'une réaction de précipitation est donc attendue. L'équation ionique nette pour cette réaction, dérivée de la manière détaillée dans le module précédent, est la suivante  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

Les deux produits possibles pour cette combinaison sont le  $\text{PbCO}_3$  et le  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Les directives de solubilité indiquent que le  $\text{PbCO}_3$  est insoluble, et qu'une réaction de précipitation est donc attendue. L'équation ionique nette pour cette réaction, dérivée de la manière détaillée dans le module précédent, est la suivante  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbCO}_3(\text{s})$

### Vérifiez votre apprentissage 6.4.1 – Règles de solubilité

Écrivez l'équation ionique de la dissolution et du produit de solubilité pour chacun des composés légèrement solubles suivants :

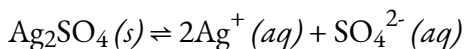
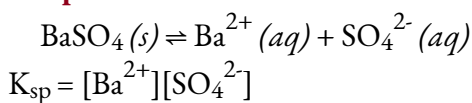
(a)  $\text{BaSO}_4$

(b)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

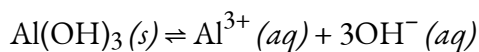
(c)  $\text{Al}(\text{OH})_3$

(d)  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$

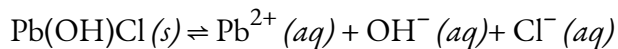
#### Réponse



$$K_{sp} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$$



$$K_{sp} = [Al^{3+}][OH^-]^3$$

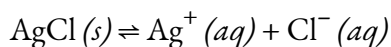


$$K_{sp} = [Pb^{2+}][OH^-][Cl^-]$$

### La constante du produit de solubilité

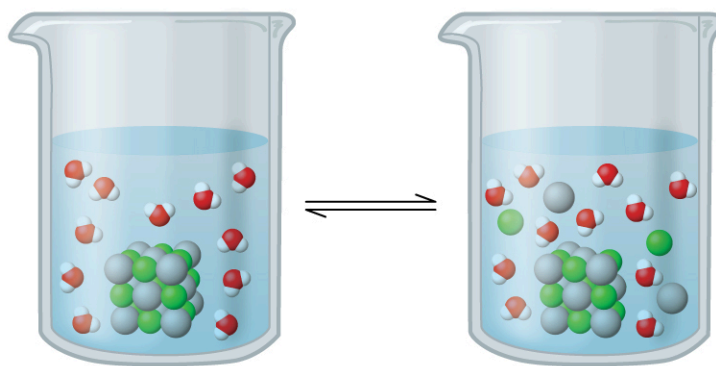
En appliquant les règles de solubilité ci-dessus, nous pouvons faire des prédictions qualitatives sur les réactions de précipitation. Cependant, ces précipités existent toujours en équilibre dynamique avec les ions aqueux, car il s'agit de composés techniquement *peu* (ou légèrement) solubles qui se dissolvent partiellement dans les solutions aqueuses. Par exemple, selon les règles de solubilité, le chlorure d'argent, AgCl, est classé comme un solide ionique peu soluble (figure 6.4.1). Cependant, lorsque nous ajoutons un excès de AgCl solide à l'eau, il se dissout dans une faible mesure et produit un mélange constitué d'une solution très diluée d'ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$  en équilibre avec du chlorure d'argent non dissous :

dissolution



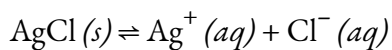
précipitations

Cet équilibre, comme d'autres équilibres, est dynamique ; une partie du solide AgCl se dissout continuellement, mais en même temps, les ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$  dans la solution se combinent pour produire une quantité égale de solide. À l'équilibre, *les processus opposés ont des taux égaux et, au niveau macroscopique, les concentrations d'ions dissous et la masse de solide restant semblent constantes.*



**Figure 6.4.1.** Le chlorure d'argent est un solide ionique peu soluble. Lorsqu'il est ajouté à l'eau, il se dissout légèrement et produit un mélange constitué d'une solution très diluée d'ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$  en équilibre avec du chlorure d'argent non dissous.

La constante d'équilibre pour l'équilibre entre un solide ionique légèrement soluble et une solution de ses ions est le produit de solubilité ( $K_{sp}$ ) du solide. Rappelons au chapitre 4 que nous utilisons la concentration d'un ion comme approximation de son activité dans une solution diluée. Pour le chlorure d'argent, à l'équilibre :



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+(aq)][\text{Cl}^-(aq)]$$

Lorsque l'on examine les réactions de dissolution de ce type, le solide est répertorié comme un réactif, tandis que les ions sont répertoriés comme des produits. La constante de produit de solubilité, comme toute expression de constante d'équilibre, s'écrit comme le produit des concentrations de chacun des ions, portées à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques. Ici, la constante du produit de solubilité est égale à  $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$  lorsqu'une solution de chlorure d'argent est en équilibre avec de l'AgCl non dissous. Il n'y a pas de dénominateur représentant les réactifs dans cette expression d'équilibre puisque le réactif est un solide pur ; par conséquent,  $[\text{AgCl}]$  n'apparaît pas dans l'expression pour  $K_{sp}$ .

Certains produits de solubilité courants sont énumérés dans le tableau 6.4.1, en fonction de leur valeur  $K_{sp}$ , tandis qu'une compilation plus complète des produits figure à l'annexe L. Chacune de ces constantes d'équilibre est beaucoup plus petite que 1 parce que les composés énumérés ne sont que légèrement solubles. Un petit  $K_{sp}$  représente un système dans lequel l'équilibre se trouve à gauche, de sorte que relativement peu d'ions hydratés seraient présents dans une solution saturée.

**Tableau 6.4.1** Produits de solubilité courants et leurs constantes d'équilibre

Substance	$K_{sp}$ à 25 °C
CuCl	$1.2 \times 10^{-6}$
CuBr	$6.27 \times 10^{-9}$
AgI	$1.5 \times 10^{-16}$
PbS	$7 \times 10^{-29}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-32}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-38}$

### Exemple 6.4.2 – Rédaction d'équations et de produits de solubilité

Écrire l'équation ionique pour la dissolution et l'expression du produit de solubilité pour chacun des composés ioniques légèrement solubles suivants :

(a) AgI, iodure d'argent, un solide aux propriétés antiseptiques

b)  $\text{CaCO}_3$ , le carbonate de calcium, l'ingrédient actif de nombreux antiacides à mâcher en vente libre

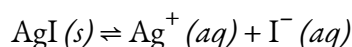
(c)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , hydroxyde de magnésium, l'ingrédient actif du Lait de magnésie

(d)  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ , phosphate d'ammonium et de magnésium, une substance essentiellement insoluble utilisée dans les essais de magnésium

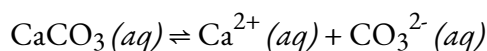
(e)  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , l'apatite minérale, source de phosphate pour les engrais

(Conseil : pour déterminer comment décomposer les éléments (d) et (e) en ions, reportez-vous à la liste des ions polyatomiques dans la section sur la nomenclature chimique).

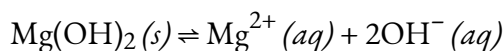
### Solution



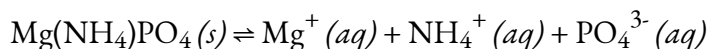
$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$



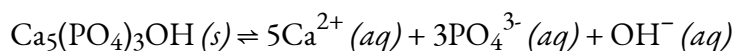
$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}]^5[\text{PO}_4^{3-}]^3[\text{OH}^-]$$

### Vérifiez votre apprentissage 6.4.1 – Rédaction d'équations et de produits de solubilité

Écrivez l'équation ionique de la dissolution et du produit de solubilité pour chacun des composés légèrement solubles suivants :

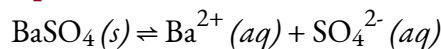
(a)  $\text{BaSO}_4$

(b)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

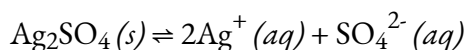
(c)  $\text{Al}(\text{OH})_3$

(d)  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$

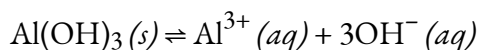
### Réponse



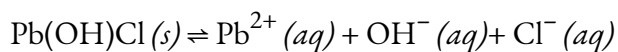
$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]$$



$$K_{sp} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-][\text{Cl}^-]$$

Nous allons maintenant étendre la discussion sur le  $K_{sp}$  et montrer comment la **constante du produit** de solubilité est déterminée à partir de la solubilité de ses ions, ainsi que comment le  $K_{sp}$  peut être utilisé pour déterminer la **solubilité molaire** d'une substance.

### Le produit ionique

Le **produit ionique** ( $Q$ ) d'un sel est le produit des concentrations des ions en solution portées aux mêmes puissances que dans l'expression du produit de solubilité. Il est analogue au quotient de réaction ( $Q$ ) discuté pour les équilibres au chapitre 4. Alors que  $K_{sp}$  décrit les concentrations d'équilibre, le produit ionique décrit des concentrations qui ne sont pas nécessairement des concentrations d'équilibre.

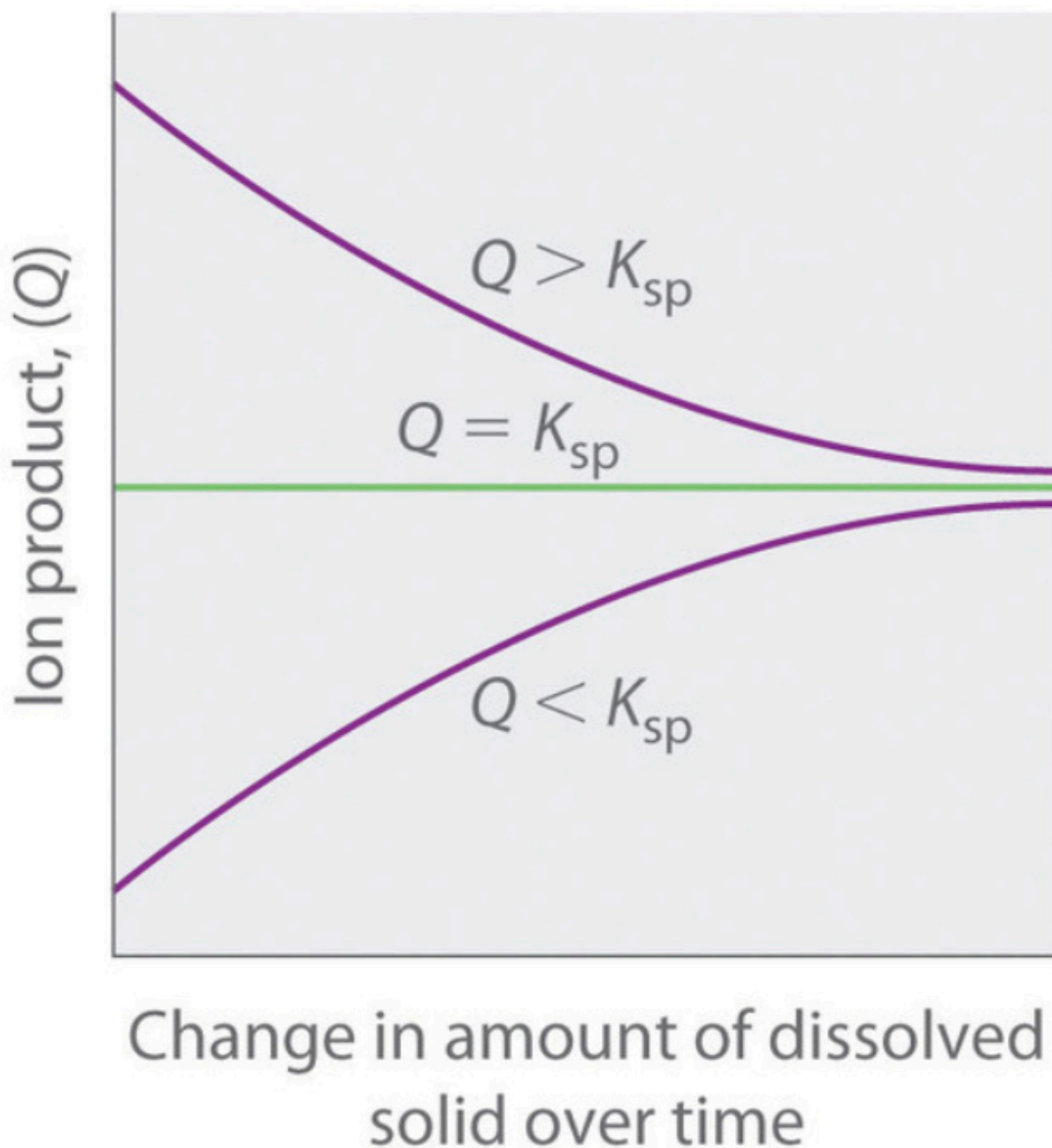
Comme le résume la figure 6.4.2, il existe trois conditions possibles pour une solution aqueuse d'un solide ionique :

$Q < K_{sp}$ . La solution est insaturée, et une plus grande partie du solide ionique, si elle est disponible, se dissout.

$Q = K_{sp}$ . La solution est saturée et à l'équilibre.

$Q > K_{sp}$ . La solution est sursaturée, et le solide ionique va **précipiter**.



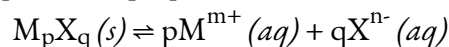


**Figure 6.4.2.** La relation entre  $Q$  et  $K_{sp}$ . Si  $Q$  est inférieur à  $K_{sp}$ , la solution est insaturée et plus solide se dissout jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre ( $Q = K_{sp}$ ). Si  $Q$  est supérieur à  $K_{sp}$ , la solution est sursaturée et le solide précipitera jusqu'à ce que  $Q = K_{sp}$ . Si  $Q = K_{sp}$ , la vitesse de dissolution est égale à la vitesse de précipitation ; la solution est saturée et il n'y a pas de changement net dans la quantité de solide dissous.

Le processus de calcul de la valeur du produit ionique et sa comparaison avec l'ampleur du produit de solubilité est un moyen simple de déterminer si une solution est insaturée, saturée ou sursaturée. Plus important encore, le produit ionique indique aux chimistes si un précipité se formera lorsque des solutions de deux sels solubles sont mélangées.

### K<sub>sp</sub> et solubilité

Rappelons que la définition de la *solubilité* est la concentration maximale possible d'un soluté dans une solution à une température et une pression donnée. Nous pouvons déterminer le produit de solubilité d'un solide légèrement soluble à partir de cette mesure de sa solubilité à une température et une pression donnée, à condition que la seule réaction significative qui se produit lorsque le solide se dissout soit sa dissociation en ions solvatés, c'est-à-dire que le seul équilibre impliqué soit :

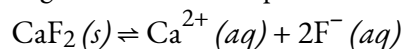


#### Équation 6.4.1. Produit de solubilité d'un solide légèrement soluble

Dans ce cas, nous calculons le produit de solubilité en prenant la solubilité du solide exprimée en unités de moles par litre (mol/L), appelée solubilité **molare**.

#### Exemple 6.4.3 – Calcul du K<sub>sp</sub> à partir des concentrations à l'équilibre

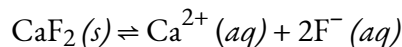
La fluorite, CaF<sub>2</sub>, est un solide légèrement soluble qui se dissout selon l'équation :



La concentration de Ca<sup>2+</sup> dans une solution saturée de CaF<sub>2</sub> est de  $2,15 \times 10^{-4}$  M ; par conséquent, celle de F<sup>-</sup> est de  $4,30 \times 10^{-4}$  M, soit deux fois la concentration de Ca<sup>2+</sup>. Quel est le produit de solubilité de la fluorine ?

#### Solution

D'abord, écrivez l'expression K<sub>sp</sub>, puis substituez-la par des concentrations et résolvez pour K<sub>sp</sub> :



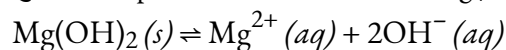
Une solution saturée est une solution à l'équilibre avec le solide. Ainsi :

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^{-}]^2 = (2,1 \times 10^{-4})(4,2 \times 10^{-4})^2 = 3,7 \times 10^{-11}$$

Comme pour les autres constantes d'équilibre, nous n'incluons pas les unités avec K<sub>sp</sub>.

#### Vérifiez votre apprentissage 6.4.2 – Calcul du K<sub>sp</sub> à partir des concentrations à l'équilibre

Dans une solution saturée qui est en contact avec du Mg(OH)<sub>2</sub> solide, la concentration de Mg<sup>2+</sup> est de  $1,31 \times 10^{-4}$  M. Quel est le produit de solubilité du Mg(OH)<sub>2</sub> ?



#### Réponse

$$8,99 \times 10^{-12}$$

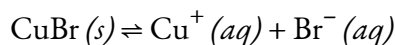
#### Exemple 6.4.4 – Détermination de la solubilité molaire à partir du K<sub>sp</sub>

Le K<sub>sp</sub> du bromure de cuivre(I), CuBr, est de  $6,3 \times 10^{-9}$ . Calculez la solubilité molaire du bromure de cuivre.

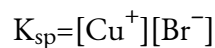
#### Solution

La constante du produit de solubilité du bromure de cuivre(I) est de  $6,3 \times 10^{-9}$ .

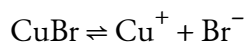
La réaction est la suivante :



D'abord, écrivez l'expression constante de l'équilibre du produit de solubilité :



Créez un tableau ICE (comme présenté au chapitre 4), en laissant la colonne CuBr vide car il s'agit d'un solide (son activité est égale à un) et n'apparaît donc pas dans l'expression  $K_{sp}$  :



<b>Concentration initiale (M)</b>		0	0
<b>Changement (M)</b>		x	x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>		0 + x = x	0 + x = x

A l'équilibre :

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Cu}^+][\text{Br}^-] \\ 6.3 \times 10^{-9} &= (x)(x) = x^2 \\ x &= (6.3 \times 10^{-9})^{1/2} = 7.9 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Par conséquent, la solubilité molaire du CuBr est de  $7,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

### Vérifiez votre apprentissage 6.4.3 – Détermination de la solubilité molaire à partir du $K_{sp}$

Le  $K_{sp}$  de l'AgI est de  $1,5 \times 10^{-16}$ . Calculer la solubilité molaire de l'iodure d'argent.

#### Réponse

$$1.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

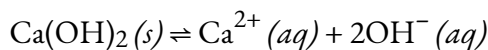
### Exemple 6.4.5 – Détermination de la solubilité molaire à partir du $K_{sp}$ , Partie II

Le  $K_{sp}$  de l'hydroxyde de calcium,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , est de  $1,3 \times 10^{-6}$ . Calculez la solubilité molaire de l'hydroxyde de calcium.

#### Solution

La constante du produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium est de  $1,3 \times 10^{-6}$ .

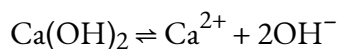
La réaction est la suivante :



D'abord, écrivez l'expression constante de l'équilibre du produit de solubilité :

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

Créez un tableau ICE, en laissant la colonne  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vide car elle est un solide et ne contribue pas au  $K_{sp}$  :



<b>Concentration initiale (M)</b>		0	0
<b>Changement (M)</b>		x	2x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>		0 + x = x	0 + 2x = 2x

À l'équilibre :

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$1.3 \times 10^{-6} = (x)(2x)^2 = (x)(4x^2) = 4x^3$$

$$x = 1.3 \times 10^{-6} / 4 = 3.25 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Par conséquent, la solubilité molaire du  $\text{Ca(OH)}_2$  est de  $1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

**Vérifiez votre apprentissage 6.4.4 – Détermination de la solubilité molaire à partir du  $K_{sp}$ ,**

## Partie II

Le  $K_{sp}$  de  $\text{PbI}_2$  est de  $1,4 \times 10^{-8}$ . Calculer la solubilité molaire de l'iodure de plomb(II).

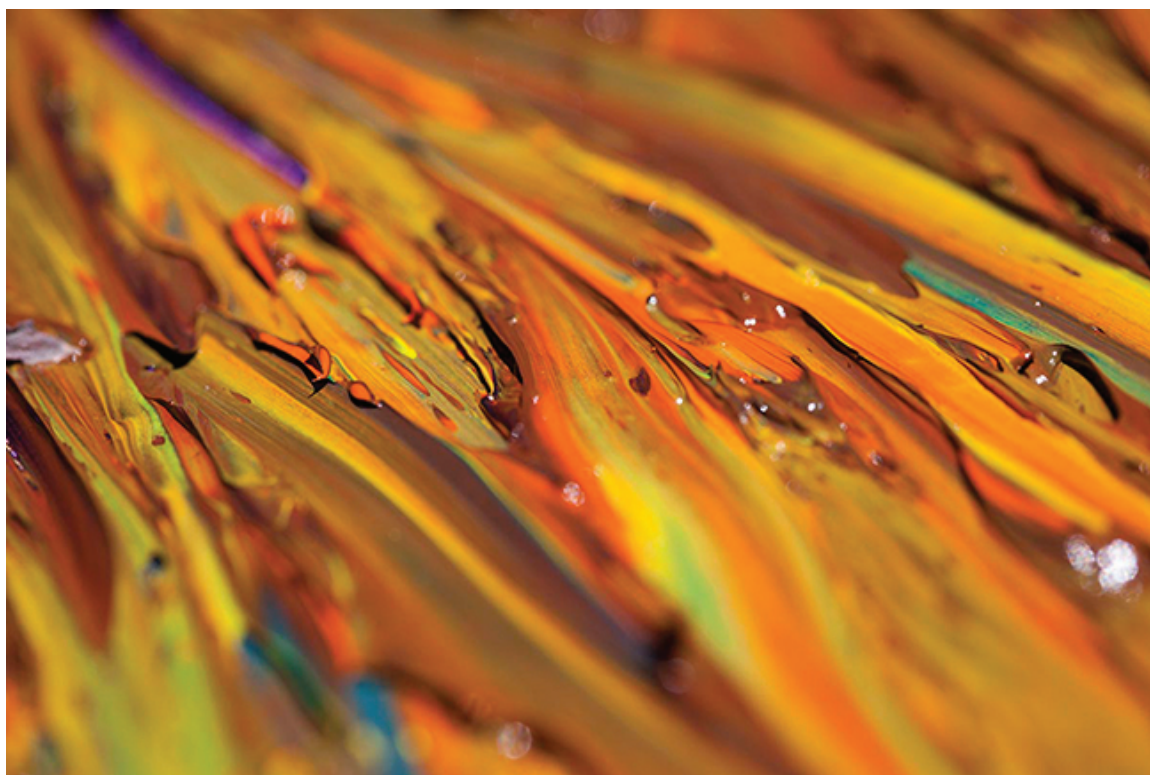
**Réponse**

$$1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Notez que la solubilité n'est pas toujours donnée comme une valeur molaire. Lorsque la solubilité d'un composé est donnée dans une unité autre que les moles par litre, nous devons convertir la solubilité en moles par litre (c'est-à-dire la molarité) afin de l'utiliser dans l'expression constante du produit de solubilité. L'exemple suivant montre comment effectuer ces conversions d'unités avant de déterminer l'équilibre du produit de solubilité.

**Exemple 6.4.6 – Détermination du  $K_{sp}$  à partir de la solubilité par gramme**

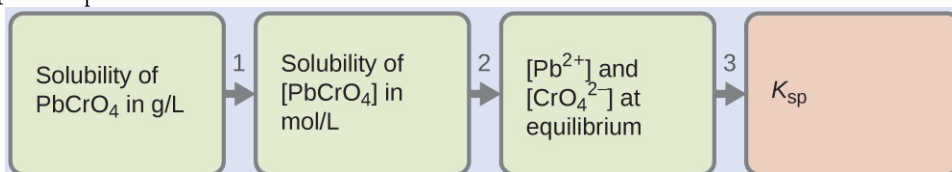
De nombreux pigments utilisés par les artistes dans les peintures à l'huile (figure 6.4.3.) sont peu solubles dans l'eau. Par exemple, la solubilité du pigment jaune de chrome de l'artiste,  $\text{PbCrO}_4$ , est de  $4,6 \times 10^{-6} \text{ g/L}$ . Déterminez la constante d'équilibre du produit de solubilité pour  $\text{PbCrO}_4$ .



**Figure 6.4.3.** Les peintures à l'huile contiennent des pigments qui sont très légèrement solubles dans l'eau. Outre le jaune de chrome ( $\text{PbCrO}_4$ ), on peut citer le bleu de Prusse ( $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$ ), la couleur rouge-orange vermillon ( $\text{HgS}$ ) et la couleur verte verdienne ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).  
(crédit : Sonny Abesamis)

### Solution

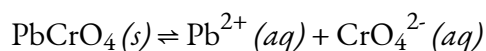
On nous donne la solubilité du  $\text{PbCrO}_4$  en grammes par litre. Si nous convertissons cette solubilité en moles par litre, nous pouvons trouver les concentrations d'équilibre de  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , puis  $K_{\text{sp}}$  :



Utilisez la masse molaire de  $\text{PbCrO}_4$  (323,2g/mol) pour convertir la solubilité de  $\text{PbCrO}_4$  en grammes par litre en moles par litre :

$$\begin{aligned} [\text{PbCrO}_4] &= (4.6 \times 10^{-6} \text{ g PbCrO}_4 / 1\text{L}) \times (1 \text{ mol PbCrO}_4 / 323.2 \text{ g PbCrO}_4) \\ &= 1.4 \times 10^{-8} \text{ mol PbCrO}_4 / 1\text{L} \\ &= 1.4 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

L'équation chimique de la dissolution indique que 1 mole de  $\text{PbCrO}_4$  donne 1 mole de  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  et 1 mole de  $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  :



Ainsi, à l'équilibre,  $[\text{Pb}^{2+}]$  et  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  sont tous deux égaux à la solubilité molaire de  $\text{PbCrO}_4$  :

$$[\text{Pb}(\text{aq})^{2+}] = [\text{CrO}_4(\text{aq})^{2-}] = 1,4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Résoudre.  $K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = (1,4 \times 10^{-8})(1,4 \times 10^{-8}) = 2,0 \times 10^{-16}$

### Vérifiez votre apprentissage 6.4.5 – Détermination du $K_{sp}$ à partir de la solubilité par gram

La solubilité du chlorure de thallium(I) ( $\text{TlCl}$ ), un intermédiaire formé lors de l'isolement du thallium à partir de minerais, est de 3,46 grammes par litre à  $20^\circ\text{C}$ . Quel est son produit de solubilité ?

#### Réponse

$$1,7 \times 10^{-4}$$

### Exemple 6.4.7 – Calcul de la solubilité du $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

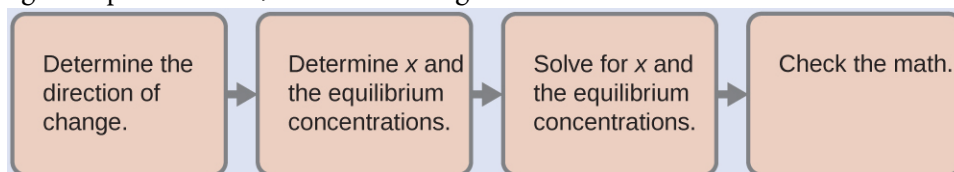
Le calomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , est un composé composé de l'ion diatomique du mercure(I),  $\text{Hg}_2^{2+}$ , et des ions chlorure,  $\text{Cl}^-$ . Bien que la plupart des composés du mercure soient aujourd'hui connus pour être toxiques, les médecins du XVIII<sup>e</sup> siècle utilisaient le calomel comme médicament. Leurs patients souffraient rarement d'un empoisonnement au mercure à la suite des traitements, car le calomel est assez insoluble :



Calculer la solubilité molaire de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

#### Solution

La solubilité molaire de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  est égale à la concentration d'ions  $\text{Hg}_2^{2+}$  car pour chaque mole de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  qui se dissout, une mole de  $\text{Hg}_2^{2+}$  se forme :



*Déterminer la direction du changement.* Avant que le  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ne se dissolve,  $Q$  est égal à zéro, et la réaction se déplacera vers la droite pour atteindre l'équilibre.

*Déterminer les concentrations  $x$  et d'équilibre.* Les concentrations et les variations sont indiquées dans le tableau suivant de la CIE :



<b>Concentration initiale (M)</b>		0	0
<b>Changement (M)</b>		x	2x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>		0 + x = x	0 + 2x = 2x

Notez que la variation de la concentration de  $\text{Cl}^-$  ( $2x$ ) est deux fois plus importante que la variation de la concentration de  $\text{Hg}_2^{2+}$  ( $x$ ) parce que 2 moles de  $\text{Cl}^-$  se forment pour chaque mole de  $\text{Hg}_2^{2+}$  qui se forme. Le  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  est un solide pur, il n'apparaît donc pas dans le calcul.

*Résoudre x et les concentrations d'équilibre.* Nous substituons les concentrations d'équilibre dans l'expression pour  $K_{sp}$  et calculons la valeur de  $x$  :

$$K_{sp} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$1.1 \times 10^{-18} = (x)(2x)^2$$

$$4x^3 = 1.1 \times 10^{-18}$$

$$x = 1.1 \times 10^{-18/3} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = 6.5 \times 10^{-7} \text{ M} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2x = 2(6.5 \times 10^{-7} \text{ M}) = 1.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

La solubilité molaire de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  est égale à  $[\text{Hg}_2^{2+}]$ , soit  $6,5 \times 10^{-7} \text{ M}$ .

*Vérifiez le travail.* A l'équilibre,  $Q = K_{sp}$  :

$$Q = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (6.5 \times 10^{-7})(1.3 \times 10^{-6})^2 = 1.1 \times 10^{-18}$$

Les calculs sont vérifiés.

### Vérifiez votre apprentissage 6.4.6 – Calcul de la solubilité du $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Déterminer la solubilité molaire du  $\text{MgF}_2$  à partir de son produit de solubilité :  $K_{sp} = 6,4 \times 10^{-9}$ .

#### Réponse

$$1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Les valeurs de  $K_{sp}$  présentées sous forme de tableau peuvent également être comparées aux quotients de réaction calculés à partir de données expérimentales pour savoir si un solide va précipiter dans une réaction dans des conditions spécifiques :  $Q$  est égal à  $K_{sp}$  à l'équilibre ; si  $Q$  est inférieur à  $K_{sp}$ , le solide se dissoudra jusqu'à ce que  $Q$  soit égal à  $K_{sp}$  ; si  $Q$  est supérieur à  $K_{sp}$ , la précipitation se produira à une température donnée jusqu'à ce que  $Q$  soit égal à  $K_{sp}$ .

**Utilisation du sulfate de baryum pour l'imagerie médicale**

Divers types de techniques d'imagerie médicale sont utilisés pour faciliter le diagnostic des maladies de manière non invasive. L'une de ces techniques utilise l'ingestion d'un composé de baryum avant de prendre une radiographie. Une suspension de sulfate de baryum, une poudre crayeuse, est ingérée par le patient. Comme le  $K_{sp}$  du sulfate de baryum est de  $1,1 \times 10^{-10}$ , une très petite partie de celui-ci se dissout en recouvrant la paroi du tractus intestinal du patient. Les zones du tube digestif recouvertes de baryum apparaissent alors en blanc sur une radiographie, ce qui permet d'obtenir plus de détails visuels qu'avec une radiographie traditionnelle (figure 6.4.4.).





**Figure 6.4.4.** La suspension de sulfate de baryum recouvre le tractus intestinal, ce qui permet d'obtenir des détails visuels plus importants qu'avec une radiographie traditionnelle.  
(Modification du crédit de l'œuvre par "glitzy queen00"/Wikimedia Commons)

D'autres tests diagnostiques peuvent être effectués à l'aide de sulfate de baryum et de la fluoroscopie. Dans la fluoroscopie, une radiographie continue est passée à travers le corps afin que le médecin puisse suivre, sur un écran de télévision ou d'ordinateur, le mouvement du sulfate de baryum lors de son passage dans le tube digestif. L'imagerie médicale utilisant le sulfate de baryum peut être utilisée pour diagnostiquer le reflux acide, la maladie de Crohn et les ulcères, en plus d'autres affections.

Vous pouvez visiter ce site web pour obtenir de plus amples informations sur l'utilisation du baryum dans les diagnostics médicaux et sur les affections qu'il permet de diagnostiquer.

### L'effet des ions communs et la solubilité

Que se passe-t-il si nous essayons de dissoudre un sel peu soluble dans une solution aqueuse qui contient déjà un des ions du sel ? Après la section 6.1, ce serait un exemple de *l'effet des ions communs*. Selon le principe de Le Chatelier, la présence de l'ion produit déplace l'équilibre vers le réactif solide, et nous nous attendons à ce que la solubilité du sel soit réduite.

#### Exemple 6.4.8 – L'effet des ions communs et la solubilité

Si nous essayons de dissoudre le chlorure de plomb(II) dans une solution de chlorure de sodium à 0,100 M au lieu de l'eau, quelle est la concentration d'équilibre des ions de plomb(II), par rapport à l'eau pure ?

#### Réponse

D'abord, déterminons la solubilité du  $\text{PbCl}_2$  dans l'eau pure. Nous pouvons définir  $x$  comme étant la concentration des ions plomb(II) à l'équilibre, et utiliser une table de ICE :



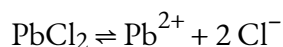
Concentration initiale (M)		0	0
Changement (M)		x	2x
Concentration à l'équilibre (M)		0 + x = x	0 + 2x = 2x

Nous substituons les concentrations d'équilibre dans l'expression pour  $K_{sp}$  et calculons la valeur de  $x$  :

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \\ 1.7 \times 10^{-5} &= (x)(2x)^2 \\ 4x^3 &= 1.7 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$x = 1.7 \times 10^{-543} = 0.016M$$

Maintenant, pour trouver la solubilité du chlorure de plomb (II) dans le NaCl 0,100 M, nous répétons ce processus, mais nous ne tenons compte que de la présence de l'*ion commun*. Dans cet exemple, l'ion commun est l'ion chlorure. Comme NaCl est un sel soluble, nous supposons une ionisation de 100% et donc  $[Cl^-]_i = 0,100 M$ .



<b>Concentration initiale (M)</b>		0	0.100
<b>Changement (M)</b>		x	2x
<b>Concentration d'équilibre (M)</b>		0 + x = x	0.100 + 2x

Là encore, nous substituons les concentrations d'équilibre dans l'expression pour  $K_{sp}$  et calculons la valeur de  $x$ , et pour simplifier le calcul, nous supposons que la valeur de  $x$  est petite :

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Pb^{2+}][Cl^-]^2 \\ 1.7 \times 10^{-5} &= (x)(0.100 + 2x)^2 \\ 1.7 \times 10^{-5} &= (x)(0.100)^2 \\ x &= 1.7 \times 10^{-3}M \end{aligned}$$

Enfin, comparons les valeurs obtenues :

Solution originale:

$$[Pb^{2+}] = 0.016M$$

Dans une solution de NaCl à 0,100 M :

$$[Pb^{2+}] = 0.0017M$$

La concentration des ions plomb(II) a diminué d'un facteur d'environ 10, ce qui confirme que l'effet des ions communs inhibe la solubilité d'un sel peu soluble. Si des solutions plus concentrées de chlorure de sodium sont utilisées, la solubilité diminue encore.

#### Vérifiez votre apprentissage 6.4.7 – L'effet des ions communs et la solubilité

Le  $BaSO_4$  est un sel peu soluble qui s'ionise en  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  :



Trouvez la concentration de chaque ion à l'équilibre pour une solution saturée de sulfate de baryum. Ensuite, on ajoute du sulfate de lithium ( $Li_2SO_4$ ) dans le récipient de réaction jusqu'à

ce que sa concentration soit de 0,500 M. Quelle est la concentration des ions baryum et sulfate après l'ajout de sulfate de lithium ?

### Réponse

Avant l'ajout de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  :



$$= 1.0 \times 10^{-5} M,$$



$$= 1.0 \times 10^{-5} M$$

Après ajout de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  :



$$= 2.2 \times 10^{-10} M,$$



$$= 0.500 M$$

### Vérifiez votre apprentissage 6.4.8 – L'effet des ions communs et la solubilité

Calculer la solubilité du carbonate d'argent dans une solution de 0,25 M de carbonate de sodium. Le  $K_{sp}$  du carbonate d'argent est de  $8,46 \times 10^{-12}$  à 25°C.

### Réponse

$$2,9 \times 10^{-6} M \text{ (contre } 1,3 \times 10^{-4} M \text{ dans l'eau pure)}$$

### Effet du pH sur la solubilité

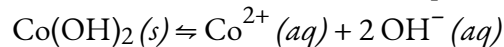
Pour certains sels, les concentrations en ions hydronium et hydroxyde peuvent influencer la solubilité, comme un cas particulier de l'effet des ions communs. En prenant le concept d'hydrolyse, introduit au chapitre 5, et en appliquant le principe de Le Chatelier aux sels peu solubles, nous pouvons le prévoir qualitativement :

Les sels acides seront moins solubles dans l'acide ( $\text{pH} < 7$ ), et plus solubles dans la base ( $\text{pH} > 7$ )

Les sels BASIC seront moins solubles dans les bases ( $\text{pH} > 7$ ), et plus solubles dans les acides ( $\text{pH} < 7$ )

Les sels neutres ont des solubilités non affectées par le pH

Prenons l'exemple de l'hydroxyde de cobalt (II). Il se dissout dans l'équilibre suivant :



$$K_{sp} = 2.5 \times 10^{-16} = [\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

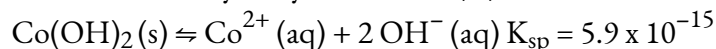
Nous pouvons comparer la solubilité de ce composé dans l'eau pure (où  $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7}$ ) à sa solubilité dans une solution tampon de  $\text{pH} = 6$  (où  $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-8}$ ), en utilisant les deux tableaux ICE suivants :

Eau pure, $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$				Tampon (pH = 6), $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$			
$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$				$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$			
I	-	0	$1 \times 10^{-7}$	I	-	0	$1 \times 10^{-8}$
C	-	+x	+2x	C	-	+x	PAS de changement
E	-	x	$1 \times 10^{-7} + 2x$	E	-	x	$1 \times 10^{-8}$
$K_{\text{sp}} = (x)(1,0 \times 10^{-7} + 2x)^2$ $s \approx (x)(2x)^2$ $s = 1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$				$K_{\text{sp}} = (x)(1,0 \times 10^{-8})^2$ $s = (K_{\text{sp}})/(1,0 \times 10^{-8})^2$ $s > 50 \text{ M (soluble !)}$			

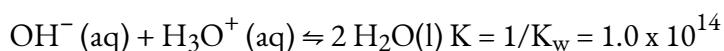
Les calculs ci-dessus montrent que le  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , à l'origine peu soluble dans l'eau neutre, devient beaucoup plus soluble dans des conditions acides. Pourquoi en est-il ainsi ? Complétez l'exercice ci-dessous pour illustrer la raison.

### Vérifiez votre apprentissage 6.4.9 – Effet du pH sur la solubilité

L'équilibre pour la dissolution de l'hydroxyde de cobalt (II) est :

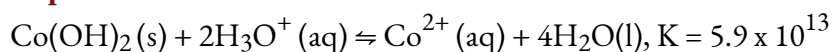


En solution acide, chaque ion hydroxyde produit est neutralisé par un ion hydronium. Comme nous l'avons vu au chapitre 5, l'équation ionique nette pour la neutralisation acide-base est l'inverse de l'autoionisation de l'eau :



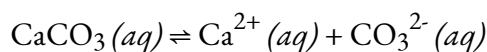
Combinez les deux équilibres fournis, en tenant compte de la stœchiométrie, pour trouver une équation chimique globale pour la dissolution de l'hydroxyde de cobalt (II) en solution acide, ainsi que la valeur de la constante d'équilibre. (Rappeler les règles de manipulation des constantes d'équilibre du chapitre 4).

### Réponse



### Prévision des précipitations

L'équation qui décrit l'équilibre entre le carbonate de calcium solide et ses ions solvatés est la suivante :



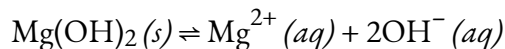
Nous pouvons établir cet équilibre soit en ajoutant du carbonate de calcium solide à l'eau, soit en mélangeant une solution qui contient des ions calcium avec une solution qui contient des ions carbonate. Si nous ajoutons du carbonate de calcium à l'eau, le solide se dissout jusqu'à ce que les concentrations soient telles

que la valeur du quotient de réaction ( $Q = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$ ) soit égale au produit de solubilité ( $K_{sp} = 8,7 \times 10^{-9}$ ). Si l'on mélange une solution de nitrate de calcium, qui contient des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , avec une solution de carbonate de sodium, qui contient des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , le solide ionique légèrement soluble  $\text{CaCO}_3$  précipitera, à condition que les concentrations des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  soient telles que  $Q$  soit supérieur à  $K_{sp}$  pour le mélange. La réaction se déplace vers la gauche et les concentrations des ions sont réduites par la formation du solide jusqu'à ce que la valeur de  $Q$  soit égale à  $K_{sp}$ . Il en résulte une solution saturée en équilibre avec le solide non dissous. Si les concentrations sont telles que  $Q$  est inférieur à  $K_{sp}$ , alors la solution n'est pas saturée et aucun précipité ne se formera.

Nous pouvons comparer les valeurs numériques de  $Q$  avec celles de  $K_{sp}$  pour prédire si des précipitations vont se produire, comme le montre l'exemple suivant. (Note : Comme toutes les formes de constantes d'équilibre dépendent de la température, nous supposons dans ce chapitre un environnement à température ambiante, à moins qu'une valeur de température différente ne soit explicitement spécifiée).

#### Exemple 6.4.8 – Précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

La première étape de la préparation du magnésium métal est la précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans l'eau de mer par l'ajout de chaux,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , une source d'ion  $\text{OH}^-$  peu coûteuse et facilement disponible :

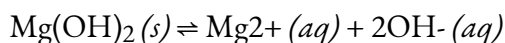


$$K_{sp} = 8,9 \times 10^{-12}$$

La concentration de  $\text{Mg}^{2+} (aq)$  dans l'eau de mer est de  $0,0537 \text{ M}$ . Le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  précipitera-t-il lorsque suffisamment de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est ajouté pour donner un  $[\text{OH}^-]$  de  $0,0010 \text{ M}$  ?

#### Solution

Ce problème pose la question de savoir si la réaction :



se déplace vers la gauche et forme un solide  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lorsque  $[\text{Mg}^{2+}] = 0,0537 \text{ M}$  et  $[\text{OH}^-] = 0,0010 \text{ M}$ . La réaction se déplace vers la gauche si  $Q$  est supérieur à  $K_{sp}$ . Le calcul du quotient de réaction dans ces conditions est présenté ici :

$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (0,0537)(0,0010)^2 = 5,4 \times 10^{-8}$$

Comme  $Q$  est supérieur à  $K_{sp}$  ( $Q = 5,4 \times 10^{-8}$  est supérieur à  $K_{sp} = 8,9 \times 10^{-12}$ ), on peut s'attendre à ce que la réaction se déplace vers la gauche et forme de l'hydroxyde de magnésium solide.  $\text{Mg}(\text{OH})_2 (s)$  se forme jusqu'à ce que les concentrations d'ion magnésium et d'ion hydroxyde soient suffisamment réduites pour que la valeur de  $Q$  soit égale à  $K_{sp}$ .

#### Vérifiez votre apprentissage 6.4.10 – Précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$\text{KClO}_4$  précipitera-t-il lorsque 20 ml d'une solution 0,050-M de  $\text{K}^+$  sont ajoutés à 80 ml d'une solution 0,50-M de  $\text{ClO}_4^-$  ? (N'oubliez pas de calculer la nouvelle concentration de chaque ion après avoir mélangé les solutions avant de vous brancher sur l'expression du quotient de réaction).

**Réponse**

Non,  $Q = 4,0 \times 10^{-3}$ , ce qui est inférieur à  $K_{sp} = 1,05 \times 10^{-2}$

Dans l'exemple précédent, nous avons vu qu'un précipité se forme lorsque  $Q$  est supérieur à  $K_{sp}$ . En général, selon l'équation 6.4.1, lorsqu'une solution d'un sel soluble de l'ion  $M^{m+}$  est mélangée avec une solution d'un sel soluble de l'ion  $X^{n-}$ , le solide  $M_pX_q$  précipite si la valeur de  $Q$  pour le mélange de  $M^{m+}$  et  $X^{n-}$  est supérieure à  $K_{sp}$  pour  $M_pX_q$ . Ainsi, si nous connaissons la concentration de l'un des ions d'un solide ionique légèrement soluble et la valeur du produit de solubilité du solide, nous pouvons calculer la concentration que l'autre ion doit dépasser pour que la précipitation commence. Pour simplifier le calcul, nous supposons que la précipitation commence lorsque le quotient de réaction devient égal à la constante du produit de solubilité.

**Exemple 6.4.9 – Précipitation de l'oxalate de calcium**

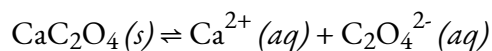
Le sang ne coagule pas si les ions calcium sont éliminés du plasma. Certains tubes de prélèvement sanguin contiennent des sels de l'ion oxalate,  $C_2O_4^{2-}$ , à cet effet (figure 6.4.5.). À des concentrations suffisamment élevées, les ions calcium et oxalate forment de l'oxalate de calcium solide monohydraté,  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ . La concentration de  $Ca^{2+}$  dans un échantillon de sérum sanguin est de  $2,2 \times 10^{-3} M$ . Quelle concentration d'ion  $C_2O_4^{2-}$  doit être établie avant que le  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  ne commence à précipiter ?



**Figure 6.4.5.** On peut ajouter au sang des anticoagulants qui se combineront aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  du sérum sanguin et empêcheront le sang de coaguler. (crédit : modification du travail par Neeta Lind)

### Solution

L'expression d'équilibre est :



Pour cette réaction :

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.96 \times 10^{-8}$$

(voir annexe L)

Le  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  solide ne commence à se former que lorsque  $Q$  est égal à  $K_{sp}$ . Comme nous connaissons  $K_{sp}$  et  $[\text{Ca}^{2+}]$ , nous pouvons déterminer la concentration de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  nécessaire pour produire la première trace de précipité solide :

$$Q = K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}(aq)][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(aq)] = 1.96 \times 10^{-8}$$

$$(2.2 \times 10^{-3})[C_2O_4^{2-}(aq)] = 1.96 \times 10^{-8}$$

$$[C_2O_4^{2-}(aq)] = 1.96 \times 10^{-8} / 2.2 \times 10^{-3} =$$

$$8.9 \times 10^{-6} M$$

Une concentration de  $[C_2O_4^{2-}] = 8,9 \times 10^{-6} M$  est nécessaire pour déclencher la précipitation du  $CaC_2O_4$  dans ces conditions.

### Vérifiez votre apprentissage 6.4.11 – Précipitation de l'oxalate de calcium

Si une solution contient 0,0020 mol de  $CrO_4^{2-}$  par litre, quelle concentration d'ion  $Ag^+$  doit être atteinte en ajoutant de l' $AgNO_3$  solide avant que l' $Ag_2CrO_4$  ne commence à précipiter ? Négliger toute augmentation de volume lors de l'ajout du nitrate d'argent solide.

#### Réponse

$$4.5 \times 10^{-9} M$$

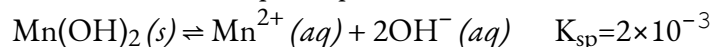
Il est parfois utile de connaître la concentration d'un ion qui reste en solution après la précipitation. Nous pouvons également utiliser le produit de la solubilité pour ce calcul : Si nous connaissons la valeur de  $K_{sp}$  et la concentration d'un ion en solution, nous pouvons calculer la concentration du second ion restant en solution. Le calcul est du même type que celui de l'exemple précédent – calcul de la concentration d'une espèce dans un mélange d'équilibre à partir des concentrations des autres espèces et de la constante d'équilibre. Cependant, les concentrations sont différentes ; nous calculons les concentrations *après la fin* de la précipitation, plutôt qu'*au début de la* précipitation.

### Exemple 6.4.10 – Concentrations après les précipitations

Les vêtements lavés dans une eau dont la concentration en ion manganèse (II) ( $Mn^{2+}$ ) dépasse 0,1 mg/L ( $1,8 \times 10^{-6} M$ ) peuvent être colorés par le manganèse lors de l'oxydation, mais la quantité de  $Mn^{2+}$  dans l'eau peut être réduite par l'ajout d'une base. Si une personne qui fait la lessive souhaite ajouter un tampon pour maintenir le pH suffisamment élevé pour précipiter le manganèse sous forme d'hydroxyde,  $Mn(OH)_2$ , quel est le pH nécessaire pour maintenir  $[Mn^{2+}]$  égal à  $1,8 \times 10^{-6} M$  ?

#### Solution

La dissolution du  $Mn(OH)_2$  est décrite par l'équation :



Nous devons calculer la concentration de  $OH^{-}$  lorsque la concentration de  $Mn^{2+}$  est de  $1,8 \times 10^{-6} M$ . À partir de là, nous calculons le pH. À l'équilibre :

$$K_{sp} = [Mn^{2+}][OH^{-}]^2$$

Ou

$$(1.8 \times 10^{-6})[OH^{-}]^2 = 2 \times 10^{-3}$$

Donc

$$[OH^{-}] = 3.3 \times 10^{-4} M$$



Maintenant, nous calculons le pH à partir du pOH :

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(3.3 \times 10^{-4}) = 3.48$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 3.80 = 10.52$$

Si la personne qui fait la lessive ajoute une base, comme le silicate de sodium ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) de certains détergents, à l'eau de lavage jusqu'à ce que le pH soit porté à 10,52, l'ion manganèse sera réduit à une concentration de  $1,8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ; à cette concentration ou moins, l'ion ne tachera pas les vêtements.

### Vérifiez votre apprentissage 6.4.12 – Concentrations après les précipitations

La première étape de la préparation du magnésium métal est la précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans l'eau de mer par l'ajout de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La concentration de  $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$  dans l'eau de mer est de  $5,37 \times 10^{-2} \text{ M}$ . Calculez le pH auquel  $[\text{Mg}^{2+}]$  est ramené à  $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  par l'addition de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

#### Réponse

10.97

En raison de leur sensibilité à la lumière, les mélanges d'halogénures d'argent sont utilisés dans les fibres optiques pour les lasers médicaux, dans les verres de lunettes photochromiques (lentilles de verre qui s'assombrissent automatiquement lorsqu'elles sont exposées à la lumière du soleil), et – avant l'avènement de la photographie numérique – dans les pellicules photographiques. Même si  $\text{AgCl}$  ( $K_{\text{sp}} = 1,6 \times 10^{-10}$ ),  $\text{AgBr}$  ( $K_{\text{sp}} = 5,0 \times 10^{-13}$ ) et  $\text{AgI}$  ( $K_{\text{sp}} = 1,5 \times 10^{-16}$ ) sont tous trois assez insolubles, nous ne pouvons pas préparer un mélange solide homogène de ces halogénures en ajoutant  $\text{Ag}^+$  à une solution de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , et  $\text{I}^-$ ; la quasi-totalité de l' $\text{AgI}$  précipitera avant la formation de tout autre halogénure solide en raison de sa plus faible solubilité molaire. Cependant, nous pouvons préparer un mélange homogène des solides en ajoutant lentement une solution de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , et  $\text{I}^-$  à une solution de  $\text{Ag}^+$ .

Lorsque deux anions forment des composés légèrement solubles avec le même cation, ou lorsque deux cations forment des composés légèrement solubles avec le même anion, le composé le moins soluble (le composé ayant la plus faible solubilité molaire) précipite généralement en premier lorsque nous ajoutons un agent de précipitation à une solution contenant les deux anions (ou les deux cations). Lorsque les solubilités molaires des deux composés diffèrent de deux ordres de grandeur ou plus (par exemple,  $10^{-2}$  contre  $10^{-4}$ ), presque tout le composé le moins soluble précipite avant le plus soluble. Il s'agit d'un exemple de **précipitation sélective**, où un réactif est ajouté à une solution d'ions dissous, provoquant la précipitation d'un des ions avant le reste.

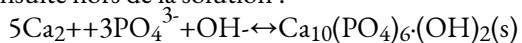
### Le rôle des précipitations dans le traitement des eaux usées

Les équilibres de solubilité sont des outils utiles pour le traitement des eaux usées effectué dans des installations susceptibles de traiter les eaux municipales de votre ville (figure 6.4.6.). Plus précisément, la précipitation sélective est utilisée pour éliminer les contaminants des eaux usées avant qu'elles ne soient rejetées dans les masses d'eau naturelles. Par exemple, les ions de phosphate ( $\text{PO}_4^{2-}$ ) sont souvent présents dans l'eau rejetée par les installations de fabrication. Une abondance de phosphate entraîne la croissance d'un excès d'algues, ce qui a un impact sur la quantité d'oxygène disponible pour la vie marine et rend l'eau impropre à la consommation humaine.



**Figure 6.4.6.** Les installations de traitement des eaux usées, telles que celle-ci, éliminent les contaminants des eaux usées avant que l'eau ne soit rejetée dans le milieu naturel. (crédit : "eutrophisation&hypoxie"/Wikimedia Commons)

Une façon courante d'éliminer les phosphates de l'eau est l'ajout d'hydroxyde de calcium, connu sous le nom de chaux,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La chaux est transformée en carbonate de calcium, une base forte, dans l'eau. Lorsque l'eau devient plus basique, les ions de calcium réagissent avec les ions de phosphate pour produire de l'hydroxylapatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , qui précipite ensuite hors de la solution :



Le précipité est ensuite éliminé par filtration et l'eau est ramenée à un pH neutre par l'ajout de  $\text{CO}_2$  dans un processus de recarbonatation. D'autres produits chimiques peuvent également être utilisés pour l'élimination des phosphates par précipitation, notamment le chlorure de fer(III) et le sulfate d'aluminium.

Consultez ce site pour plus d'informations sur la manière dont le phosphore est éliminé des eaux usées.

Les **précipitations sélectives** peuvent également être utilisées dans l'analyse qualitative. Dans cette méthode, des réactifs sont ajoutés à un mélange chimique inconnu afin d'induire une précipitation. Certains réactifs provoquent la précipitation d'ions spécifiques ; par conséquent, l'ajout du réactif peut être utilisé pour déterminer si l'ion est présent dans la solution.

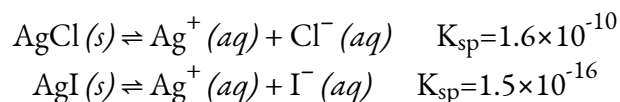
Visualisez cette simulation pour étudier le processus de dissolution des sels et de formation de solutions saturées et de précipités pour des composés spécifiques, ou des composés pour lesquels vous sélectionnez les charges sur les ions et le  $K_{sp}$ .

### Exemple 6.4.11 – Précipitation des halogénures d'argent

Une solution contient 0,0010 mole de KI et 0,10 mole de KCl par litre. De l'AgNO<sub>3</sub> est progressivement ajouté à cette solution. Quelles sont les premières formes, AgI solide ou AgCl solide ?

#### Solution

Les deux équilibres en cause sont :



Dans cet exemple, les deux sels forment le même nombre d'ions (1 mole de solide dissous produit 1 mole de cations et 1 mole d'anions) et donc dans les deux cas, la valeur  $K_{sp}$  est calculée comme le carré de la solubilité molaire (*c'est-à-dire* si la solubilité molaire est  $x$ ,  $K_{sp} = x^2$ ). Par conséquent, nous pouvons comparer directement ces valeurs  $K_{sp}$  pour obtenir une idée qualitative de l'ordre des précipitations. Notez que les valeurs de  $K_{sp}$  ne peuvent PAS être comparées directement si le nombre d'ions formés à l'équilibre de dissolution n'est pas identique (par exemple, il ne serait pas approprié de comparer la valeur de  $K_{sp}$  de AgCl à celle de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Heureusement, dans ce cas, puisque les valeurs de  $K_{sp}$  sont corrélées de manière identique à la solubilité molaire de chaque solide ( $K_{sp} = x^2$ ), cela signifie que nous pouvons déduire que si la solution contenait des concentrations à peu près *égales* de Cl<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>, alors le sel d'argent ayant le plus petit  $K_{sp}$  (AgI) précipiterait en premier. Les concentrations ne sont cependant pas égales, nous devrions donc trouver le [Ag<sup>+</sup>] à partir duquel l'AgCl commence à précipiter et le [Ag<sup>+</sup>] à partir duquel l'AgI commence à précipiter. Le sel qui se forme au niveau inférieur [Ag<sup>+</sup>] précipite en premier.

Pour AgI : AgI précipite lorsque  $Q$  est égal à  $K_{sp}$  pour AgI ( $1,5 \times 10^{-16}$ ). Lorsque [I<sup>-</sup>] = 0,0010

$M$ :

$$\begin{aligned} Q &= [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = [\text{Ag}^+](0.0010) = 1.5 \times 10^{-16} \\ [\text{Ag}^+] &= (1.8 \times 10^{-10})(0.10) = 1.6 \times 10^{-9} \text{ M} \end{aligned}$$

L'AgI commence à précipiter lorsque [Ag<sup>+</sup>] est égal à  $1,5 \times 10^{-13} \text{ M}$ .

Pour l'AgCl : L'AgCl précipite lorsque  $Q$  est égal à  $K_{sp}$  pour l'AgCl ( $1,6 \times 10^{-10}$ ). Lorsque [Cl<sup>-</sup>] = 0,10  $M$ :

$$\begin{aligned} Q_{sp} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+](0.10) = 1.6 \times 10^{-10} \\ [\text{Ag}^+] &= 1.8 \times 10^{-10}(0.10) = 1.6 \times 10^{-9} \text{ M} \end{aligned}$$

L'AgCl commence à précipiter lorsque [Ag<sup>+</sup>] est égal à  $1,6 \times 10^{-9} \text{ M}$ .

L'AgI commence à précipiter à un niveau plus bas [Ag<sup>+</sup>] que l'AgCl, donc l'AgI commence à précipiter en premier.

**Vérifiez votre apprentissage 6.4.13 – Précipitation des halogénures d'argent**

Si l'on ajoute une solution de nitrate d'argent à une solution contenant  $0,050\text{ M}$  d'ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ , à partir de quel  $[\text{Ag}^+]$  la précipitation commence-t-elle et quelle est la formule du précipité ?

**Réponse**

$[\text{Ag}^+] = 1,0 \times 10^{-11}\text{ M}$ ; AgBr précipite en premier

**Questions****★ Questions**

1. Écrivez l'équation ionique de la dissolution et l'expression  $K_{sp}$  pour chacun des composés ioniques légèrement solubles suivants :

- (a)  $\text{LaF}_3$
- (b)  $\text{CaCO}_3$
- (c)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$
- (d)  $\text{Pb}(\text{OH})_2$

2. Le *Manuel de chimie et de physique* donne les solubilités des composés suivants en grammes par 100 ml d'eau. Comme ces composés ne sont que légèrement solubles, supposons que le volume ne change pas lors de la dissolution et calculons le produit de solubilité pour chacun d'entre eux.

- (a)  $\text{BaSeO}_4$ , 0.0118 g/100 mL
- (b)  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0.30 g/100 mL
- (c)  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.038 g/100 mL
- (d)  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ , 0.00179 g/100 mL

3. Utilisez des produits de solubilité et prévoyez lequel des sels suivants est le plus soluble, en termes de moles par litre, dans l'eau pure :  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbI}_2$  ou  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ .

4. En supposant qu'aucun équilibre autre que la dissolution n'est impliquée, calculer la solubilité molaire de chacun des éléments suivants à partir de son produit de solubilité :

- (a)  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
- (b)  $\text{PbI}_2$
- (c)  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , un sel contenant l'ion  $\text{Fe}(\text{CN})_4$
- (d)  $\text{Hg}_2\text{I}_2$

**★★ Questions**

5. En supposant qu'aucun équilibre autre que la dissolution n'est impliquée, calculer la concentration de toutes les espèces de solutés dans chacune des solutions de sels suivantes en contact avec une solution contenant un ion commun. Montrez que les changements dans les concentrations initiales des ions communs peuvent être négligés.

- (a)  $\text{AgCl}(s)$  dans  $0,025\text{ M NaCl}$

(b)  $\text{CaF}_2(s)$  en  $0,00133 M$  KF

(c)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(s)$  dans  $0,500 L$  d'une solution contenant  $19,50 g$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$

(d)  $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$  dans une solution tamponnée à un pH de  $11,45$

6. La plupart des composés de baryum sont très toxiques ; cependant, le sulfate de baryum est souvent administré par voie interne pour faciliter l'examen radiologique du tractus intestinal inférieur (figure 6.4.4). Cette utilisation de  $\text{BaSO}_4$  est possible en raison de sa faible solubilité. Calculer la solubilité molaire de  $\text{BaSO}_4$  et la masse de baryum présente dans  $1,00 L$  d'eau saturée en  $\text{BaSO}_4$ .

7. Le produit de solubilité du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est de  $2,4 \times 10^{-5}$ . Quelle masse de ce sel se dissoudra dans  $1,0 L$  de  $\text{SO}_4^{2-}$   $0,010 M$  ?

8. Lesquels des carbonates suivants se formeront en premier ? Lesquels des carbonates suivants se formeront en dernier ? Expliquez.

(a)  $\text{MgCO}_3$   $K_{sp} = 3.5 \times 10^{-8}$

(b)  $\text{CaCO}_3$   $K_{sp} = 4.2 \times 10^{-7}$

(c)  $\text{SrCO}_3$   $K_{sp} = 3.9 \times 10^{-9}$

(d)  $\text{BaCO}_3$   $K_{sp} = 4.4 \times 10^{-5}$

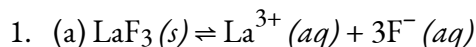
(e)  $\text{MnCO}_3$   $K_{sp} = 5.1 \times 10^{-9}$

9. Combien de grammes de Lait de Magnésium,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 (s)$  ( $58,3 g/mol$ ), seraient solubles dans  $200 ml$  d'eau.  $K_{sp} = 7,1 \times 10^{-12}$ . Incluez la réaction ionique et l'expression pour  $K_{sp}$  dans votre réponse. ( $K_w = 1 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ )

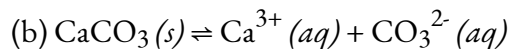
10. Un volume de  $0,800 L$  d'une solution de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  de  $2 \times 10^{-4} M$  est ajouté à  $0,200 L$  de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  de  $5 \times 10^{-4} M$ . Le  $\text{BaSO}_4$  précipite-t-il ? Expliquez votre réponse.

11. Calculer la concentration de  $\text{PO}_4^{3-}$  lorsque  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  commence à précipiter à partir d'une solution qui est de  $0,0125 M$  dans  $\text{Ag}^+$ .

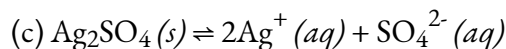
### Réponses



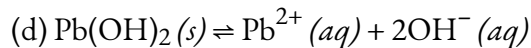
$$K_{sp} = [\text{La}^{3+}][\text{F}^-]^3$$



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]$$



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

2. (a)  $1.77 \times 10^{-7}$ ; (b)  $1.6 \times 10^{-6}$ ; (c)  $2.2 \times 10^{-9}$ ; (d)  $7.91 \times 10^{-22}$

3. La  $\text{PbI}_2$  est la plus soluble.

4. a)  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ; (b)  $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (c)  $2.27 \times 10^{-9} \text{ M}$ ; (d)  $2.2 \times 10^{-10} \text{ M}$

5. (a)

$$6.4 \times 10^{-9} \text{ M} = [\text{Ag}^+],$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.025 \text{ M}$$

Vérifiez:

$$6.4 \times 10^{-9} \text{ M} / 0.025 \text{ M} \times 100\% = 2.6 \times 10^{-5}\%, \text{ un changement insignifiant}$$

(b)

$$2.2 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{Ca}^{2+}]$$

,

$$[\text{F}^-] = 0.0013 \text{ M}$$

Vérifiez:

$$(2.26 \times 10^{-5} \text{ M} / 0.00133 \text{ M}) \times 100\% = 1.70\%$$

,

Cette valeur est inférieure à 5 % et peut être ignorée.

(c)

$$0.2238 \text{ M} = [\text{SO}_4^{2-}]$$

,

$$[\text{Ag}^+] = 7.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Check:

$$(3.7 \times 10^{-3} \text{ M} / 0.2238 \text{ M}) \times 100\% = 1.64 \times 10^{-2}\%$$

la condition est remplie

(d)

$$[\text{OH}^-] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

,

$$5.7 \times 10^{-12} \text{ M} = [\text{Zn}^{2+}]$$

Vérifiez :

$$(5.7 \times 10^{-12} \text{ M} / 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}) \times 100\% = 2.0 \times 10^{-7}\%$$

x est inférieur à 5 % de

$[\text{OH}^-]$

et est, par conséquent, négligeable.

6. La solubilité molaire de  $\text{BaSO}_4$  est de  $1,51 \times 10^{-4} \text{ M}$  et la masse de baryum présente dans 1 L d'eau dans 0,020 g.

7. Masse  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.72 \text{ g/L}$

8. Le  $\text{MnCO}_3$  se formera en premier, puisqu'il a la plus petite valeur de  $K_{\text{sp}}$  ; il est le moins soluble. Le  $\text{MnCO}_3$  sera le dernier à précipiter, car il a la plus grande valeur de  $K_{\text{sp}}$ .

9.  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \quad K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

$$1.23 \times 10^{-3} \text{ g Mg}(\text{OH})_2$$

10. Aucune précipitation ne se produit car la valeur du produit de solubilité ( $2,3 \times 10^{-8}$ ) est supérieure à celle du produit ionique ( $1,6 \times 10^{-8}$ ).

11.  $9.2 \times 10^{-13} \text{ M}$





# CHAPITRE 7



## 7.1 - INTRODUCTION AUX TAUX DE RÉACTION

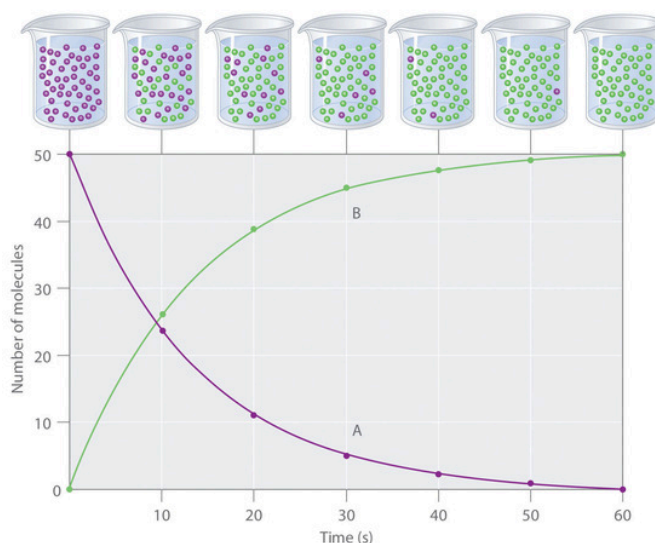
---

Dans les unités précédentes, nous avons abordé plusieurs variables différentes pour décrire une réaction chimique – en thermochimie, nous avons vu que nous pouvions utiliser le  $\Delta H$  pour savoir si une réaction est énergétiquement favorable, et dans notre discussion sur les équilibres chimiques, nous avons vu que nous pouvions utiliser  $K$ , la constante d'équilibre, pour savoir si une réaction favorise les produits ou les réactifs. Cependant, nous n'avons pas encore discuté de la manière dont nous pouvons décrire la *vitesse* d'une réaction. Cette question sera abordée ici lorsque nous parlerons de la *cinétique* – l'étude des vitesses de réaction et des mécanismes qui expliquent la rapidité ou la lenteur d'une réaction.

La *vitesse* est une mesure de la variation d'une propriété en fonction du temps. La vitesse est une vitesse familière qui exprime la distance parcourue par un objet en un temps donné. Le salaire est une vitesse qui représente la somme d'argent gagnée par une personne travaillant pendant un temps donné. De même, la vitesse d'une réaction chimique est une mesure de la quantité de réactif consommé ou de produit formé par la réaction dans un temps donné.

La vitesse de réaction est la variation de la quantité d'un réactif ou d'un produit par unité de temps. Les vitesses de réaction sont donc déterminées en mesurant la dépendance temporelle d'une propriété qui peut être liée aux quantités de réactif ou de produit. Les vitesses des réactions qui consomment ou produisent des substances gazeuses, par exemple, sont facilement déterminées en mesurant les changements de volume ou de pression. Pour les réactions impliquant une ou plusieurs substances colorées, les vitesses peuvent être contrôlées par des mesures d'absorption de la lumière. Pour les réactions impliquant des électrolytes aqueux, les vitesses peuvent être mesurés par les changements de la conductivité d'une solution.

Pour les réactifs et les produits en solution (le cas le plus courant), les vitesses de réaction sont généralement exprimées comme la concentration du réactif consommé ou la concentration du produit formé par unité de temps. Les unités sont donc des moles par litre par unité de temps, écrites en M/s, M/min, ou M/h. Pour mesurer les vitesses de réaction, les chimistes lancent la réaction, mesurent la concentration du réactif ou du produit à différents moments au fur et à mesure de la progression de la réaction, reportent éventuellement la concentration en fonction du temps sur un graphique, puis calculent la variation de la concentration par unité de temps.



**Figure 7.1.1.** La progression d'une réaction simple ( $A \rightarrow B$ ). Le mélange ne contient initialement que des molécules A (violet). Au fil du temps, le nombre de molécules A diminue et davantage de molécules B (vertes) sont formées (en haut). Le graphique montre l'évolution du nombre de molécules A et B dans la réaction en fonction du temps sur une période de 1 min (en bas).

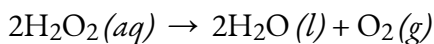
La progression d'une réaction simple ( $A \rightarrow B$ ) est illustré à la Figure 7.1.1; les béchers sont des instantanés de la composition de la solution à intervalles de 10 s. Le nombre de molécules du réactif (A) et du produit (B) est représenté en fonction du temps sur le graphique. Chaque point du graphique correspond à un bécher de la Figure 7.1.1. La vitesse de réaction est la variation de la concentration du réactif ou du produit au cours d'une période de temps. La concentration de A diminue avec le temps, tandis que la concentration de B augmente avec le temps.

$$\text{vitesse} = \Delta[B]/\Delta t = -\Delta[A]/\Delta t$$

### Équation 7.1.1 Relation entre la vitesse et la concentration des réactifs

Les crochets indiquent les concentrations molaires, et le delta grec majuscule ( $\Delta$ ) signifie "changement dans." Étant donné qu'il est courant pour les chimistes de suivre la convention consistant à exprimer toutes les vitesses de réaction sous forme de nombres positifs, un signe négatif est inséré devant  $\Delta[A]/\Delta t$  pour convertir la vitesse autrement négative en un nombre positif. La vitesse de réaction calculée pour la réaction  $A \rightarrow B$  à l'aide de l'équation ci-dessus est différente pour chaque intervalle (ce n'est pas vrai pour toutes les réactions, comme indiqué ci-dessous). Par exemple, un changement plus important se produit dans [A] et [B] pendant le premier intervalle de 10 s que pendant le dernier, ce qui signifie que la vitesse de réaction est la plus élevée au début. Il est donc important de garder à l'esprit que les vitesses de réaction diminuent généralement avec le temps, à mesure que les concentrations des réactifs diminuent.

Appliquons ce que nous venons d'apprendre à l'aide d'un exemple de réaction. Si nous mesurons la concentration de peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$ , dans une solution aqueuse, nous constatons qu'elle évolue lentement au fil du temps, à mesure que le  $H_2O_2$  se décompose, selon l'équation suivante:



La vitesse à laquelle le peroxyde d'hydrogène est consommé peut être exprimée en termes de vitesse de changement de sa concentration, comme indiqué ici:

$$\begin{aligned} \text{vitesse de décomposition de H}_2\text{O}_2 &= -\frac{\text{change en concentration du réactif}}{\text{intervalle de temps}} \\ &= -\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_2} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} \\ &= -\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] \Delta t \end{aligned}$$

### Équation 7.1.2 Vitesse de décomposition

$[\text{H}_2\text{O}_2]_1$  représente la concentration molaire de peroxyde d'hydrogène à un certain moment  $t_1$ ; de même,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_2$  représente la concentration molaire de peroxyde d'hydrogène à un moment ultérieur  $t_2$ ; et  $\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$  représente la variation de la concentration molaire de peroxyde d'hydrogène pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  (c'est-à-dire  $t_2 - t_1$ ). Lorsqu'on traite des vitesses de réaction, il est important de tenir compte des coefficients stœchiométriques. Pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène, comme  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont les mêmes coefficients, nous pouvons conclure que la magnitude de leur vitesse de formation et de décomposition est identique. Quant à  $\text{O}_2$ , en utilisant les coefficients stœchiométriques, nous pouvons conclure que la magnitude de sa vitesse de formation est la moitié de celle des 2 autres molécules.

NOTEZ : Rappelez-vous que (comme mentionné précédemment) les vitesses de réaction sont, par convention, positifs. Comme la concentration du réactif diminue au fur et à mesure de la réaction,  $\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$  est une quantité négative; nous plaçons un signe négatif devant l'expression pour exprimer la vitesse de réaction comme une quantité positive.

### Facteurs affectant la vitesse des réactions

Les vitesses auxquelles les réactifs sont consommés et les produits sont formés au cours des réactions chimiques varient considérablement. Nous pouvons identifier cinq facteurs qui affectent les vitesses des réactions chimiques: la nature chimique des substances qui réagissent, l'état de subdivision (un gros morceau ou de nombreuses petites particules) des réactifs, la température des réactifs, la concentration des réactifs et la présence d'un catalyseur.

### La nature chimique des substances qui réagissent

La vitesse d'une réaction dépend de la nature des substances participantes. Des réactions qui semblent similaires peuvent avoir des vitesses différentes dans les mêmes conditions, selon l'identité des réactifs. Par exemple, lorsque de petits morceaux des métaux fer et sodium sont exposés à l'air, le sodium réagit complètement avec l'air pendant la nuit, alors que le fer est à peine affecté. Les métaux actifs que sont le calcium et le sodium réagissent tous deux avec l'eau pour former de l'hydrogène gazeux et une base. Cependant, le calcium réagit à un rythme modéré, alors que le sodium réagit si rapidement que la réaction est presque explosive.

### L'état de subdivision des réactifs

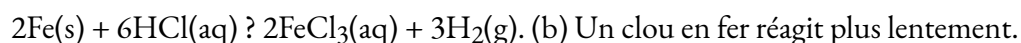
À l'exception des substances à l'état gazeux ou en solution, les réactions se produisent à la limite, ou à

l'interface, entre deux phases. Ainsi, la vitesse d'une réaction entre deux phases dépend dans une large mesure de la surface de contact entre elles. Un solide finement divisé a plus de surface disponible pour la réaction qu'un gros morceau de la même substance. Ainsi, un liquide réagira plus rapidement avec un solide finement divisé qu'avec un gros morceau du même solide. Par exemple, les gros morceaux de fer réagissent lentement avec les acides; le fer finement divisé réagit beaucoup plus rapidement (Figure 7.1.2). Les gros morceaux de bois couvent, les petits morceaux brûlent rapidement et la sciure de bois brûle de manière explosive.



(a) (b)

**Figure 7.1.2.** (a) La poudre de fer réagit rapidement avec de l'acide chlorhydrique dilué et produit des bulles d'hydrogène gazeux car la poudre a une grande surface totale:



(b) Un clou en fer réagit plus lentement.

#### Réaction du césium avec l'eau – Démonstration vidéo

Regardez cette vidéo pour voir la réaction du césium avec l'eau au ralenti et une discussion sur la façon dont l'état des réactifs et la taille des particules affectent les vitesses de réaction.

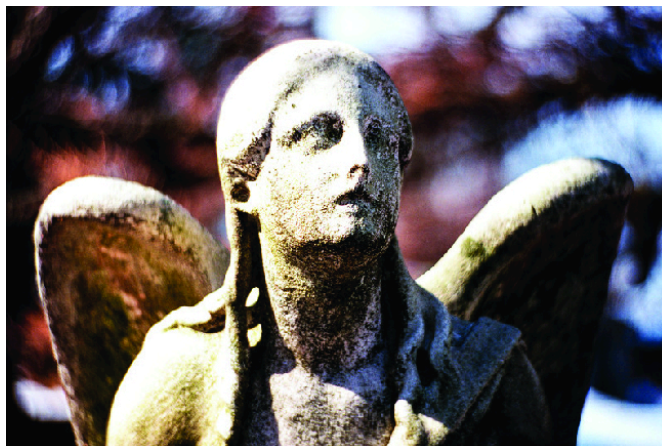
### Température des réactifs

Les réactions chimiques se produisent généralement plus rapidement à des températures plus élevées. Les aliments peuvent se gâter rapidement s'ils sont laissés sur le comptoir de la cuisine. Cependant, la température plus basse à l'intérieur d'un réfrigérateur ralentit ce processus, de sorte que les mêmes aliments restent frais pendant plusieurs jours. En laboratoire, nous utilisons un brûleur ou une plaque chauffante pour augmenter la vitesse des réactions qui se déroulent lentement à des températures ordinaires. Dans de nombreux cas, une augmentation de la température de seulement 10°C permet de doubler approximativement la vitesse d'une réaction dans un système homogène.

### Concentrations des réactifs

La vitesse de nombreuses réactions dépend de la concentration des réactifs. Les vitesses augmentent généralement lorsque la concentration d'un ou plusieurs des réactifs augmente. Par exemple, le carbonate de

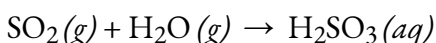
calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) se détériore suite à sa réaction avec le polluant dioxyde de soufre. La vitesse de cette réaction dépend de la quantité de dioxyde de soufre dans l'air (Figure 7.1.3).



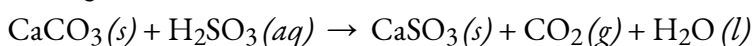
**Figure 7.1.3.** Les statues fabriquées à partir de composés carbonatés tels que le calcaire et le marbre s'altèrent généralement lentement au fil du temps en raison de l'action de l'eau et des dilatations et contractions thermiques. Cependant, les polluants comme le dioxyde de soufre peuvent accélérer l'altération. Plus la concentration de polluants atmosphériques augmente, plus la détérioration du calcaire est rapide.

(crédit : James P Fisher III)

Un oxyde acide, le dioxyde de soufre se combine à la vapeur d'eau dans l'air pour produire de l'acide sulfureux dans la réaction suivante:



Le carbonate de calcium réagit avec l'acide sulfureux comme suit:



Dans une atmosphère polluée où la concentration de dioxyde de soufre est élevée, le carbonate de calcium se détériore plus rapidement que dans un air moins pollué. De même, le phosphore brûle beaucoup plus rapidement dans une atmosphère d'oxygène pur que dans l'air, qui ne contient qu'environ 20% d'oxygène.

#### Le phosphore brûlant dans un air ayant une haute $[\text{O}_2]$ – Démonstration vidéo

Le phosphore brûle rapidement dans l'air, mais il brûle encore plus rapidement si la concentration d'oxygène est plus élevée. Regardez cette vidéo pour voir un exemple.

#### La présence d'un catalyseur

Les solutions de peroxyde d'hydrogène moussent lorsqu'elles sont versées sur une blessure ouverte car les substances présentes dans les tissus exposés agissent comme des catalyseurs, augmentant la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Cependant, en l'absence de ces catalyseurs (par exemple, dans le

flacon de l'armoire à la pharmacie), la décomposition complète peut prendre des mois. Un **catalyseur** est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique en diminuant l'énergie d'activation sans être elle-même consommée par la réaction. L'énergie d'activation est la quantité minimale d'énergie nécessaire pour qu'une réaction chimique se déroule dans le sens direct. Un catalyseur augmente la vitesse de réaction en fournissant une autre voie ou un autre mécanisme à suivre pour la réaction. La catalyse sera abordée plus en détail plus loin dans ce chapitre, en relation avec les mécanismes de réaction.

### Facteurs affectant la vitesse des réactions – Activité interactive

Les réactions chimiques se produisent lorsque des molécules entrent en collision les unes avec les autres et subissent une transformation chimique. Avant de réaliser physiquement une réaction en laboratoire, les scientifiques peuvent utiliser des simulations de modélisation moléculaire pour prédire comment les paramètres évoqués précédemment influenceront la vitesse d'une réaction. Utilisez l'outil interactif PhET Reactions & Rates pour explorer l'influence de la température, la concentration et la nature des réactifs sur les vitesses de réaction.

## Questions

### ★ Questions

Décrivez l'effet de chacun des éléments suivants sur la vitesse de la réaction du magnésium métallique avec une solution d'acide chlorhydrique: la molarité de l'acide chlorhydrique, la température de la solution et la taille des morceaux de magnésium.

Expliquez pourquoi un œuf cuit plus lentement dans l'eau bouillante à Lake Louise, en Alberta (altitude de 1,6 km) qu'à Charlottetown, à l'Île-du-Prince-Édouard (altitude de 0 à 49 m). (Indice: tenez compte de l'effet de la température sur la vitesse de réaction et de l'effet de la pression sur le point d'ébullition).

Quelle est la différence entre la vitesse moyenne, la vitesse initiale et la vitesse instantanée?

Dans l'industrie nucléaire, le trifluorure de chlore est utilisé pour préparer l'hexafluorure d'uranium, un composé volatil de l'uranium utilisé dans la séparation des isotopes de l'uranium. Le trifluorure de chlore est préparé par la réaction  $\text{Cl}_2(g) + 3\text{F}_2(g) \rightarrow 2\text{ClF}_3(g)$ . Écrire l'équation qui relie les expressions de la vitesse de cette réaction en termes de disparition de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{F}_2$  et de formation de  $\text{ClF}_3$ .

### Réponses

Une molarité plus élevée augmente la vitesse de la réaction. Une température plus élevée augmente la vitesse de la réaction. Les petits morceaux de magnésium métallique réagiront plus rapidement que les gros morceaux car il existe une surface plus réactive.

Les points d'ébullition dans cette question dépendent de l'altitude de nos deux villes. Plus l'altitude est élevée, plus la pression atmosphérique est faible; lorsque nous réduisons la pression sur l'eau bouillante, celle-ci peut bouillir à une température plus basse. Cela affecte la vitesse de cuisson de notre œuf car la température plus basse diminue la vitesse de notre réaction.

La vitesse instantanée est la vitesse d'une réaction à un moment donné, une période de temps si courte que



les concentrations des réactifs et des produits changent de façon négligeable. La vitesse initiale est la vitesse instantanée de la réaction au moment où elle commence (lorsque le produit commence tout juste à se former). La vitesse moyenne est la moyenne des vitesses instantanées sur une période de temps.

$$\begin{aligned} \text{vitesse} &= +12 \\ &\Delta[\text{ClF}_3]\Delta t \\ &= -\Delta[\text{Cl}_2]\Delta t = -13\Delta[\text{F}_2]\Delta t \end{aligned}$$

## 7.2 - MESURER & ; EXPRIMER LES TAUX DE RÉACTION

---

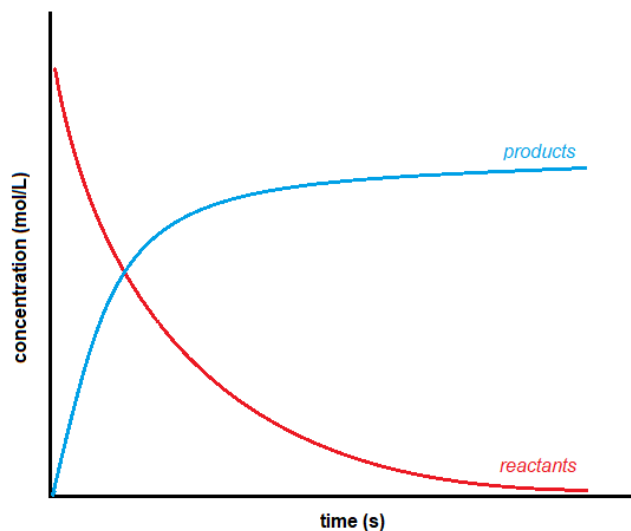
La méthode pour déterminer la vitesse de réaction est relativement simple. Puisque la vitesse de réaction est basée sur le changement dans le temps, elle doit être déterminée à partir de valeurs tabulées ou trouvées expérimentalement. Avec les données obtenues, il est possible de calculer la vitesse de réaction de manière algébrique ou graphique. Vous trouverez ci-dessous des conseils généraux et des exemples de mesure de la vitesse d'une réaction.

Mesurer le changement de temps est facile; un chronomètre ou tout autre dispositif de mesure du temps est suffisant. Cependant, la détermination du changement de concentration des réactifs ou des produits implique des processus plus compliqués. Le changement de concentration dans un système peut généralement être acquis de deux manières:

En surveillant l'épuisement du réactif au fil du temps, ou

En surveillant la formation du produit au fil du temps

Le fait qu'un expérimentateur surveille les réactifs ou les produits n'a pas d'importance car cela n'a aucun effet sur la réaction globale. Cependant, comme les réactifs diminuent au cours de la réaction et que les produits augmentent, il existe une différence de signe entre les deux vitesses. La concentration des réactifs diminue au fur et à mesure de la réaction, ce qui donne un nombre négatif pour le changement de concentration. Les produits, en revanche, augmentent en concentration avec le temps, ce qui donne un nombre positif. Graphiquement, la forme générale des courbes de la concentration en fonction du temps pour les réactifs et les produits ressemble à ceci:



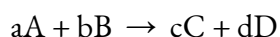
**Figure 7.2.1** Concentration en fonction du temps

Puisque la convention est d'exprimer la vitesse de réaction sous forme d'un nombre positif, pour résoudre un problème, il faut fixer la vitesse globale de la réaction égale à la vitesse négative de disparition d'un réactif.

La vitesse globale dépend également des coefficients stœchiométriques.

Il convient de noter que le processus de mesure de la concentration peut être grandement simplifié en tirant parti des différentes propriétés physiques ou chimiques (c'est-à-dire la différence de phase, le potentiel de réduction, etc.) des réactifs ou des produits impliqués dans la réaction en utilisant les méthodes ci-dessus. Nous avons souligné l'importance de prendre en compte le signe de la réaction pour obtenir une vitesse de réaction positive. Nous allons maintenant nous intéresser à l'importance des coefficients stœchiométriques.

La vitesse d'une réaction peut être rapportée de manière très différente selon le produit ou le réactif choisi pour être surveillé. Étant donné une réaction:



la vitesse générale de cette réaction est définie comme suit

$$\text{vitesse} = -1a\Delta[A]\Delta t = -1b\Delta[B]\Delta t = -1c\Delta[C]\Delta t = 1d\Delta[D]\Delta t$$

**Équation 7.2.1** Vitesse de réaction générale**Suivre le cours d'une réaction**

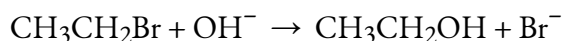
Il existe deux façons différentes de suivre le cours d'une réaction.

Des échantillons du mélange peuvent être prélevés à intervalles réguliers et titrés pour déterminer l'évolution de la concentration de l'un des réactifs.

Une propriété physique de la réaction qui change au fur et à mesure que la réaction se poursuit peut être mesurée: par exemple, le volume de gaz produit.

Ces approches doivent être considérées séparément.

Considérons que le bromoéthane réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium comme suit:



Au cours de la réaction, le bromoéthane et l'hydroxyde de sodium sont tous deux consommés. Cependant, il est relativement facile de mesurer la concentration d'hydroxyde de sodium à un moment donné en effectuant un titrage avec un acide standard: par exemple, avec de l'acide chlorhydrique de concentration connue. Le processus commence avec des concentrations connues d'hydroxyde de sodium et de bromoéthane, et il est souvent pratique qu'elles soient égales. Comme la réaction est 1:1, si les concentrations sont égales au départ, elles le resteront tout au long de la réaction. Des échantillons sont prélevés à l'aide d'une pipette à intervalles réguliers pendant la réaction et titrés avec de l'acide chlorhydrique standard en présence d'un indicateur approprié.

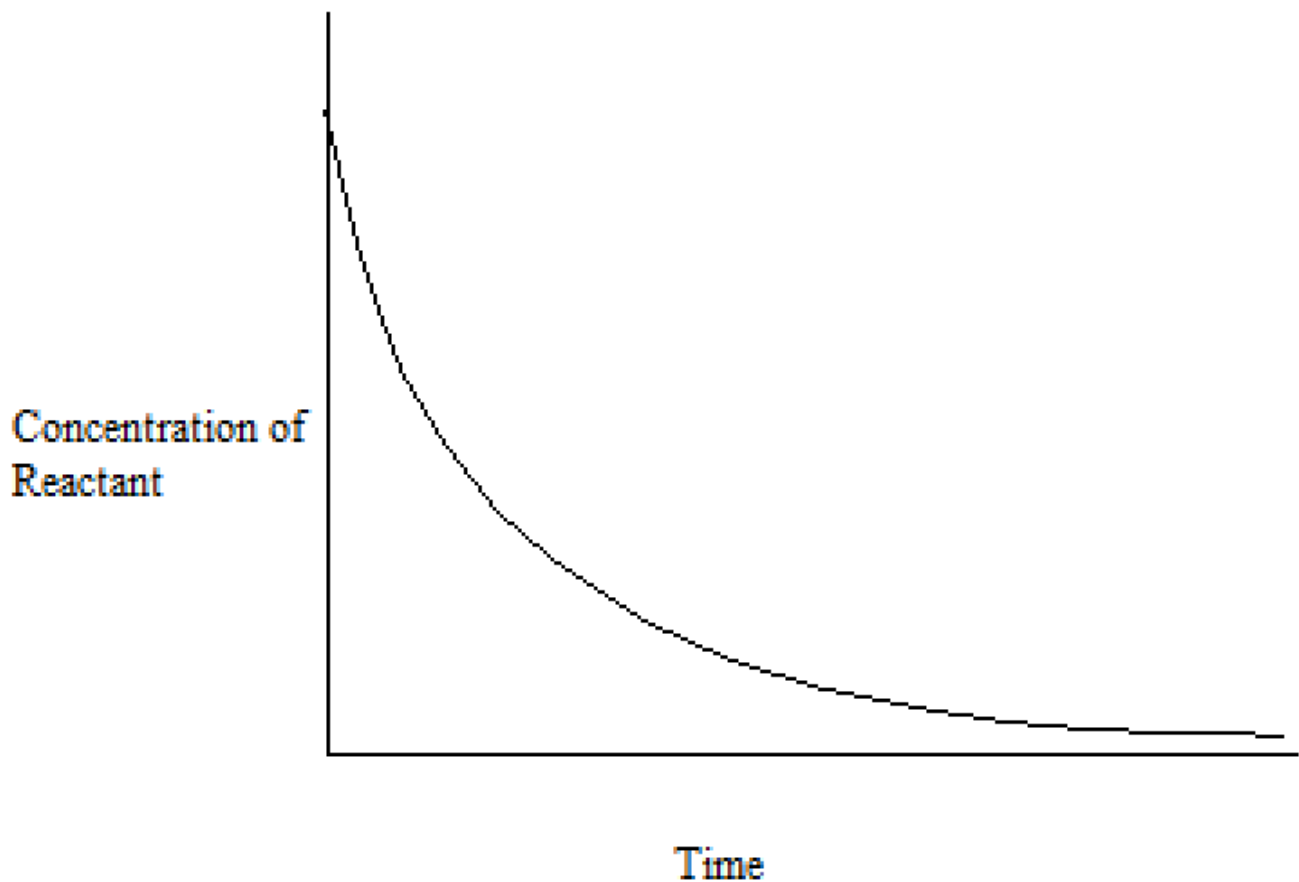
Le problème de cette approche est que la réaction se poursuit pendant le temps nécessaire au titrage. De plus, une seule tentative de titrage est possible car, pendant le temps de prélever un autre échantillon, les concentrations ont changé. Il existe deux façons de contourner ce problème:

La réaction peut être ralentie en la diluant, en ajoutant l'échantillon à un plus grand volume d'eau froide avant le titrage. Ensuite, le titrage est effectué le plus rapidement possible. Cette méthode est plus efficace si la réaction est effectuée au-dessus de la température ambiante. En la refroidissant et en la diluant, on la ralentit encore plus.

Si possible (et c'est possible dans ce cas), il est préférable d'arrêter complètement la réaction avant de titrer. Dans ce cas, ceci peut être accompli en ajoutant l'échantillon, à un volume connu, un excès d'acide chlorhydrique standard. Ceci consomme tout l'hydroxyde de sodium présent dans le mélange et arrête la réaction.

À ce stade, la solution obtenue est titrée avec une solution standard d'hydroxyde de sodium pour déterminer la quantité d'acide chlorhydrique restant dans le mélange. Cela permet de calculer la quantité d'acide utilisée, et donc la quantité d'hydroxyde de sodium qui devait être présente dans le mélange réactionnel initial. Cette technique est connue sous le nom de rétrotitrage.

Ce processus génère un ensemble de valeurs tabulées pour la concentration de (dans cet exemple) l'hydroxyde de sodium en fonction du temps. Les concentrations de bromoéthane sont, bien sûr, les mêmes que celles obtenues si les mêmes concentrations de chaque réactif étaient utilisées. Ces valeurs sont tracées pour donner un graphique concentration-temps, comme celui ci-dessous:



À partir des résultats tabulés ou d'un graphique comme celui ci-dessus, nous pouvons calculer différents types de vitesses de réaction: les vitesses de réaction moyennes et instantanées.

### Vitesse de réaction moyennes et instantanées

Les vitesses de réaction ont la forme générale de (changement de concentration/changement de temps). Il existe deux types de vitesses de réaction (la troisième méthode utilisant les vitesses initiales sera abordée séparément). L'une est appelée vitesse moyenne de réaction, souvent désignée par  $(\Delta[\text{conc.}] / \Delta t)$ , tandis que l'autre est appelée vitesse instantanée de réaction, désignée soit par:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[\text{concentration}]}{\Delta t}$$

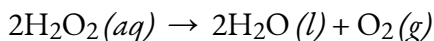
ou

$$\frac{d[\text{concentration}]}{dt}$$

La **vitesse moyenne de réaction**, comme son nom l'indique, est une vitesse moyenne, obtenue en prenant le changement de concentration sur une période de temps, par exemple:  $-0,3 \text{ M} / 15 \text{ minutes}$ . Il s'agit d'une approximation de la vitesse de réaction dans l'intervalle; cela ne signifie pas nécessairement que la réaction a cette vitesse spécifique tout au long de l'intervalle de temps ou même à tout instant pendant ce temps. La vitesse de réaction instantanée, quant à lui, représente une valeur plus précise. La **vitesse instantanée de réaction** est définie comme le changement de concentration d'un intervalle de temps infiniment petit, exprimé par l'expression limitée ou dérivée ci-dessus. En d'autres termes, il s'agit de la vitesse à laquelle une réaction se déroule à un moment donné.

Prenons l'analogie d'une voiture qui ralentit à l'approche d'un panneau d'arrêt. La valeur indiquée sur l'indicateur de vitesse à un moment donné – appelé  $t_1$  – pendant la décélération est une vitesse instantanée. Au fur et à mesure que le temps passe, la vitesse instantanée continue de diminuer jusqu'à atteindre zéro, lorsque la voiture (ou la réaction) s'arrête. Contrairement à la vitesse instantanée, la vitesse moyenne de la voiture n'est pas indiquée par le compteur de vitesse; mais elle peut être calculée comme le rapport entre la distance parcourue et le temps nécessaire pour amener le véhicule à un arrêt complet ( $\Delta t$ ). Comme la voiture qui décélère, la vitesse moyenne d'une réaction chimique se situera quelque part entre sa vitesse initiale et sa vitesse finale.

Rappelez-vous l'exemple de la section précédente concernant la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ . Si nous mesurons la concentration de peroxyde d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dans une solution aqueuse, nous constatons qu'elle change lentement au fil du temps, à mesure que le  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose, selon l'équation:



La vitesse à laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose peut être exprimée en termes de vitesse de variation de sa concentration, comme indiqué ici:

$$\begin{aligned} \text{taux de décomposition de } \text{H}_2\text{O}_2 &= -\text{changement de concentration du réactif} / \text{intervalle de temps} \\ &= -[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_2} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{t_1} / t_2 - t_1 \\ &= -\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] / \Delta t \end{aligned}$$

Notez: Il n'y a pas de  $\frac{1}{2}$  devant puisque nous ne regardons pas la vitesse globale de la réaction. Ici nous regardons spécifiquement la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$ .

Imaginons maintenant qu'à intervalles réguliers, nous déterminions expérimentalement la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  présente dans le mélange réactionnel – la Figure 7.2.2 ci-dessous fournit un exemple de données recueillies pendant la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Temps (h)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\Delta t$ (h)	Vitesse de décomposition (M/h)
0,00	1,000	-0,500	6,00	0,0833
6,00	0,500	-0,500 ↔ -0,250	6,00	0,0833 ↔ 0,0417
12,00	0,250	-0,250 ↔ -0,125	6,00	0,0417 ↔ 0,0208
18,00	0,125	-0,125 ↔ -0,062	6,00	0,0208 ↔ 0,0103
24,00	0,0625	-0,062	6,00	0,0103

**Figure 7.2.2.** La vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans une solution aqueuse diminue lorsque la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue.

Pour obtenir les résultats tabulés pour cette décomposition, la concentration de peroxyde d'hydrogène a été mesurée toutes les 6 heures au cours d'une journée à une température constante de  $40^\circ\text{C}$ . Les vitesses de réaction ont été calculés pour chaque intervalle de temps en divisant le changement de concentration par l'intervalle de temps correspondant, comme indiqué ici pour la première période de 6 heures:

$$-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]\Delta t = -(0.500 \text{ mol/L} - 1.000 \text{ mol/L})(6.00 \text{ h} - 0.00 \text{ h}) = 0.0833 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Remarquez que les vitesses de réaction varient avec le temps, diminuant au fur et à mesure que la réaction progresse. Les résultats pour la dernière période de 6 heures donnent une vitesse de réaction de:

$$-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]\Delta t = -(0.0625 \text{ mol/L} - 0.125 \text{ mol/L})(24.00 \text{ h} - 18.00 \text{ h}) = 0.0104 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Les deux calculs ci-dessus impliquent la détermination d'une vitesse moyenne de réaction puisque nous examinons les valeurs de concentration au début et à la fin d'une période de temps. Par conséquent, ces valeurs calculées sont une vitesse moyenne de réaction sur cet intervalle de temps particulier (par exemple, la période entre 18h00 et 24h00 couvrant le dernier intervalle de temps de 6 heures).

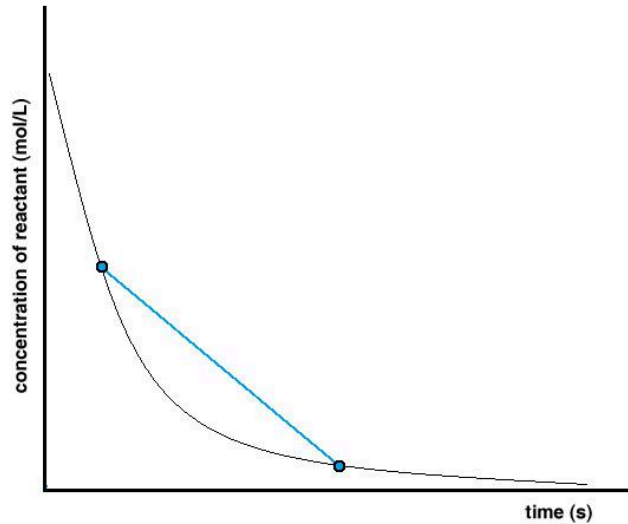
Graphiquement, la détermination d'une vitesse moyenne de réaction suit le même principe: une ligne est tracée entre deux points de la courbe de concentration en fonction du temps (Figure 7.2.3). Ces deux points représentent les deux valeurs de concentration à deux instants différents dans le temps. En calculant la pente de cette ligne, on utilise la même formule pour calculer une vitesse de réaction moyenne –  $\Delta[\text{conc.}] / \Delta t$ .

$$\text{vitesse moyenne} = \text{pente}$$

$$\text{vitesse moyenne} = \Delta y / \Delta x$$

$$\text{vitesse moyenne} = \frac{\Delta[\text{conc}]}{\Delta t}$$

$$\text{vitesse moyenne} = \frac{([\text{conc}]_2 - [\text{conc}]_1)(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}$$



**Figure 7.2.3.** Détermination de la vitesse moyenne de réaction à partir d'un graphique de concentration en fonction du temps.  $t_1$   $t_2$   $[\text{conc}]_1$   $[\text{conc}]_2$

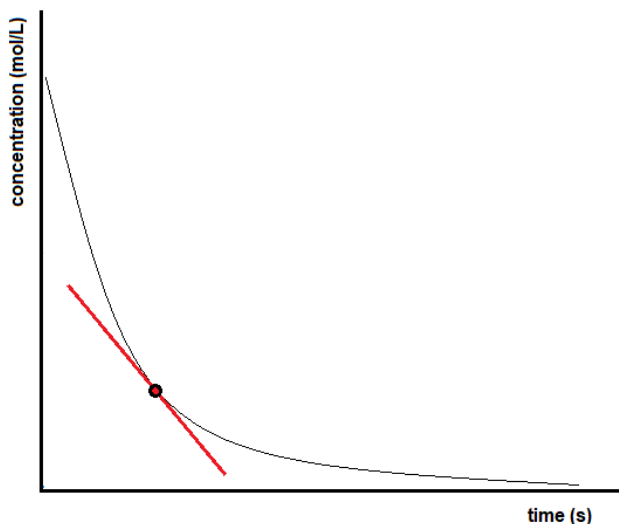
La vitesse instantanée d'une réaction peut être déterminée de deux façons. Si les conditions expérimentales permettent de mesurer les variations de concentration sur des intervalles de temps très courts, les vitesses moyennes calculées de la manière décrite précédemment fournissent une assez bonne approximation des vitesses instantanées. On peut aussi utiliser une procédure graphique qui, en fait, donne les résultats que l'on obtiendrait si les mesures sur de courts intervalles de temps étaient possibles (Figure 7.2.4). Pour en revenir à notre exemple de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , si nous représentons graphiquement la concentration de peroxyde d'hydrogène en fonction du temps, la vitesse instantanée de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à un instant  $t$  est donnée par la pente d'une ligne droite tangente à la courbe à cet instant (Figure 7.2.5). Nous pouvons utiliser le calcul pour évaluer les pentes de ces lignes tangentes, mais la procédure à suivre dépasse le cadre de ce chapitre.

$$\text{vitesse instantanée à } t = \text{pente}$$

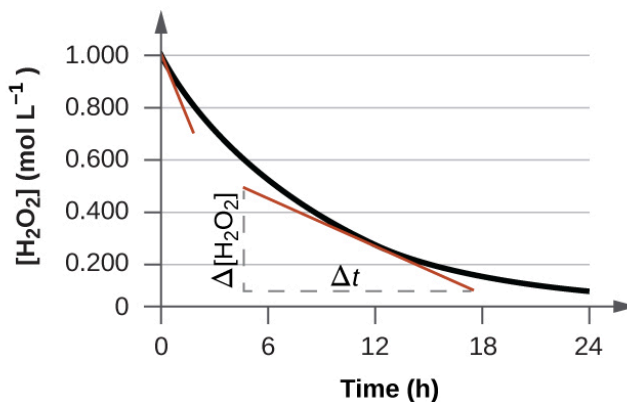
$$\text{vitesse instantanée à } t = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$\text{vitesse instantanée à } t = \frac{\Delta[\text{conc}]}{\Delta t}$$

$$\text{vitesse instantanée à } t = \frac{([\text{conc}]_2 - [\text{conc}]_1)(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}$$



**Figure 7.2.4.** Détermination de la vitesse instantanée de réaction à partir d'un graphique de concentration en fonction du temps.



**Figure 7.2.5.** Ce graphique montre le tracé de la concentration en fonction du temps pour une solution 1,000 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La vitesse à un instant donné est égale à la pente d'une ligne tangente à cette courbe à cet instant. Les tangentes sont indiquées à  $t = 0$  h ("vitesse initiale") et à  $t = 10$  h ("vitesse instantanée" à ce moment précis).

### Vitesse initiale de la réaction

La **vitesse initiale de la réaction** est la vitesse à laquelle les réactifs sont d'abord mis en contact. Rappelez-vous l'analogie d'une voiture qui ralentit à l'approche d'un panneau d'arrêt. La vitesse initiale du véhicule – analogue au début d'une réaction chimique – serait la lecture du compteur de vitesse au moment où le conducteur commence à appuyer sur les freins ( $t_0$ ).

Comme la vitesse instantanée mentionnée ci-dessus, la vitesse initiale peut être obtenue soit expérimentalement, soit graphiquement. Pour déterminer expérimentalement la vitesse initiale, les scientifiques doivent mettre les réactifs en contact et mesurer la vitesse de réaction aussi rapidement que



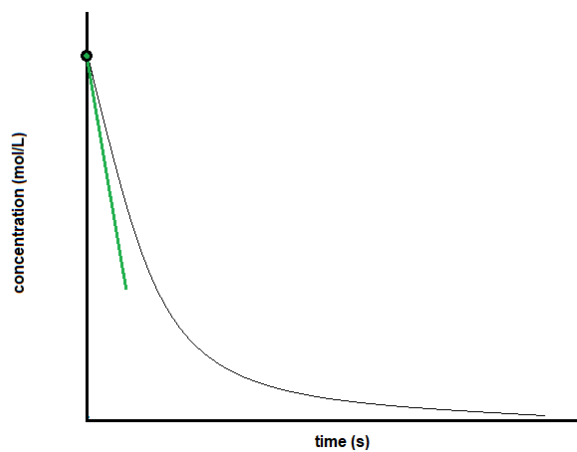
possible. Si cela n'est pas possible, ils peuvent trouver la vitesse initiale graphiquement. Pour ce faire, il faut trouver la pente de la ligne tangente à la courbe de réaction lorsque  $t = 0$  (Figure 7.2.6).

$$\text{vitesse initiale} = \text{pente}$$

$$\text{vitesse initiale} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$\text{vitesse initiale} = \frac{\Delta[\text{conc}]}{\Delta t}$$

$$\text{vitesse initiale} = \frac{([\text{conc}]_2 - [\text{conc}]_1)(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}$$



**Figure 7.2.6.** Détermination de la vitesse initiale de réaction à partir d'un graphique de concentration en fonction du temps.  $t_0$   $t_1$   $[\text{conc}]_1$   $[\text{conc}]_0$

### Vitesses de réaction en analyse: Bandes de test pour l'analyse d'urine

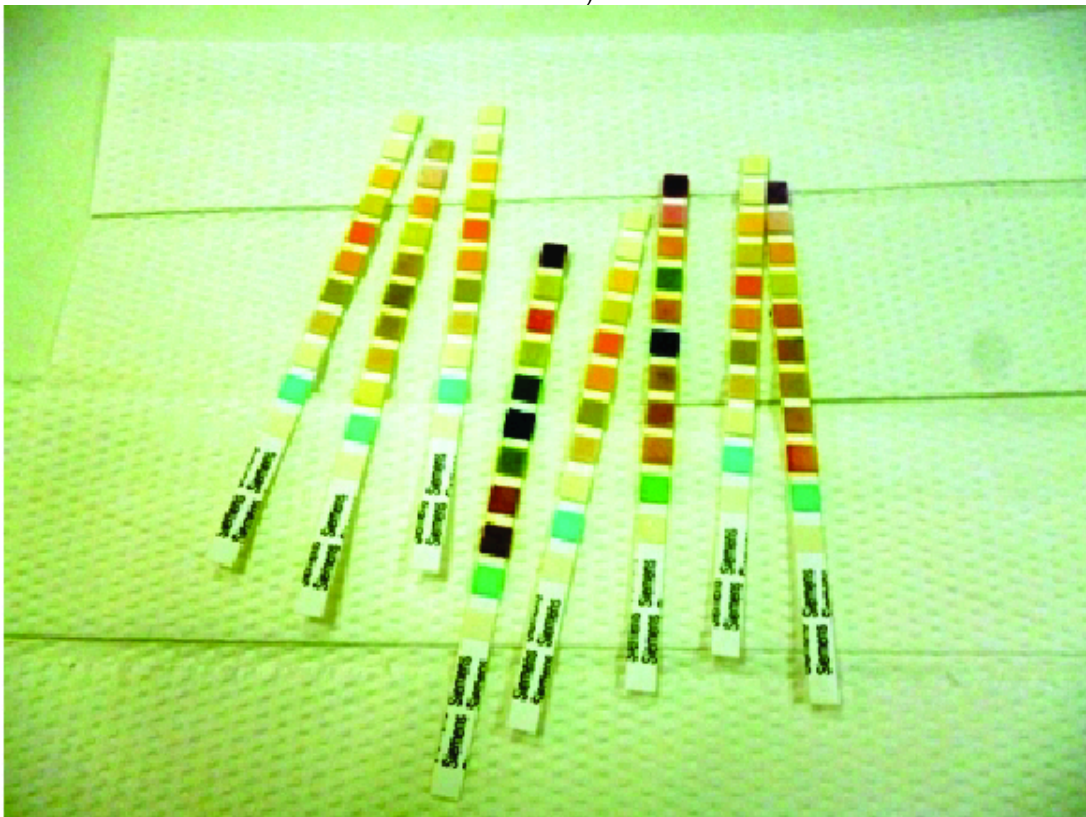
Les médecins utilisent souvent des bandes de test jetables pour mesurer les quantités de diverses substances dans l'urine d'un patient (Figure 7.2.7). Ces bandes de test contiennent divers réactifs chimiques, intégrés dans de petits coussinets à différents endroits de la bande, qui changent de couleur lorsqu'ils sont exposés à des concentrations suffisantes de substances spécifiques. Les instructions d'utilisation des bandes de test soulignent souvent qu'un temps de lecture adéquat est essentiel pour obtenir des résultats optimaux. Cette insistance sur le temps de lecture suggère que les aspects cinétiques des réactions chimiques qui se produisent sur la bande sont des considérations importantes.

Le test de dépistage du glucose urinaire repose sur un processus en deux étapes représentées par les équations chimiques illustrées ici:

La première équation décrit l'oxydation du glucose dans l'urine pour produire de la glucolactone et du peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde d'hydrogène produit oxyde ensuite l'ion iodure incolore pour donner de l'iode brun, qui peut être détecté visuellement. Certaines bandes comprennent une substance supplémentaire qui réagit avec l'iode pour produire un changement de couleur plus distinct.

Les deux réactions du test illustrées ci-dessus sont intrinsèquement très lentes, mais leur vitesse est augmentée par des enzymes spéciales incorporées dans la bande de test. Il s'agit d'un exemple de *catalyse*, un sujet abordé plus loin dans ce chapitre. Une bande de test de glucose typique utilisée dans l'urine a besoin environ 30 secondes pour l'achèvement des réactions formant une couleur. Une lecture trop rapide du résultat peut amener à conclure que la concentration en glucose de l'échantillon d'urine est plus faible qu'elle ne l'est en réalité (résultat *faux-négatif*). Attendre trop longtemps pour évaluer le changement de couleur peut conduire à un *faux-positif* en raison de l'oxydation plus lente (non catalysée) des ions iodure par d'autres substances présentes dans l'urine.

**Figure 7.2.6.** Les bandes de test sont couramment utilisées pour détecter la présence de substances spécifiques dans l'urine d'une personne. De nombreuses bandes de test comportent plusieurs coussinets contenant divers réactifs pour permettre la détection de plusieurs substances sur une seule bande. (crédit: Iqbal Osman)



## 7.3 - LOIS SUR LES TAUX

---

Comme décrit dans la section précédente, la vitesse d'une réaction est affectée par les concentrations des réactifs. Les lois ou **équations de vitesse** sont des expressions mathématiques qui décrivent la relation entre la vitesse d'une réaction chimique et la concentration de ses réactifs. En général, une loi de vitesse (ou *loi de vitesse différentielle*, comme on l'appelle parfois) prend la forme suivante:

$$\text{vitesse} = k[A]^m[B]^n[C]^p \dots$$

dans laquelle  $[A]$ ,  $[B]$  et  $[C]$  représentent les concentrations molaires des réactifs, et  $k$  est la **constante de vitesse**, qui est spécifique d'une réaction particulière à une température particulière. La valeur numérique de la constante de vitesse est spécifique d'une réaction particulière dans un ensemble donné de conditions, notamment la température, la pression, la phase des réactifs, les solvants, etc. Nous verrons plus loin comment les facteurs individuels influencent la valeur numérique de  $k$ . Notez que la valeur numérique de la constante de vitesse est indépendante des concentrations des réactifs  $A$ ,  $B$  ou  $C$ , mais nous verrons dans la section suivante comment les unités de  $k$  sont affectées par les exposants  $m$ ,  $n$  et  $p$ . La valeur numérique de  $k$ , cependant, ne change pas au fur et à mesure que la réaction progresse dans un ensemble de conditions donné. Les exposants  $m$ ,  $n$  et  $p$  sont généralement des nombres entiers positifs (bien qu'il soit possible qu'ils soient des fractions ou des nombres négatifs). La constante de vitesse  $k$  et les exposants  $m$ ,  $n$  et  $p$  doivent être déterminés expérimentalement en observant comment la vitesse d'une réaction change lorsque les concentrations des réactifs sont modifiées. Les exposants d'une loi de vitesse décrivent les effets des concentrations des réactifs sur la vitesse de la réaction et définissent l'**ordre de la réaction**. Considérons une réaction pour laquelle la loi de vitesse est:

$$\text{vitesse} = k[A]^m[B]^n$$

Si l'exposant  $m$  est égal à 1, la réaction est de premier ordre par rapport à  $A$ . Si  $m$  est égal à 2, la réaction est de second ordre par rapport à  $A$ . Si  $n$  est égal à 1, la réaction est de premier ordre en  $B$ . Si  $n$  est égal à 2, la réaction est de second ordre en  $B$ . Si  $m$  ou  $n$  est égal à zéro, la réaction est d'ordre zéro en  $A$  ou  $B$ , respectivement, et la vitesse de la réaction n'est pas affectée par la concentration de ce réactif. L'**ordre global de la réaction** est la somme des ordres par rapport à chaque réactif. Si  $m = 1$  et  $n = 1$ , l'ordre global de la réaction est du second ordre ( $m + n = 1 + 1 = 2$ ).

La loi de vitesse:

$$\text{vitesse} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

décrit une réaction qui est du premier ordre dans le peroxyde d'hydrogène et du premier ordre dans l'ensemble. La loi de vitesse:

$$\text{vitesse} = k[\text{C}_4\text{H}_6]^2$$

décrit une réaction qui est de second ordre dans le  $C_4H_6$  et de second ordre dans l'ensemble. La loi de vitesse:

$$\text{vitesse} = k[H^+][OH^-]$$

décrit une réaction qui est de premier ordre pour  $H^+$ , de premier ordre pour  $OH^-$ , et de second ordre dans l'ensemble.

### Ordre de réaction et unités de constante de vitesse

Parfois, les ordres de réaction dans la loi de vitesse sont les mêmes que les coefficients de l'équation chimique de la réaction. Il s'agit d'une simple coïncidence et, très souvent, ce n'est pas le cas.

Les lois de vitesse peuvent présenter des ordres fractionnaires pour certains réactifs, et des ordres de réaction négatifs sont parfois observés lorsqu'une augmentation de la concentration d'un réactif entraîne une diminution de la vitesse de réaction. Quelques exemples illustrant ces points sont fournis:

$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$	Vitesse = $k[N_2O_5]$
$2NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2NO_2F(g)$	Vitesse = $k[NO_2][F_2]$
$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$	Vitesse = $k[H_2O_2]$
$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$	Vitesse = $k[H_2][Br_2]$
$O_3(g) + Cl(g) \rightarrow O_2(g) + ClO(g)$	Vitesse = $k[O_3][Cl]$

Il est important de noter que les *lois de vitesse sont uniquement déterminées expérimentalement et ne sont pas prédites de manière fiable par la stœchiométrie de la réaction.*

Les ordres de réaction jouent également un rôle dans la détermination des unités de la constante de vitesse  $k$ . Par exemple, dans une réaction de second ordre, les unités de  $k$  sont  $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , alors que dans une réaction de troisième ordre, les unités de  $k$  sont  $\text{mol}^{-2} \text{ L}^2/\text{s}$ . En effet, la vitesse doit toujours être exprimée sous la forme de  $M/s$  ou de  $\text{mol}/L \cdot s$ , et les unités des concentrations individuelles doivent donc correspondre à l'une des unités susmentionnées. De manière plus générale, les unités de la constante de vitesse pour une réaction d'ordre  $(m + n)$  sont  $\text{mol}^{1-(m+n)} \text{ L}^{(m+n)-1} \text{ s}^{-1}$ . Le tableau ci-dessous résume les unités de la constante de vitesse pour les ordres de réaction courants.

---

**Constantes de vitesse pour les ordres de réaction courants**


---

Ordre des réactions	Unités de $k$
$(m + n)$	$\text{mol}^{1-(m+n)} \text{L}^{(m+n)-1} \text{s}^{-1}$
zéro	mol/L/s
premier	$\text{s}^{-1}$
deuxième	L/mol/s
troisième	$\text{mol}^2 \text{L}^2 \text{s}^{-1}$

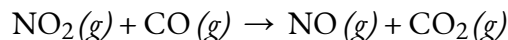
---

**Tableau 7.3.1** Constantes de vitesse pour les ordres de réaction courants

Notez que les unités du tableau peuvent également être exprimées en termes de molarité ( $M$ ) au lieu de mol/L. De même, des unités de temps autres que la seconde (comme les minutes, les heures, les jours) peuvent être utilisées, selon la situation.

**Exemple 7.3.1 – Écriture de lois de vitesse à partir d'ordres de réaction**

Une expérience montre que la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone:



est d'ordre 2 pour le  $\text{NO}_2$  et d'ordre 0 pour le  $\text{CO}$  à  $100^\circ\text{C}$ . Quelle est la loi de vitesse de la réaction? Quelles sont les unités de  $k$ ?

**Solution**

La réaction aura la forme:

$$\text{vitesse} = k[\text{NO}_2]^m[\text{CO}]^n$$

La réaction est d'ordre 2 pour le  $\text{NO}_2$ , donc  $m = 2$ . La réaction est d'ordre zéro dans le  $\text{CO}$ ; donc  $n = 0$ . La loi de vitesse est:

$$\text{vitesse} = k[\text{NO}_2]^2[\text{CO}]^0 = k[\text{NO}_2]^2$$

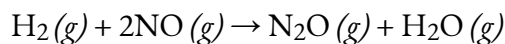
A partir de là, nous savons que la vitesse doit être exprimée en  $M/s$  et que la concentration (au carré) sera exprimée en  $M^2$ , d'où notre valeur  $k$  doit être  $M^{-1} s^{-1}$ .

Rappelez-vous qu'un nombre élevé à la puissance zéro est égal à 1, donc  $[\text{CO}]^0 = 1$ . C'est pourquoi nous pouvons tout simplement supprimer la concentration de  $\text{CO}$  de l'équation de vitesse: la vitesse de réaction dépend uniquement de la concentration de  $\text{NO}_2$ . Lorsque nous étudierons les mécanismes de vitesse plus tard dans ce chapitre, nous expliquerons comment la

concentration d'un réactif peut n'avoir aucun effet sur une réaction bien qu'il soit impliqué dans la réaction.

### Vérifiez votre apprentissage 7.3.1- Écriture de lois de vitesse à partir d'ordres de réaction

La loi de la vitesse de la réaction:



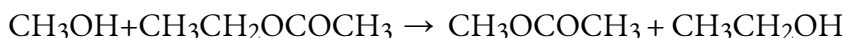
a été déterminée comme étant la vitesse =  $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ . Quels sont les ordres par rapport à chaque réactif, et quel est l'ordre global de la réaction?

#### Réponse

ordre dans NO = 2; ordre dans H<sub>2</sub> = 1; ordre global = 3

### Vérifiez votre apprentissage 7.3.2 – Écriture de lois de vitesse à partir d'ordres de réaction

Dans une réaction de transestérification, un triglycéride réagit avec un alcool pour former un ester et du glycérol. De nombreux élèves découvrent la réaction entre le méthanol (CH<sub>3</sub>OH) et l'acétate d'éthyle (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>) comme exemple de réaction avant d'étudier les réactions chimiques qui produisent le biodiesel:



La loi de vitesse de la réaction entre le méthanol et l'acétate d'éthyle est, dans certaines conditions, déterminée comme étant:

$$\text{vitesse} = k[\text{CH}_3\text{OH}]$$

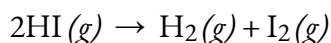
Quel est l'ordre de réaction par rapport au méthanol et à l'acétate d'éthyle, et quel est l'ordre global de réaction?

#### Réponse

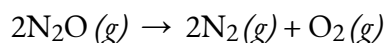
ordre dans CH<sub>3</sub>OH = 1; ordre dans CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub> = 0; ordre global = 1

### Exemple 7.3.2 – Interprétation des lois de vitesse

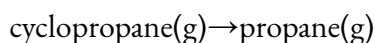
Vous trouverez ci-dessous trois réactions et leurs lois de vitesse différentielle déterminées expérimentalement. Pour chaque réaction, donnez les unités de la constante de vitesse, donnez l'ordre de la réaction par rapport à chaque réactif, donnez l'ordre global de la réaction, et prédisez ce qui arrive à la vitesse de la réaction lorsque la concentration de la première espèce dans chaque équation chimique est doublée.



$$\text{vitesse} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = k[\text{HI}]^2$$



$$\text{vitesse} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}]}{\Delta t} = k$$



$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta[\text{cyclopropane}]}{\Delta t} = k[\text{cyclopropane}]$$

### Solution

(a)  $[\text{HI}]^2$  donnera des unités de (moles par litre)<sup>2</sup>. Pour que la vitesse de réaction ait des unités de moles par litre par seconde, la constante de vitesse doit avoir des unités réciproques

$$\begin{aligned} k\text{M}^2 &= \text{M} \cdot \text{s} = \text{M} / \text{s} \cdot \text{M}^2 \\ &= 1\text{M} \cdot \text{s} = \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

L'exposant de la loi de vitesse est 2, donc la réaction est de second ordre en HI. Parce que HI est le seul réactif et la seule espèce qui apparaît dans la loi de vitesse, la réaction est aussi globalement du second ordre.

Si la concentration de HI est doublée, la vitesse de réaction passe de  $k[\text{HI}]_0^2$  à  $k(2[\text{HI}])_0^2 = 4k[\text{HI}]_0^2$ . La vitesse de réaction va donc quadrupler.

(b) Parce qu'aucun terme de concentration n'apparaît dans la loi de vitesse, la constante de vitesse doit avoir des unités M/s pour que la vitesse de réaction ait des unités M/s.

La loi de vitesse nous indique que la vitesse de réaction est constante et indépendante de la concentration de

$\text{N}_2\text{O}$ . Autrement dit, la réaction est d'ordre zéro dans le  $\text{N}_2\text{O}$  et d'ordre zéro dans l'ensemble. Comme la vitesse de réaction est indépendante de la concentration de  $\text{N}_2\text{O}$ , doubler la concentration n'aura aucun effet sur la vitesse de réaction.

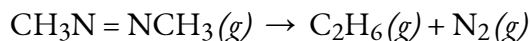
(c) La loi de vitesse ne contient qu'un seul terme de concentration élevé à la première puissance. Par conséquent, la constante de vitesse doit avoir des unités de secondes réciproques ( $\text{s}^{-1}$ ) pour avoir des unités de moles par litre par seconde pour la vitesse de réaction :  $\text{M} \cdot \text{s}^{-1} = \text{M}/\text{s}$ .

La seule concentration dans la loi de vitesse est celle du cyclopropane, et son exposant est de 1. Cela signifie que la réaction est du premier ordre pour le cyclopropane. Le cyclopropane est la seule espèce qui apparaît dans la loi de vitesse, donc la réaction est aussi globalement du premier ordre.

En doublant la concentration initiale de cyclopropane, la vitesse de réaction passe de  $k[\text{cyclopropane}]_0$  à  $2k[\text{cyclopropane}]_0$ . La vitesse de réaction est donc doublée.

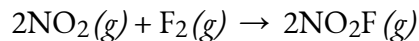
### Vérifiez votre apprentissage 7.3.3 – Interprétation des lois de vitesse

Étant donné les deux réactions suivantes et leurs lois de vitesse différentielle déterminées expérimentalement: déterminez les unités de la constante de vitesse si le temps est en secondes, déterminez l'ordre de réaction par rapport à chaque réactif, donnez l'ordre de réaction global et prédisez ce qui arrivera à la vitesse de réaction lorsque la concentration de la première espèce dans chaque équation est doublée.



avec

$$\text{vitesse} = -\Delta[\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3]\Delta T = K[\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3]$$



avec

$$\text{vitesse} = -\Delta[\text{F}_2]\Delta t = -1/2(\Delta[\text{NO}_2]\Delta t) = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

**Réponse**

(a)  $\text{s}^{-1}$ ; premier ordre dans  $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ ; premier ordre global; doubler  $[\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3]$  doublera la vitesse de réaction.

(b)  $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; premier ordre pour  $\text{NO}_2$ , premier ordre pour  $\text{F}_2$ ; deuxième ordre dans l'ensemble; le doublement de  $[\text{NO}_2]$  doublera la vitesse de réaction.

**Cinétique expérimentale – Méthode des vitesses initiales**

Le nombre de mécanismes fondamentalement différents (ensembles d'étapes d'une réaction) est en fait assez faible par rapport au grand nombre de réactions chimiques qui peuvent se produire. Ainsi, la compréhension des mécanismes de réaction peut simplifier ce qui peut sembler être une variété confuse de réactions chimiques. La première étape de la découverte du mécanisme réactionnel consiste à déterminer la loi de vitesse de la réaction. Pour ce faire, on peut concevoir des expériences qui mesurent la ou les concentrations d'un ou plusieurs réactifs ou produits en fonction du temps.

Pour la réaction  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{produits}$ , par exemple, nous devons déterminer  $k$  et les exposants  $m$  et  $n$  dans l'équation suivante:

$$\text{vitesse} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

**Équation 7.3.1** Équation de la loi de vitesse

Nous pouvons utiliser une méthode algébrique explicite, souvent appelée méthode des vitesses initiales, pour déterminer les ordres dans les lois de vitesse. Pour utiliser cette méthode, nous sélectionnons deux ensembles de données de vitesses qui diffèrent par la concentration d'un seul réactif et établissons un rapport entre les deux vitesses et les deux lois de vitesse. Après avoir annulé les termes qui sont égaux, il nous reste une équation qui ne contient qu'une seule inconnue, le coefficient de la concentration qui varie. Nous résolvons ensuite cette équation pour obtenir ce coefficient. Les données de vitesse pour une réaction hypothétique du type  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{produits}$  sont données dans le tableau ci-dessous.



Expérience	[A] (M)	[B] (M)	Vitesse initiale (M/min)
1	0,50	0,50	$8,5 \times 10^{-3}$
2	0,75	0,50	$19 \times 10^{-3}$
3	1,00	0,50	$34 \times 10^{-3}$
4	0,50	0,75	$8,5 \times 10^{-3}$
5	0,50	1,00	$8,5 \times 10^{-3}$

**Tableau 7.3.2** Vitesse initial à concentration

La loi de vitesse générale pour la réaction est

$$\text{vitesse} = k[A]^m[B]^n$$

**Équation 7.3.2** Loi de vitesse générale

Nous pouvons obtenir  $m$  ou  $n$  directement en utilisant une proportion des lois de vitesse pour deux expériences dans lesquelles la concentration d'un réactif est la même, comme les expériences 1 et 3 du tableau ci-dessus.

$$\text{vitesse}_1 \text{vitesse}_3 = k[A_1]^m[B_1]^n k[A_3]^m[B_3]^n$$

Insérer les valeurs appropriées du tableau,

$$8,5 \times 10^{-3} \text{ M / min } 34 \times 10^{-3} \text{ M / min} = k[0,50\text{M}]^m[0,50\text{M}]^n k[1,00\text{M}]^m[0,50\text{M}]^n$$

Comme 1,00 à toute puissance est égal à 1,  $[1,00 \text{ M}]^m = 1,00 \text{ M}$ . Nous pouvons annuler les termes semblables pour obtenir  $0,25 = [0,50]^m$ , ce qui peut également s'écrire  $1/4 = [1/2]^m$ . Nous pouvons donc conclure que  $m = 2$  et que la réaction est de second ordre en A. En choisissant deux expériences dans lesquelles la concentration de B est la même, nous avons pu résoudre la question de  $m$ .

Inversement, en choisissant deux expériences dans lesquelles la concentration de A est la même (par exemple, les expériences 5 et 1), nous pouvons résoudre  $n$ .

$$\text{vitesse}_1 \text{vitesse}_5 = k[A_1]^m[B_1]^n k[A_5]^m[B_5]^n$$

En substituant les valeurs appropriées du tableau,

$$8,5 \times 10^{-3} \text{ M / min } 8,5 \times 10^{-3} \text{ M / min} = k[0,50\text{M}]^m[0,50\text{M}]^n k[0,50\text{M}]^m[1,00\text{M}]^n$$

L'annulation laisse  $1,0 = [0,50]^n$ , ce qui donne  $n = 0$ ; c'est-à-dire que la réaction est d'ordre zéro en B. La loi de vitesse déterminée expérimentalement est donc la suivante

$$\text{vitesse} = k[A]^2[B]^0 = k[A]^2$$

Nous pouvons maintenant calculer la constante de vitesse en insérant les données de n'importe quelle

ligne du tableau dans la loi de vitesse déterminée expérimentalement et en résolvant pour  $k$ . En utilisant l'Expérience 2, nous obtenons

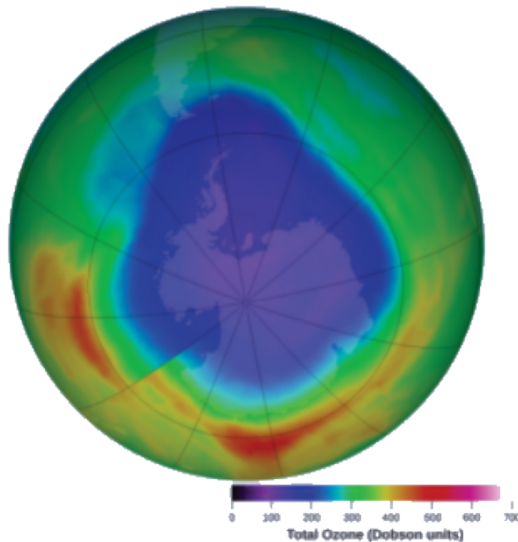
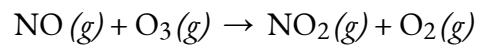
$$19 \times 10^{-3} \text{ M/min} = k(0.75 \text{ M})^2$$

$$3.4 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = k$$

Vous devez vérifier que l'utilisation des données de toute autre ligne du tableau donne la même constante de vitesse. Cela doit être vrai tant que les conditions expérimentales, telles que la température et le solvant, sont les mêmes.

### Exemple 7.3.3 – Détermination d'une loi de vitesse à partir des vitesses initiales – 1

L'ozone dans la haute atmosphère s'appauvrit lorsqu'il réagit avec les oxydes d'azote. Les vitesses des réactions des oxydes d'azote avec l'ozone sont des facteurs importants pour déterminer l'importance de ces réactions dans la formation du trou d'ozone au-dessus de l'Antarctique (Figure 7.3.7). L'une de ces réactions est la combinaison de l'oxyde nitrique, NO, avec l'ozone, O<sub>3</sub>:



**Figure 7.3.1.** Au cours des dernières années, la concentration d'ozone atmosphérique au-dessus de l'Antarctique a diminué pendant l'hiver. Cette carte montre la diminution de la concentration sous la forme d'une zone violette. (crédit: modification du travail de la NASA)

Cette réaction a été étudiée en laboratoire, et les données de vitesse suivantes ont été déterminées à 25°C.

Essai	[NO] (mol/L)	[O <sub>3</sub> ] (mol/L)	$\Delta[\text{NO}_2]\Delta t$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1	1,00 10 <sup>-6</sup>	3,00 10 <sup>-6</sup>	6,60 10 <sup>-5</sup>
2	1,00 10 <sup>-6</sup>	6,00 10 <sup>-6</sup>	1,32 10 <sup>-4</sup>
3	1,00 10 <sup>-6</sup>	9,00 10 <sup>-6</sup>	1,98 10 <sup>-4</sup>
4	2,00 10 <sup>-6</sup>	9,00 10 <sup>-6</sup>	3,96 10 <sup>-4</sup>
5	3,00 10 <sup>-6</sup>	9,00 10 <sup>-6</sup>	5,94 10 <sup>-4</sup>

Déterminez la loi de vitesse et la constante de vitesse pour la réaction à 25°C.

### Solution

La loi de vitesse aura la forme:

$$\text{vitesse} = k[\text{NO}]^m[\text{O}_3]^n$$

Nous pouvons déterminer les valeurs de  $m$ ,  $n$  et  $k$  à partir des données expérimentales en utilisant le processus à trois parties suivantes:

1. *Déterminez la valeur de  $m$  à partir des données dans lesquelles  $[\text{NO}]$  varie et  $[\text{O}_3]$  est constant.* Dans les trois dernières expériences,  $[\text{NO}]$  varie alors que  $[\text{O}_3]$  reste constant. Lorsque  $[\text{NO}]$  double entre les essais 3 et 4, la vitesse double, et lorsque  $[\text{NO}]$  triple entre les essais 3 et 5, la vitesse triple également. Ainsi, la vitesse est également directement proportionnel à  $[\text{NO}]$ , et  $m$  dans la loi de vitesse est égal à 1.

2. *Déterminez la valeur de  $n$  à partir de données dans lesquelles  $[\text{O}_3]$  varie et  $[\text{NO}]$  est constant.* Dans les trois premières expériences,  $[\text{NO}]$  est constant et  $[\text{O}_3]$  varie. La vitesse de réaction change en proportion directe avec le changement de  $[\text{O}_3]$ . Lorsque  $[\text{O}_3]$  double de l'essai 1 à 2, la vitesse double; lorsque  $[\text{O}_3]$  triple de l'essai 1 à 3, la vitesse augmente également de trois fois. Ainsi, la vitesse est directement proportionnelle à  $[\text{O}_3]$ , et  $n$  est égal à 1. La loi de vitesse est donc:

$$\text{vitesse} = k[\text{NO}]^1[\text{O}_3]^1 = K[\text{NO}][\text{O}_3]$$

3. Déterminez la valeur de  $k$  à partir d'une série de concentrations et de la vitesse correspondante.

$$k = \text{vitesse}[\text{NO}][\text{O}_3]$$

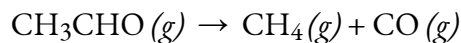
$$k = 6.60 \times 10^{-5} (1.00 \times 10^{-6})(3.00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1})$$

$$k = 2.20 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La grande valeur de  $k$  nous indique qu'il s'agit d'une réaction rapide qui pourrait jouer un rôle important dans l'appauvrissement de la couche d'ozone si  $[\text{NO}]$  est suffisamment important.

### Vérifiez votre apprentissage 7.3.4 – Détermination d'une loi de vitesse à partir des vitesses initiales – 1

L'acétaldéhyde se décompose lorsqu'il est chauffé pour donner du méthane et du monoxyde de carbone selon l'équation suivante:



Déterminez la loi et la constante de vitesse de la réaction à partir des données expérimentales suivantes:

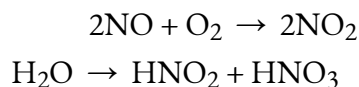
Essai	$[\text{CH}_3\text{CHO}]$ (mol/L)	$-\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]/\Delta t$ ( $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
1	$1,75 \times 10^{-3}$	$2,06 \times 10^{-11}$
2	$3,50 \times 10^{-3}$	$8,24 \times 10^{-11}$
3	$7,00 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-10}$

### Réponse

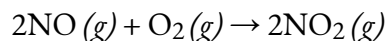
$$\text{vitesse} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2 \text{ avec } k = 6,73 \times 10^{-6} \text{ L/mol/s}$$

### Exemple 7.3.4 – Détermination d'une loi de vitesse à partir des vitesses initiales – 2

L'oxyde nitrique est produit dans l'organisme par plusieurs enzymes différentes et agit comme un signal qui contrôle la pression sanguine, la mémoire à long terme et d'autres fonctions essentielles. La principale voie d'élimination du NO des fluides biologiques est la réaction avec  $\text{O}_2$  pour donner du  $\text{NO}_2$ , qui réagit ensuite rapidement avec l'eau pour donner de l'acide nitreux et de l'acide nitrique:



Ces réactions sont importantes pour maintenir des niveaux stables de NO. Le tableau suivant présente les données cinétiques de la réaction de NO avec O<sub>2</sub> à 25°C:



Déterminez la loi de vitesse de la réaction et calculez la constante de vitesse.

Expérience	[NO] <sub>0</sub> (M)	[O <sub>2</sub> ] (M)	Vitesse initiale (M/s)
1	0.0235	0.0125	7.98 × 10 <sup>-3</sup>
2	0.0235	0.0250	15.9 × 10 <sup>-3</sup>
3	0.0470	0.0125	32.0 × 10 <sup>-3</sup>
4	0.0470	0.0250	63.5 × 10 <sup>-3</sup>

### Solution

La comparaison des expériences 1 et 2 montre que lorsque [O<sub>2</sub>] est doublé pour une valeur constante de [NO], la vitesse de réaction double approximativement. La vitesse de réaction est donc proportionnelle à [O<sub>2</sub>]<sup>1</sup>, la réaction est donc du premier ordre en O<sub>2</sub>. La comparaison des expériences 1 et 3 montre que la vitesse de réaction quadruple essentiellement lorsque [NO] est doublé et que [O<sub>2</sub>] est maintenu constant. C'est-à-dire que la vitesse de réaction est proportionnelle à [NO]<sup>2</sup>, ce qui indique que la réaction est du second ordre pour le NO. En utilisant ces relations, nous pouvons écrire la loi de vitesse de la réaction:

vitesse =  $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ . Les données de chaque ligne peuvent être utilisées pour calculer la constante de vitesse. En utilisant l'expérience 1, par exemple, on obtient

$$k = \text{vitesse}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = 7.98 \times 10^{-3} \text{ M/s} [0.0235\text{M}]^2 [0.0125\text{M}] = 1.16 \times 10^3 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Alternativement, en utilisant l'expérience 2, on obtient

$$k = \text{vitesse}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = 15.9 \times 10^{-3} \text{ M/s} [0.0235\text{M}]^2 [0.0250\text{M}] = 1.15 \times 10^3 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

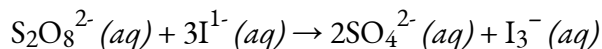
La différence est mineure et associée à des chiffres significatifs et à une probable erreur expérimentale dans la réalisation du tableau.

L'ordre de réaction global ( $m + n$ ) = 3, il s'agit donc d'une réaction du troisième ordre dont

la vitesse est déterminée par trois réactifs. Les unités de la constante de vitesse deviennent plus complexes lorsque l'ordre global de la réaction augmente.

### Vérifiez votre apprentissage 7.3.5 – Détermination d'une loi de vitesse à partir des vitesses initiales – 2

L'ion peroxydisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) est un puissant agent oxydant qui réagit rapidement avec l'ion iodure dans l'eau:



Le tableau suivant présente les données cinétiques de cette réaction à 25°C. Déterminez la loi de vitesse et calculez la constante de vitesse.

Expérience	$[S_2O_8^{2-}]_0$ (M)	$[I^-]_0$ (M)	Vitesse initiale (M/s)
1	0,27	0,38	2,05
2	0,40	0,38	3,06
3	0,40	0,22	1,76

### Réponse

$$\text{vitesse} = k[S_2O_8^{2-}][I^-]; k = 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Lois sur les vitesses intégrées

Les lois de vitesse que nous avons vues jusqu'à présent relient la vitesse et les concentrations des réactifs. Nous pouvons également déterminer une deuxième forme de chaque loi de vitesse qui relie les concentrations des réactifs et le temps. Ces lois sont appelées **lois de vitesses intégrées**. Nous pouvons utiliser une loi de vitesse intégrée pour déterminer la quantité de réactif ou de produit présente après un certain temps ou pour estimer le temps nécessaire pour qu'une réaction se déroule dans une certaine mesure. Par exemple, une loi de vitesse intégrée est utilisée pour déterminer la durée du stockage d'un matériau radioactif pour que sa radioactivité se désintègre à un niveau sûr.

En utilisant le calcul, la loi de vitesse différentielle pour une réaction chimique peut être intégrée par rapport au temps pour donner une équation qui relie la quantité de réactif ou de produit présent dans un mélange réactionnel au temps écoulé de la réaction. Ce processus peut être soit très simple, soit très complexe, en fonction de la complexité de la loi de vitesse différentielle. Pour les besoins de la discussion, nous nous concentrerons sur les lois de vitesse intégrées résultantes pour les réactions d'ordre zéro, premier et second.

De plus, nous allons étudier le cas de la demi-vie pour ces réactions d'ordres différents. La **demi-vie d'une réaction ( $t_{1/2}$ )** est le temps nécessaire pour que la moitié d'une quantité donnée de réactif soit consommée. À chaque demi-vie suivante, la moitié de la concentration restante du réactif est consommée.

En utilisant la décomposition du peroxyde d'hydrogène comme exemple, nous constatons que pendant la première demi-vie (de 0,00 heure à 6,00 heures), la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue de 1,000  $M$  à 0,500  $M$ . Pendant la deuxième demi-vie (de 6,00 heures à 12,00 heures), elle diminue de 0,500  $M$  à 0,250  $M$ ; pendant la troisième demi-vie, elle diminue de 0,250  $M$  à 0,125  $M$ . La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue de moitié pendant chaque période successive de 6,00 heures. La décomposition du peroxyde d'hydrogène est une réaction de premier ordre et, comme on peut le montrer, la demi-vie d'une réaction de premier ordre est indépendante de la concentration du réactif. Cependant, les demi-vies des réactions d'autres ordres dépendent des concentrations des réactifs.

### Réactions d'ordre zéro

Pour les réactions d'ordre zéro, la loi de vitesse différentielle est:

$$\text{Vitesse} = k[\text{A}]^0 = k$$

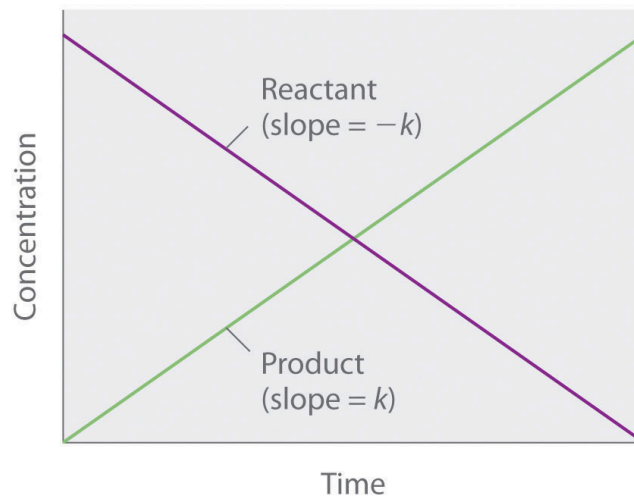
#### Équation 7.3.3 Loi de vitesse différentielle d'ordre zéro

Une réaction d'ordre zéro présente donc une vitesse de réaction constante, quelle que soit la concentration de ses réactifs.

$$[\text{A}] = -kt + [\text{A}]_0$$

$$y = mx + b$$

Comme la vitesse est indépendante de la concentration du réactif, le graphique de la concentration de tout réactif en fonction du temps est une ligne droite avec une pente de  $-k$ . La valeur de  $k$  est négative car la concentration du réactif diminue avec le temps. Inversement, le graphique de la concentration d'un produit quelconque en fonction du temps est une ligne droite avec une pente de  $k$ , une valeur positive.



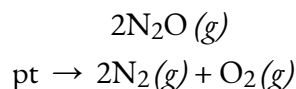
**Figure 7.3.2.** Le graphique d'une réaction d'ordre zéro. La variation de la concentration du réactif et du produit en fonction du temps produit une ligne droite.

La loi de vitesse intégrée pour une réaction d'ordre zéro produit également une ligne droite et a la forme générale suivante

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

où  $[A]_0$  est la concentration initiale du réactif A. L'équation ci-dessus a la forme de l'équation algébrique pour une ligne droite,  $y = mx + b$ , avec  $y = [A]$ ,  $mx = -kt$ , et  $b = [A]_0$ ). Dans une réaction d'ordre zéro, la constante de vitesse doit avoir les mêmes unités que la vitesse de réaction, généralement des moles par litre par seconde.

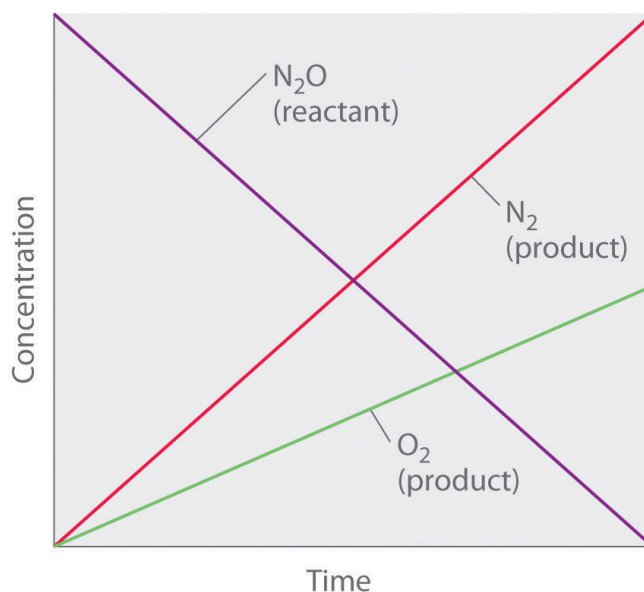
Bien qu'il puisse sembler contre-intuitif que la vitesse de réaction soit indépendante de la concentration du ou des réactifs, de telles réactions sont plutôt courantes. Elles se produisent le plus souvent lorsque la vitesse de réaction est déterminée par la surface disponible. Un exemple est la décomposition de  $N_2O$  sur une surface de platine (Pt) pour produire  $N_2$  et  $O_2$ , qui se produit à des températures allant de  $200^\circ C$  à  $400^\circ C$ :



Sans surface de platine, la réaction nécessite des températures supérieures à  $700^\circ C$ , mais entre  $200^\circ C$  et  $400^\circ C$ , le seul facteur qui détermine la vitesse de décomposition du  $N_2O$  est la quantité de surface de Pt disponible (et non la quantité de Pt). Tant qu'il y a suffisamment de  $N_2O$  pour réagir avec toute la surface de Pt, doubler ou quadrupler la concentration de  $N_2O$  n'aura aucun effet sur la vitesse de réaction. À de très faibles concentrations de  $N_2O$ , où il n'y a pas assez de molécules présentes pour occuper la totalité de la surface de Pt disponible, la vitesse de réaction dépend de la concentration de  $N_2O$ . La vitesse de réaction est la suivante:

$$\text{vitesse} = -12(\Delta[N_2O]/\Delta t) = 12(\Delta[N_2]/\Delta t) = \Delta[O_2]/\Delta t = k[N_2O]_0 = k$$

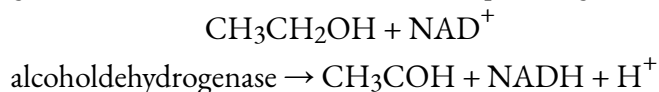
Ainsi, la vitesse à laquelle  $N_2O$  est consommée et les vitesses auxquelles  $N_2$  et  $O_2$  sont produits sont indépendantes de la concentration. Comme le montre la Figure 7.3.3 ci-dessous, l'évolution des concentrations de toutes les espèces en fonction du temps est linéaire. Plus important encore, l'exposant (0), correspondant à la concentration de  $N_2O$  dans la loi de vitesse dérivée expérimentalement, n'est pas le même que le coefficient stœchiométrique du réactif dans l'équation chimique équilibrée (2). Pour cette réaction, comme pour toutes les autres, la loi de vitesse doit être déterminée expérimentalement.



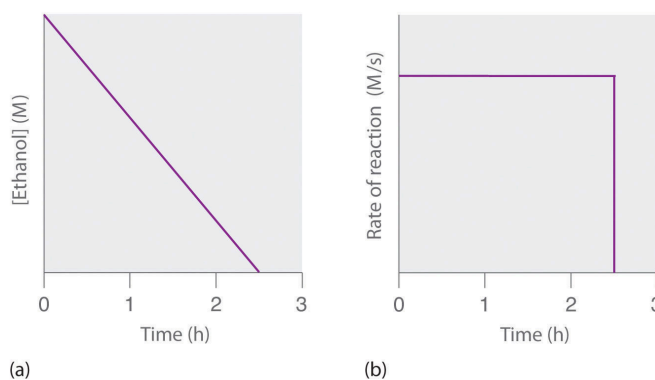


**Figure 7.3.3.** Ce graphique montre les concentrations des réactifs et des produits en fonction du temps pour la décomposition catalysée d'ordre zéro de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  sur une surface de Pt. L'évolution des concentrations de toutes les espèces en fonction du temps est linéaire.

Une réaction d'ordre zéro qui a lieu dans le foie humain est l'oxydation de l'éthanol (des boissons alcoolisées) en acétaldéhyde, catalysée par l'enzyme alcool déshydrogénase. À des concentrations élevées d'éthanol, cette réaction est également une réaction d'ordre zéro. L'équation globale de la réaction est la suivante



où  $\text{NAD}^+$  (nicotinamide adénine dinucléotide) et  $\text{NADH}$  (nicotinamide adénine dinucléotide réduit) sont respectivement les formes oxydée et réduite d'une espèce utilisée par tous les organismes pour transporter les électrons. Lorsqu'on consomme une boisson alcoolisée, l'éthanol est rapidement absorbé dans le sang. Sa concentration diminue ensuite à un rythme constant jusqu'à atteindre zéro (partie (a) de la Figure 7.3.4). Une personne de 70 kg met en moyenne 2,5 heures pour oxyder les 15 mL d'éthanol contenus dans une canette de bière de 12 oz, un verre de vin de 5 oz ou un verre de spiritueux (whisky ou brandy). La vitesse réelle, cependant, varie beaucoup d'une personne à l'autre, en fonction de la taille du corps et de la quantité d'alcool déshydrogénase dans le foie. La vitesse de réaction n'augmente pas si une plus grande quantité d'alcool est consommée au cours de la même période de temps, car la vitesse de réaction est déterminée uniquement par la quantité d'enzyme présente dans le foie. Contrairement à la croyance populaire, la caféine contenue dans le café est inefficace pour catalyser l'oxydation de l'éthanol. Lorsque l'éthanol a été complètement oxydé et que sa concentration tombe pratiquement à zéro, la vitesse d'oxydation chute également rapidement (partie (b) de la Figure 7.3.4).



**Figure 7.3.4.** Oxydation catalysée de l'éthanol (a) La concentration d'éthanol dans le sang humain diminue linéairement avec le temps, ce qui est typique d'une réaction d'ordre zéro. (b) La vitesse d'oxydation de l'éthanol est constante jusqu'à ce que la concentration d'éthanol atteigne pratiquement zéro, moment auquel la vitesse de réaction tombe à zéro.

Ces exemples illustrent deux points importants:

*Dans une réaction d'ordre zéro, la vitesse de réaction ne dépend pas de la concentration du réactif.*

Une variation linéaire de la concentration en fonction du temps est une indication claire d'une réaction d'ordre zéro.

#### Demi-vie des réactions d'ordre zéro

Nous pouvons dériver une équation pour calculer la demi-vie d'une réaction d'ordre zéro comme suit:

$$[A] = -kt + [A]_0$$

Lorsque la moitié de la quantité initiale de réactif a été consommée,  $t = t_{1/2}$  et  $[A] = [A]_0/2$

Ainsi:

$$[A]_0/2 = -kt_{1/2} + [A]_0$$

$$kt_{1/2} = [A]_0 - [A]_0/2 = [A]_0/2$$

et

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

La demi-vie d'une réaction d'ordre zéro augmente lorsque la concentration initiale augmente; par conséquent, sa demi-vie dépend de la concentration.

### Réactions du premier ordre

Dans une réaction du premier ordre, la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration de l'un des réactifs. Les réactions du premier ordre ont souvent la forme générale  $A \rightarrow$  produits. La vitesse différentielle d'une réaction du premier ordre est la suivante:

$$\text{vitesse} = -\Delta[A]/\Delta t = k[A]$$

Si la concentration de A est doublée, la vitesse de réaction double; si la concentration de A est augmentée d'un facteur 10, la vitesse de réaction augmente d'un facteur 10, et ainsi de suite. Comme les unités de la vitesse de réaction sont toujours des moles par litre par seconde, les unités d'une constante de vitesse du premier ordre sont des secondes réciproques ( $s^{-1}$ ).

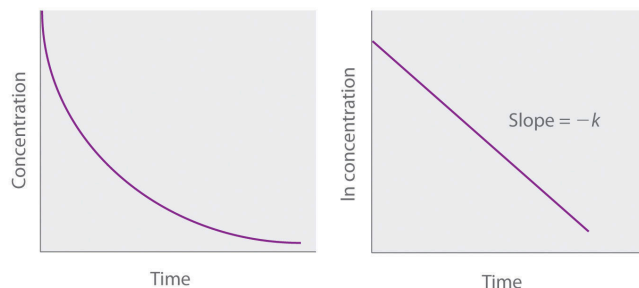
La loi de vitesse intégrée pour une réaction du premier ordre peut être écrite de deux manières différentes: l'une utilisant les exposants et l'autre les logarithmes. La forme exponentielle est la suivante:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

où  $[A]_0$  est la concentration initiale du réactif A à  $t = 0$ ;  $k$  est la constante de vitesse; et  $e$  est la base des logarithmes naturels, qui a la valeur 2,718 à trois décimales près. Rappelons qu'une loi de vitesse intégrée donne la relation entre la concentration du réactif et le temps. L'équation ci-dessus prédit que la concentration de A diminuera dans le temps selon une courbe exponentielle régulière. En prenant le logarithme naturel de chaque côté de l'équation et en réorganisant, nous obtenons une autre expression logarithmique de la relation entre la concentration de A et  $t$ :

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

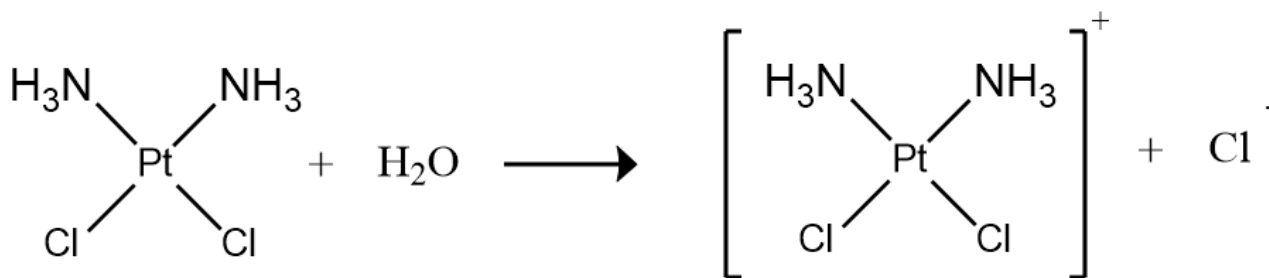
Comme cette équation a la forme de l'équation algébrique d'une ligne droite,  $y = mx + b$ , avec  $y = \ln[A]$  et  $b = \ln[A]_0$ , un graphique de  $\ln[A]$  en fonction de  $t$  pour une réaction du premier ordre devrait donner une ligne droite avec une pente de  $-k$  et un point d'interception de  $\ln[A]_0$ . On peut utiliser soit la loi de vitesse différentielle, soit la loi de vitesse intégrée pour déterminer si une réaction particulière est du premier ordre.



**Figure 7.3.5.** Graphiques d’une réaction du premier ordre. Les formes attendues des courbes pour les graphiques de la concentration du réactif en fonction du temps (en haut) et du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps (en bas) pour une réaction du premier ordre.

Les réactions du premier ordre sont très courantes. Une réaction qui présente une cinétique de premier ordre apparente est l’hydrolyse du cisplatine, un médicament anticancéreux.

Le cisplatine, premier médicament anticancéreux “inorganique” à avoir été découvert, est unique par sa capacité à provoquer une rémission complète des cancers relativement rares, mais mortels, des organes reproducteurs chez les jeunes adultes. Les structures du cisplatine et de son produit d’hydrolyse sont les suivantes:



### Cisplatine

Les deux composés du platine possèdent quatre groupes disposés dans un plan carré autour d’un ion Pt(II). La réaction présentée ci-dessus est importante car le cisplatine, la forme sous laquelle le médicament est administré, n’est pas la forme sous laquelle le médicament est actif. Au contraire, au moins un ion chlorure doit être remplacé par de l’eau pour produire une espèce qui réagit avec l’acide désoxyribonucléique (ADN) pour empêcher la division cellulaire et la croissance tumorale. Par conséquent, la cinétique de la réaction a été étudiée de manière approfondie afin de trouver des moyens de maximiser la concentration de l’espèce active.

La loi de vitesse et l’ordre de réaction de l’hydrolyse du cisplatine sont déterminés à partir de données expérimentales, telles que celles présentées dans le tableau ci-dessous. Le tableau présente les données de vitesse initiale pour quatre expériences dans lesquelles la réaction a été réalisée à pH 7,0 et à 25°C, mais avec différentes concentrations initiales de cisplatine. Comme la vitesse de réaction augmente avec la concentration de cisplatine, nous savons qu’il ne peut s’agir d’une réaction d’ordre zéro. La comparaison des expériences 1 et 2 dans le tableau montre que la vitesse de réaction double  $[(1,8 \times 10^{-5} \text{ M/min}) \div (9,0 \times 10^{-6} \text{ M/min}) =$

2,0] lorsque la concentration de cisplatine est doublée (de 0,0060 M à 0,012 M). De même, la comparaison des expériences 1 et 4 montre que la vitesse de réaction augmente d'un facteur 5  $[(4,5 \times 10^{-5} \text{ M/min}) \div (9,0 \times 10^{-6} \text{ M/min}) = 5,0]$  lorsque la concentration de cisplatine est augmentée d'un facteur 5 (de 0,0060 M à 0,030 M). La vitesse de la réaction étant directement proportionnelle à la concentration du réactif, l'exposant de la concentration de cisplatine dans la loi de vitesse doit être égal à 1. La loi de vitesse est donc: vitesse =  $k[\text{cisplatine}]^1$ . La réaction est donc du premier ordre. Sachant cela, nous pouvons calculer la constante de vitesse en utilisant la loi de vitesse différentielle pour une réaction du premier ordre et les données de n'importe quelle ligne du tableau. Par exemple, en substituant les valeurs de l'expérience 3 dans la loi de vitesse différentielle,

$$3,6 \times 10^{-5} \text{ M/min} = k(0,024 \text{ M})$$

$$1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} = k$$

Expérience	[Cisplatine] <sub>0</sub> (M)	Vitesse initiale (M/min)
1	0,0060	$9,0 \times 10^{-6}$
2	0,012	$1,8 \times 10^{-5}$
3	0,024	$3,6 \times 10^{-5}$
4	0,030	$4,5 \times 10^{-5}$

La connaissance de la constante de vitesse de l'hydrolyse du cisplatine et des constantes de vitesse des réactions ultérieures qui produisent des espèces hautement toxiques permet aux pharmaciens hospitaliers de fournir aux patients des solutions qui ne contiennent que la forme souhaitée du médicament.

### Exemple 7.3.5 – La loi de vitesse intégrée pour une réaction du premier ordre – 1

Si un échantillon de chlorure d'éthyle d'une concentration initiale de 0,0200 M est chauffé à 650°C, quelle est la concentration de chlorure d'éthyle après 10 h? Combien d'heures doivent s'écouler à 650°C pour que la concentration diminue jusqu'à 0,0050 M ( $k = 1,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )?

#### Solution

La forme exponentielle de la loi de vitesse intégrée pour une réaction du premier ordre est  $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ .

Après avoir obtenu la concentration initiale de chlorure d'éthyle ( $[A]_0$ ) et la constante de vitesse  $k = 1,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , nous pouvons utiliser la loi de vitesse pour calculer la concentration du réactif à un moment donné  $t$ . En substituant les valeurs connues dans la loi de vitesse intégrée,

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_{10 \text{ h}} = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_0 e^{-kt}$$

$$= 0.0200 \text{ M} (e^{-(1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}) [(10 \text{ h})(60 \text{ min/h})(60 \text{ s/min})]})$$

$$= 0.0189 \text{ M}$$

Nous aurions également pu utiliser la forme logarithmique de la loi de vitesse intégrée:

$$\ln[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_{10 \text{ h}} = \ln[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_0 - kt$$

$$= \ln 0.0200 - (1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}) [(10 \text{ h})(60 \text{ min/h})(60 \text{ s/min})]$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_{10 \text{ h}} = e^{-3.970} \text{ M}$$

$$= 0.0189 \text{ M}$$

Pour calculer le temps nécessaire pour atteindre une concentration donnée, nous devons résoudre la loi de vitesse intégrée pour  $t$ . L'utilisation de la loi de vitesse intégrée donne ce qui suit:

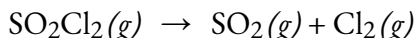
$$\ln[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_t = \ln[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_0 - kt$$

$$kt = \ln[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_0 - \ln[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_t = \ln[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_0 / [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_t$$

$$t = 1/k (\ln[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_0 / [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]_t) = 11.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} (\ln 0.0200 \text{ M} / 0.0050 \text{ M}) = 8.7 \times 10^5 \text{ s} = 240 \text{ h} = 2.4 \times 10^2 \text{ h}$$

### Vérifiez votre apprentissage 7.3.6 – La loi de vitesse intégrée pour une réaction du premier ordre – 1

Vous constatez que la décomposition du chlorure de sulfuryle ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) est du premier ordre et vous calculez que la constante de vitesse à  $320^\circ\text{C}$  est de  $2,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Utilisez la ou les formes de la loi de vitesse intégrée pour trouver la quantité de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  qui reste après 20 h si un échantillon ayant une concentration initiale de 0,123 M est chauffé à  $320^\circ\text{C}$ . L'équation pour la décomposition de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  est:



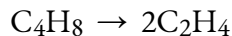
Combien de temps faut-il pour que 90% du  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  se décompose?

#### Réponse

0,0252 M; 29 h

### Exemple 7.3.6 – La loi de vitesse intégrée pour une réaction du premier ordre – 2

La constante de vitesse pour la décomposition du premier ordre du cyclobutane,  $\text{C}_4\text{H}_8$  à  $500^\circ\text{C}$  est de  $9,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ :



Combien de temps faut-il pour que 80,0% d'un échantillon de  $\text{C}_4\text{H}_8$  se décompose?

#### Solution

Nous utilisons la forme intégrée de la loi des vitesses pour répondre aux questions concernant le temps:

$$\ln ([A]_0/[A]) = kt$$

Il y a quatre variables dans la loi de vitesse, donc si nous connaissons trois d'entre elles, nous

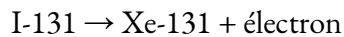
pouvons déterminer la quatrième. Dans ce cas, nous connaissons  $[A]_0$ ,  $[A]$  et  $k$ , et nous devons trouver  $t$ .

La concentration initiale de  $C_4H_8$ ,  $[A]_0$ , n'est pas indiquée, mais le fait que 80,0% de l'échantillon se soit décomposé est une information suffisante pour résoudre ce problème. Soit  $x$  la concentration initiale, auquel cas la concentration après décomposition à 80,0% est de 20,0% de  $x$  ou  $0,200x$ . En réarrangeant la loi de vitesse pour isoler  $t$  et en substituant les quantités fournies, on obtient:

$$\begin{aligned} t &= \frac{\ln|x| - \ln|0.200x|}{k} = \frac{\ln 0.100 \text{ mol/L} - \ln 10.020 \text{ mol/L}}{-1 \times 19.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \\ &= \frac{\ln 1.609}{19.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} = \ln 1.7 \times 10^2 \text{ s} \end{aligned}$$

### Vérifiez votre apprentissage 7.3.7

L'iode-131 est un isotope radioactif qui est utilisé pour diagnostiquer et traiter certaines formes de cancer de la thyroïde. L'iode-131 se désintègre en xénon-131 selon l'équation suivante:



La désintégration est du premier ordre avec une constante de vitesse de  $0,138 \text{ d}^{-1}$ . Toute désintégration radioactive est du premier ordre. Combien de jours faudra-t-il pour que 90% de l'iode-131 d'une solution 0,500 M de cette substance se désintègre en Xe-131?

#### Réponse

16,7 jours

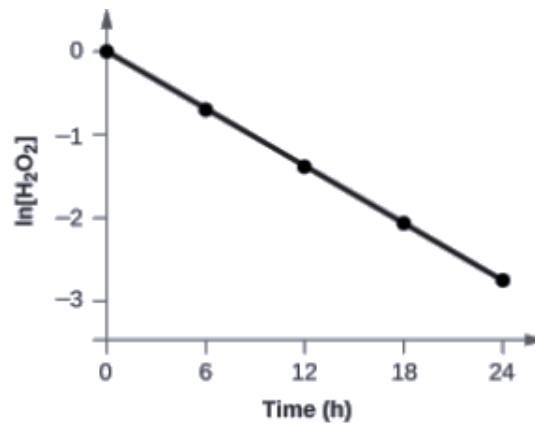
### Exemple 7.3.7 – Détermination de l'ordre de réaction par graphique

Montrez que les données ci-dessous peuvent être représentées par une loi de vitesse du premier ordre en traçant le graphique de  $\ln [H_2O_2]$  en fonction du temps. Déterminez la constante de vitesse pour la vitesse de décomposition de  $H_2O_2$  à partir de ces données.

Temps (h)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	Δ[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	Δt (h)	Vitesse de décomposition (mol/L/h)
0,00	1,000	-0,500	6,00	0,0833
6,00	0,500	-0,500 ↔ -0,250	6,00	0,0833 ↔ 0,0417
12,00	0,250	-0,250 ↔ -0,125	6,00	0,0417 ↔ 0,0208
18,00	0,125	-0,125 ↔ -0,062	6,00	0,0208 ↔ 0,0103
24,00	0,0625	-0,062	6,00	0,0103

### Solution

Les données ci-dessus avec les valeurs de  $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$  sont données dans la Figure 7.3.6.



**Figure 7.3.6.** La relation linéaire entre le  $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$  et le temps montre que la décomposition du peroxyde d'hydrogène est une réaction du premier ordre.

Essai	Temps (h)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M)	ln[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
1	0,00	1,000	0,0
2	6,00	0,500	-0,693
3	12,00	0,250	-1,386
4	18,00	0,125	-2,079
5	24,00	0,0625	-2,772

Le graphique de ln[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] en fonction du temps est linéaire, nous avons donc vérifié que la réaction peut être décrite par une loi de vitesse du premier ordre.

La constante de vitesse d'une réaction du premier ordre est égale à la valeur négative de la pente de la courbe ln[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] en fonction du temps où:

$$\text{pente} = \frac{\text{changement en } y}{\text{changement en } x} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta \ln[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Afin de déterminer la pente de la courbe, nous avons besoin de deux valeurs de ln[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] à différentes valeurs de  $t$  (il est préférable d'en avoir une près de chaque extrémité de la courbe). Par exemple, la valeur de ln[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] lorsque  $t$  est de 6,00 h est de -0,693; la valeur lorsque  $t = 12,00$  h est de -1,386:

$$\begin{aligned} \text{pente} &= \frac{-1,386 - (-0,693)}{12,00 \text{ h} - 6,00 \text{ h}} = \frac{-0,693}{6,00 \text{ h}} = -1,155 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1} \\ k &= -\text{pente} = -(-1,155 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}) = 1,155 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

### Vérifiez votre apprentissage 7.3.8 – Détermination de l'ordre de réaction par graphique

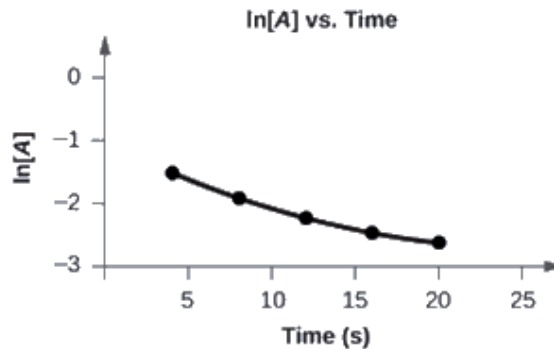
Tracez le graphique des données suivantes pour déterminer si la réaction  $A \rightarrow B + C$  est du premier ordre.

Essai	Temps (s)	[A] (M)
1	4,0	0,220
2	8,0	0,144
3	12,0	0,110
4	16,0	0,088
5	20,0	0,074



**Réponse**

Le graphique de  $\ln[A]$  en fonction de  $t$  n'est pas une ligne droite. L'équation n'est pas du premier ordre:

*La demi-vie des réactions du premier ordre*

Nous pouvons dériver une équation pour déterminer la demi-vie d'une réaction du premier ordre à partir de la forme alternative de la loi de vitesse intégrée comme suit:

$$\ln[A]_0[A] = kt$$

$$t = \ln[A]_0[A] \times 1/k$$

Si nous fixons le temps  $t$  égal à la demi-vie,  $t_{1/2}$ , la concentration correspondante de  $A$  à ce moment est égale à la moitié de sa concentration initiale.

$$\text{Par conséquent, lorsque } t = t_{1/2}, [A] = \frac{1}{2}[A]_0.$$

Par conséquent,

$$t_{1/2} = \ln\left[\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0}\right] \times \frac{1}{k} = \ln 2 \times \frac{1}{k} = 0.693 \times \frac{1}{k}$$

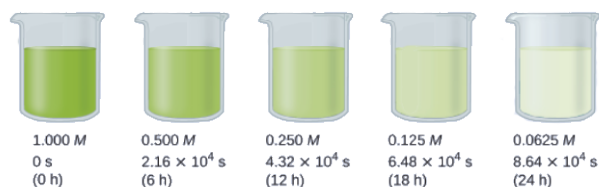
Ainsi:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

On constate que la demi-vie d'une réaction du premier ordre est inversement proportionnel à la constante de vitesse  $k$  et totalement indépendante de la concentration. Une réaction rapide (demi-vie plus courte) aura un  $k$  plus grand; une réaction lente (demi-vie plus longue) aura un  $k$  plus petit.

**Exemple 7.3.8 – Calcul d'une constante de vitesse du premier ordre à l'aide de la demi-vie**

Calculez la constante de vitesse pour la décomposition du premier ordre du peroxyde d'hydrogène dans l'eau à 40°C, en utilisant les données de la Figure 7.3.7.



**Figure 7.3.7.** La décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) à  $40^\circ\text{C}$  est illustrée. L'intensité de la couleur symbolise la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aux moments indiqués;  $\text{H}_2\text{O}_2$  est en fait incolore.

### Solution

La demi-vie de la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de  $2,16 \times 10^4$  s:

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

$$k = 0.693/t_{1/2} = 0.693/2.16 \times 10^4 \text{ s} = 3.21 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

### Vérifiez votre apprentissage 7.3.9 – Calcul d'une constante de vitesse du premier ordre à l'aide de la demi-vie

La désintégration radioactive du premier ordre de l'iode-131 présente une constante de vitesse de  $0,138 \text{ d}^{-1}$ . Quelle est la demi-vie de cette désintégration?

### Réponse

5,02 d.

### Réactions du second ordre

Le type le plus simple de réaction du second ordre est celui dont la vitesse est proportionnelle au carré de la concentration d'un réactif. Elles ont généralement la forme  $2A \rightarrow$  produits. Un deuxième type de réaction du second ordre a une vitesse de réaction qui est proportionnelle au produit des concentrations de deux réactifs. Ces réactions ont généralement la forme  $A + B \rightarrow$  produits. Un exemple du premier type est une réaction de dimérisation, dans laquelle deux molécules plus petites, chacune appelée monomère, se combinent pour former une molécule plus grande (un dimère).

La loi de vitesse différentielle pour la réaction du second ordre la plus simple dans laquelle  $2A \rightarrow$  produits est la suivante:

$$\text{vitesse} = -\Delta[A]^2/\Delta t = k[A]^2$$

### Équation 7.3.4 Loi de vitesse différentielle du second ordre

Par conséquent, le fait de doubler la concentration de A quadruple la vitesse de réaction. Pour que les unités de la vitesse de réaction soient des moles par litre par seconde (M/s), les unités d'une constante de vitesse du second ordre doivent être l'inverse ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Comme les unités de molarité sont exprimées en mol/L, l'unité de la constante de vitesse peut également être écrite sous la forme  $\text{L}(\text{mol}\cdot\text{s})$ .

Pour la réaction  $2A \rightarrow$  produits, la loi de vitesse intégrée suivante décrit la concentration du réactif à un instant donné:

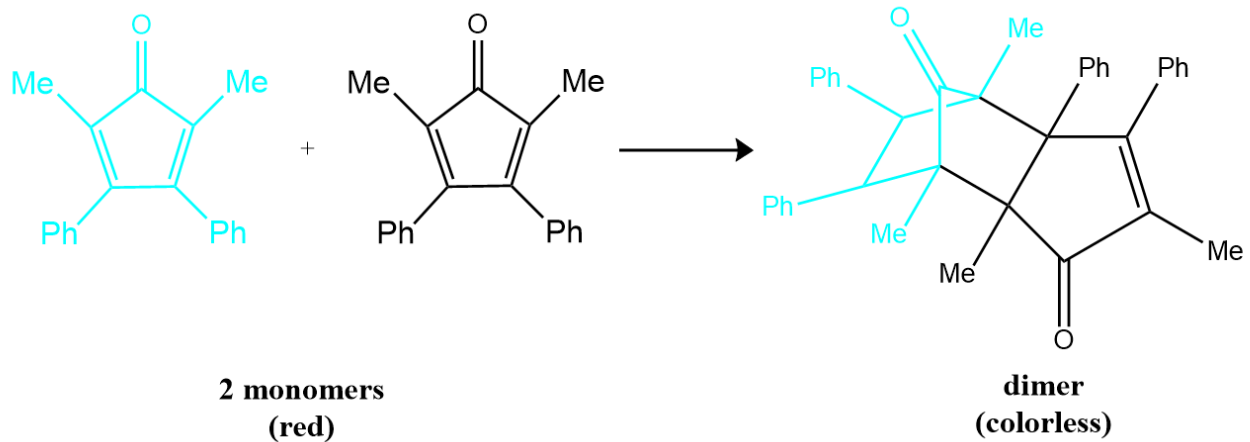
$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Cette équation ayant la forme d'une équation algébrique pour une ligne droite,  $y = mx + b$ , avec  $y = 1/[A]$  et  $b = 1/[A]_0$ , le tracé de  $1/[A]$  en fonction de  $t$  pour une réaction simple du second ordre est une ligne droite avec une pente de  $k$  et un point d'interception de  $1/[A]_0$ .

Les réactions simples du second ordre sont courantes. Outre les réactions de dimérisation, deux autres exemples sont la décomposition de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$  et  $\text{O}_2$  et la décomposition de  $\text{HI}$  en  $\text{I}_2$  et  $\text{H}_2$ . La plupart des exemples concernent des molécules inorganiques simples, mais il existe également des exemples organiques.

Nous pouvons suivre l'évolution de la réaction décrite dans le paragraphe suivant en surveillant la diminution de l'intensité de la couleur rouge du mélange réactionnel.

De nombreux composés organiques cycliques qui contiennent deux doubles liaisons carbone-carbone subissent une réaction de dimérisation pour donner des structures complexes. Un exemple est le suivant:



Pour simplifier, nous appellerons ce réactif et ce produit respectivement “monomère” et “dimère”. Le nom systématique du monomère est 2,5-diméthyl-3,4-diphénylcyclopentadiénone. Le nom systématique du dimère est le nom du monomère suivi de “dimère”. Comme les monomères sont les mêmes, l'équation générale de cette réaction est  $2A \rightarrow \text{produit}$ . Cette réaction représente une classe importante de réactions organiques utilisées dans l'industrie pharmaceutique pour préparer des squelettes carbonés complexes pour la synthèse de médicaments. Comme les réactions du premier ordre étudiées précédemment, elle peut être analysée à l'aide de la loi de vitesse différentielle ou de la loi de vitesse intégrée.

Temps (min)	[Monomère] (M)	Vitesse instantanée (M/min)
10	0,0044	$8,0 \times 10^{-5}$
26	0,0034	$5,0 \times 10^{-5}$
44	0,0027	$3,1 \times 10^{-5}$
70	0,0020	$1,8 \times 10^{-5}$
120	0,0014	$8,0 \times 10^{-6}$

**Tableau 7.3.3** Temps, vitesse et concentration

Pour déterminer la loi de vitesse différentielle de la réaction, nous avons besoin de données sur la

variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en monomères, qui sont fournies dans le tableau ci-dessus. D'après ces données, nous constatons que la vitesse de réaction n'est pas indépendante de la concentration en monomères, il ne s'agit donc pas d'une réaction d'ordre zéro. Nous constatons également que la vitesse de réaction n'est pas proportionnelle à la concentration en monomères, la réaction n'est donc pas du premier ordre. En comparant les données des deuxièmes et quatrièmes lignes, on constate que la vitesse de réaction diminue d'un facteur 2,8 lorsque la concentration en monomères diminue d'un facteur 1,7:

$$5.0 \times 10^{-5} \text{ M/min} = 5 \text{ M} / \text{min} \cdot 1.8 \times 10^{-5} \text{ M} / \text{min} = 2.8$$

et

$$3.4 \times 10^{-5} \text{ M/min} = 3 \text{ M/min} \cdot 2.0 \times 10^{-3} \text{ M/min} = 1.7$$

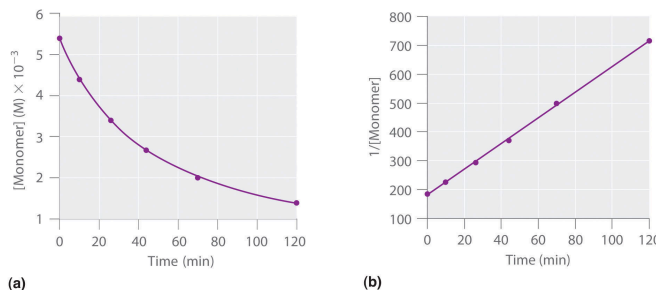
Comme  $(1,7)^2 = 2,9 \approx 2,8$ , la vitesse de réaction est approximativement proportionnelle au carré de la concentration en monomères.

$$\text{vitesse} \propto [\text{monomère}]^2$$

Cela signifie que la réaction est du second ordre dans le monomère. En utilisant la loi de vitesse différentielle et les données de n'importe quelle ligne du tableau, nous pouvons calculer la constante de vitesse. En substituant les valeurs au temps 10 min, par exemple, on obtient ce qui suit:

$$\begin{aligned} \text{vitesse} &= k[A]^2 \\ 8.0 \times 10^{-5} \text{ M/min} &= k(4.4 \times 10^{-3} \text{ M})^2 = 4.1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = k \end{aligned}$$

Nous pouvons également déterminer l'ordre de la réaction à l'aide de la loi de vitesse intégrée. Pour ce faire, nous utilisons la diminution de la concentration du monomère en fonction du temps pour une seule réaction, représentée dans la partie (a) de la Figure 7.3.8. Les mesures montrent que la concentration du monomère (initialement  $5,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) diminue avec l'augmentation du temps. Ce graphique montre également que la vitesse de réaction diminue de façon régulière avec l'augmentation du temps. Selon la loi de vitesse intégrée pour une réaction du second ordre, le tracé de  $1/[\text{monomère}]$  en fonction de  $t$  devrait être une ligne droite, comme le montre la partie (b) de la Figure 7.3.8. Toute paire de points sur la ligne peut être utilisée pour calculer la pente, qui est la constante de vitesse du second ordre. Dans cet exemple,  $k = 4,1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , ce qui est cohérent avec le résultat obtenu à l'aide de l'équation différentielle de vitesse. Bien que dans cet exemple le coefficient stœchiométrique soit le même que l'ordre de réaction, ce n'est pas toujours le cas. L'ordre de réaction doit toujours être déterminé expérimentalement.



**Figure 7.3.8.** Ces graphiques correspondent à la dimérisation du monomère comme (a) la concentration de monomère déterminée expérimentalement en fonction du temps et (b)  $1/[\text{monomère}]$  en fonction du temps. La ligne droite en (b) est attendue pour une réaction simple du second ordre.

Pour deux ou plusieurs réactions du même ordre, la réaction dont la constante de vitesse est la plus grande est la plus rapide. Cependant, comme les unités des constantes de vitesse pour les réactions d'ordre zéro, du premier et du second ordre sont différentes, nous ne pouvons pas comparer l'ampleur des constantes de vitesse pour des réactions d'ordres différents.

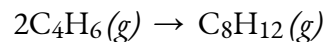
En plus de la réaction simple du second ordre et de la loi de vitesse que nous venons de décrire, une autre réaction du second ordre très courante a la forme générale  $A + B \rightarrow \text{produits}$ , dans laquelle la réaction est du premier ordre en A et du premier ordre en B. La loi de vitesse différentielle pour cette réaction est la suivante:

$$\text{vitesse} = -\Delta[A]\Delta t = -\Delta[B]\Delta t = k[A][B]$$

Comme la réaction est du premier ordre à la fois en A et en B, elle a un ordre de réaction global de 2. (La loi de vitesse intégrée pour cette réaction est plutôt complexe, nous ne la décrivons donc pas). Nous pouvons reconnaître les réactions du second ordre de ce type car la vitesse de réaction est proportionnelle aux concentrations de chaque réactif.

### Exemple 7.3.9 – La loi de vitesse intégrée pour une réaction du second ordre – 1

La réaction du gaz butadiène ( $C_4H_6$ ) avec lui-même produit du gaz  $C_8H_{12}$  comme suit:



La réaction est du second ordre avec une constante de vitesse égale à  $5,76 \times 10^{-2} \text{ L/mol/min}$  dans certaines conditions. Si la concentration initiale de butadiène est de  $0,200 \text{ M}$ , quelle est la concentration restante après  $10,0 \text{ min}$ ?

#### Solution

Nous utilisons la forme intégrée de la loi de vitesse pour répondre aux questions concernant le temps. Pour une réaction du second ordre, nous avons:

$$1/[A] = kt + 1/[A]_0$$

Nous connaissons trois variables dans cette équation:  $[A]_0 = 0,200 \text{ mol/L}$ ,  $k = 5,76 \times 10^{-2} \text{ L/mol/min}$ , et  $t = 10,0 \text{ min}$ . Par conséquent, nous pouvons résoudre  $[A]$ , la quatrième variable:

$$1/[A] = (5,76 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1})(10 \text{ min}) + 10,200 \text{ mol}^{-1}$$

$$1/[A] = (5,76 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1}) + 5,00 \text{ L mol}^{-1}$$

$$1/[A] = 5,58 \text{ L mol}^{-1}$$

$$[A] = 1,79 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Par conséquent, il reste  $0,179 \text{ mol/L}$  de butadiène à la fin de  $10,0 \text{ min}$ , par rapport aux  $0,200 \text{ mol/L}$  qui étaient initialement présents.

### Vérifiez votre apprentissage 7.3.10 – La loi de vitesse intégrée pour une réaction du second ordre – 1

Si la concentration initiale de butadiène est de  $0,0200 \text{ M}$ , quelle est la concentration restante après  $20,0 \text{ min}$ ?

**Réponse**

$0,0195 \text{ mol/L}$

**Exemple 7.3.10 – La loi de vitesse intégrée pour une réaction du second ordre – 2**

À haute température, le dioxyde d'azote se décompose en oxyde nitrique et en oxygène.



Si une fiole qui contient initialement  $0,056 \text{ M}$  de  $\text{NO}_2$  est chauffé à  $300^\circ\text{C}$ , quelle sera la concentration de  $\text{NO}_2$  après  $1,0 \text{ h}$ ? Combien de temps faudra-t-il pour que la concentration de  $\text{NO}_2$  diminue jusqu'à  $10\%$  de la concentration initiale? Utilisez la loi de vitesse intégrée pour une réaction du second ordre et la constante de vitesse  $k = 0,54 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Solution**

Nous connaissons  $k$  et  $[\text{NO}_2]_0$ , et on nous demande de déterminer  $[\text{NO}_2]$  à  $t = 1 \text{ h}$  ( $3600 \text{ s}$ ).

En substituant les valeurs appropriées,

$$1/[\text{NO}_2]_{3600} = 1/[\text{NO}_2]_0 + kt = 1/0,056 \text{ M} + [(0,54 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})(3600 \text{ s})] = 2,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$$

$$\text{Thus } [\text{NO}_2]_{3600} = 5,1 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

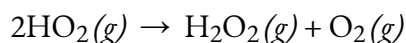
Dans ce cas, nous connaissons  $k$  et  $[\text{NO}_2]_0$ , et on nous demande de calculer à quel moment  $[\text{NO}_2] = 0,1[\text{NO}_2]_0 = 0,1(0,056 \text{ M}) = 0,0056 \text{ M}$ . Pour ce faire, nous résolvons la loi de vitesse intégrée pour  $t$ , en utilisant les concentrations données.

$$t = (1/[\text{NO}_2]) - (1/[\text{NO}_2]_0) / k = (1/0,0056 \text{ M}) - (1/0,056 \text{ M}) / 0,54 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 3,0 \times 10^2 \text{ s} = 5,0 \text{ minutes}$$

Le  $\text{NO}_2$  se décompose très rapidement; dans ces conditions, la réaction est complète à  $90\%$  en seulement  $5,0 \text{ min}$ .

**Vérifiez votre apprentissage 7.3.11 – La loi de vitesse intégrée pour une réaction du second ordre – 2**

Lorsque l'espèce hautement réactive  $\text{HO}_2$  se forme dans l'atmosphère, une importante réaction du second ordre qui l'élimine ensuite de l'atmosphère est la suivante:



Vous calculez la constante de vitesse pour la décomposition de  $\text{HO}_2$  comme étant  $k = 1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette constante de vitesse élevée signifie que le  $\text{HO}_2$  se décompose rapidement dans les conditions de réaction données dans le problème. En fait, la molécule de  $\text{HO}_2$  est tellement réactive qu'il est pratiquement impossible de l'obtenir à des concentrations élevées. Étant donné un échantillon de  $0,0010 \text{ M}$  de  $\text{HO}_2$ , calculez la concentration de  $\text{HO}_2$  qui reste après  $1,0 \text{ h}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Combien de temps faudra-t-il pour que  $90\%$  du  $\text{HO}_2$  se décompose? Utilisez la loi de vitesse intégrée pour une réaction du second ordre et la constante de vitesse  $k = 1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Réponse**

$$2,0 \times 10^{-13} \text{ M}; 6,4 \times 10^{-6} \text{ s}$$

### Exemple 7.3.11 – Détermination de l'ordre de réaction à l'aide d'un graphique

Les données ci-dessous concernent la même réaction que celle décrite dans l'exemple "La loi de vitesse intégrée pour une réaction du second ordre – 1". Testez ces données pour confirmer que cette réaction de dimérisation est du second ordre.

#### Solution

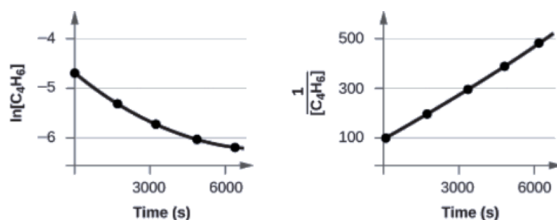
Essai	Temps (s)	[C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ] (M)
1	0	1,00 × 10 <sup>-2</sup>
2	1600	5,04 × 10 <sup>-3</sup>
3	3200	3,37 × 10 <sup>-3</sup>
4	4800	2,53 × 10 <sup>-3</sup>
5	6200	2,08 × 10 <sup>-3</sup>

Afin de distinguer une réaction du premier ordre d'une réaction du second ordre, nous traçons le graphique  $\ln [\text{C}_4\text{H}_6]$  en fonction de  $t$  et le comparons à un graphique de  $1/[\text{C}_4\text{H}_6]$

en fonction de  $t$ . Les valeurs nécessaires pour ces tracés sont les suivantes.

Temps (s)	$1/[\text{C}_4\text{H}_6]$ (M <sup>-1</sup> )	$\ln [\text{C}_4\text{H}_6]$
0	100	-4,605
1600	198	-5,289
3200	296	-5,692
4800	395	-5,978
6200	481	-6,175

Les courbes sont présentées à la Figure 7.3.9. Comme vous pouvez le constater, le graphique de  $\ln [\text{C}_4\text{H}_6]$  en fonction de  $t$  n'est pas linéaire, la réaction n'est donc pas du premier ordre. Le graphique de  $1/[\text{C}_4\text{H}_6]$  en fonction de  $t$  est linéaire, ce qui indique que la réaction est du second ordre.



**Figure 7.3.9.** Ces deux graphiques montrent les courbes du premier et du second ordre pour la dimérisation de  $C_4H_6$ . Comme le tracé du premier ordre (à gauche) n'est pas linéaire, nous savons que la réaction n'est pas du premier ordre. La tendance linéaire du graphique du second ordre (à droite) indique que la réaction suit une cinétique du second ordre.

**Vérifiez votre apprentissage 7.3.12 – Détermination de l'ordre de réaction à l'aide d'un graphique**

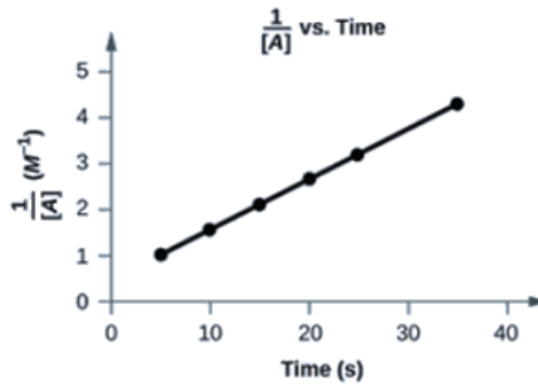
Les données suivantes correspondent-elles à une loi de vitesse d'ordre 2?

Essai	Temps (s)	[A] (M)
1	5	0,952
2	10	0,625
3	15	0,465
4	20	0,370
5	25	0,308
6	35	0,230

**Réponse**

Oui. Le graphique de  $1[A]$  en fonction de  $t$  est linéaire:





### *Demi-vie des réactions du second ordre*

Nous pouvons dériver l'équation pour calculer la demi-vie d'un second ordre comme suit:

$$1/[A] = kt + 1/[A]_0$$

ou

$$1/[A] - 1/[A]_0 = kt$$

Si

$$t = t_{1/2}$$

puis

$$[A] = 1/2[A]_0$$

et nous pouvons écrire:

$$1/(1/2[A]_0) - 1/[A]_0 = kt_{1/2}$$

$$2/[A]_0 - 1/[A]_0 = kt_{1/2}$$

$$1/[A]_0 = kt_{1/2}$$

Ainsi:

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

Pour une réaction du second ordre,  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à la concentration du réactif (sa demi-vie dépend donc de la concentration), et la demi-vie augmente au fur et à mesure que la réaction se déroule car la concentration du réactif diminue. Par conséquent, l'utilisation du concept de demi-vie est plus complexe pour les réactions du second ordre que pour les réactions du premier ordre. Contrairement aux réactions du premier ordre, la constante de vitesse d'une réaction du second ordre ne peut pas être calculée directement à partir de la demi-vie, à moins que la concentration initiale ne soit connue.

### **Questions**

#### **★ Questions**

Notez: Rappelons que les unités utilisées dans les équations de loi de vitesses seront différentes les unes des autres en fonction de leur ordre.

Dans la réaction  $4A + 3B \rightarrow 2C + 3D$ , on constate que la réaction A disparaît à une vitesse de  $5,1 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$ .

Quelle est la vitesse de la réaction?

Quelle est la vitesse de disparition de B?

Quelle est la vitesse de formation du C?

Dans la réaction  $3A + 2B \rightarrow C + 2D$ , on constate que la réaction A disparaît à une vitesse de  $4,6 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$ .

Quelle est la vitesse de la réaction?

Quelle est la vitesse de disparition du réactif B?

Quel est la vitesse d'apparition du produit D?

Dans la réaction  $A \rightarrow B$ , on constate que [A] est de 0,750 M à  $t = 61,2\text{s}$  et de 0,704 M à  $t = 73,5\text{s}$ . Déterminer la vitesse moyenne de la réaction pendant cet intervalle de temps.

Quelle est la vitesse moyenne de réaction sur un intervalle de temps pour [A] si elle est de 0,455 M à  $t = 80,25\text{s}$  et de 0,474 M à  $t = 82,4\text{s}$ ?

Pour la réaction  $A + 2B \rightarrow 2C$ , la vitesse de réaction est de  $1,75 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$  au moment où [A] = 0,3575 M.

Quelle est la vitesse de formation du C?

Quelle sera la valeur de [A] 1 minute plus tard?

Supposons que la vitesse reste à  $1,75 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$ . Combien de temps faut-il pour que [A] passe de 0,3580 à 0,3500 M?

On détermine la vitesse initiale de la réaction  $A + B \rightarrow C + D$  pour différentes conditions initiales, les résultats étant répertoriés dans le tableau.

Expt[A]	M[B]	MVitesse Initiale M s <sup>-1</sup>
10.185	0.144	$3.35 \times 10^{-4}$
20.185	0.288	$1.35 \times 10^{-3}$
30.370	0.144	$6.75 \times 10^{-4}$
40.370	0.288	$2.70 \times 10^{-3}$

Quel est l'ordre de la réaction par rapport à A et à B?

Quel est l'ordre global de la réaction?

Quelle est la valeur de la constante de vitesse, k?

On détermine la vitesse initiale de la réaction  $A + B \rightarrow C + D$  pour différentes conditions initiales, les résultats étant répertoriés dans le tableau :

Expt[A]	M[B]	MInitial Rate M s-1
10.331	0.203	2.205 x 10-4
20.331	0.406	8.82 x 10-4
30.662	0.203	4.41 x 10-4
40.662	0.406	1.7 x 10-3

Quel est l'ordre de la réaction par rapport à A et B ?

Quel est l'ordre global de la réaction ?

Quelle est la valeur de la constante de vitesse k ?

On détermine la vitesse initiale de la réaction  $A + B \rightarrow C + D$  pour des conditions initiales différentes, les résultats étant répertoriés dans le tableau:

Expt[A]	M[B]	MInitial Rate M s-1
10.241	0.153	1.261 x 10-4
20.241	0.306	5.044 x 10-4
30.482	0.153	2.522 x 10-4
40.482	0.306	6.741 x 10-4

Quel est l'ordre de la réaction par rapport à A et B? Écrivez les lois de vitesse respectives pour A et B

Quel est l'ordre global de la réaction?

Quelle est la valeur de k, la constante de vitesse?

La réaction du premier ordre  $A \rightarrow$  produits a  $t_{1/2} = 300$ s.

Quel pourcentage de l'échantillon A reste non réagi 1000 s après le début de la réaction?

Quelle est la vitesse de réaction lorsque  $[A] = 0,25$ M?

Une réaction du premier ordre  $A \rightarrow$  produits a une demi-vie de 120 secondes, calculer le suivant:

Quel pourcentage de A reste non réagi après 800 secondes de réaction?

Quelle est la vitesse de la réaction à  $[A] = 0,25$ M?

La réaction du premier ordre a un  $t_{1/2}$  de 250s.

Quel pourcentage d'un échantillon de A reste non réagi 1500s après le début d'une réaction?

Et si la vitesse de la réaction est égale à la moitié de la vitesse de disparition de A?

### ★★ Questions

La réaction  $A \rightarrow$  produits est du premier ordre en A

Si 4,2g de A se décompose pendant 45 minutes, on mesure que le A non décomposé est de 1,05g. Quelle est la demi-vie,  $t_{1/2}$ , de cette réaction (en minutes)?

En partant des mêmes 4,2 g, quelle est la masse (en grammes) de A non décomposé après 75 minutes?

Expliquez pourquoi

Une vitesse de réaction ne peut pas être calculée à partir de la seule fréquence de collision.

La vitesse d'une réaction chimique peut augmenter de façon spectaculaire avec la température, alors que la fréquence des collisions augmente beaucoup plus lentement.

L'introduction d'un catalyseur dans un mélange réactionnel peut avoir un impact considérable sur la vitesse de la réaction, même si la température est maintenue constante.

Répondez aux questions suivantes:

La vitesse de réaction dépend sur quels deux facteurs, autre que la fréquence des collisions?

Pourquoi la vitesse de réaction augmente-t-elle considérablement avec la température?

Quel est l'effet net de l'ajout d'un catalyseur?

### Réponses

$$-14(-\Delta[A]\Delta t) = 14(5.1 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}) = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Vitesse de disparition de B = vitesse de réaction X coefficient de B

$$(1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1})(3) = 3.9 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Vitesse de formation de C = taux de réaction X coefficient de C

$$(1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1})(2) = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

$$-13(-\Delta[A]\Delta t) = 13(4.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Vitesse de disparition de B = (vitesse de la réaction) X 2(coefficient de B)

$$(1.5 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1})(2) = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Même procédé que B) (multiplier la vitesse de réaction par 2) OU:

$$\text{Vitesse d'apparition de D} = -13(2)(\Delta[A]\Delta t) = -23(4.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}) = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

$$-\Delta[A]\Delta t = 0.704\text{M} - 0.750\text{M} \quad 61.2 \text{ s} - 73.5\text{s} = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

$$-\Delta[A]\Delta t = 0.474\text{M} - 0.455\text{M} \quad 82.4\text{s} - 80.25\text{s} = 8.8 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

$$-14(-\Delta[A]\Delta t) = 14(5.1 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}) = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Vitesse de disparition de B = vitesse de réaction X coefficient de B

$$(1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1})(3) = 3.9 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Vitesse de formation de C = vitesse de réaction X coefficient de C

$$(1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1})(2) = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

(a) Ordre par rapport à A = 1, Ordre par rapport à B = 2; (b) ordre global de la réaction = 3; (c)  $0,103 \text{ M s}^{-1}$

$$\text{Reaction1} = 2.205 \times 10^{-4} = kx[0.331]^m[0.203]^n$$

$$\text{Reaction2} = 8.82 \times 10^{-4} = kx[0.331]^m[0.406]^n$$

$$\text{Reaction3} = 4.41 \times 10^{-4} = kx[0.662]^m[0.203]^n$$

$$\text{Reaction4} = 1.7 \times 10^{-3} = kx[0.662]^m[406]^n$$

Ordre de la réaction par rapport à B:

Trouver où A est constant et B change (Réaction 1 et Réaction 2)

$$\text{Diviser : Réaction2 / Réaction1} = 8.82 \times 10^{-4} / 2.205 \times 10^{-4} = [0.331]^m [0.406]^n / [0.331]^m [0.203]^n$$

$$\text{Réaction2} / \text{Réaction1} = 4 = 2n \rightarrow n = 2$$

La réaction est donc du second ordre par rapport à B.

Ordre de la réaction par rapport à A:

Trouver où B est constant et A change (Réaction 1 et Réaction 2)

$$\text{Diviser : Réaction3 / Réaction1} = 4.41 \times 10^{-4} / 2.205 \times 10^{-4} = [0.406]^m [0.662]^n / [0.203]^m [0.662]^n$$

$$\text{Réaction3 / Réaction1} = 2 = 2m \rightarrow m = 1$$

La réaction est donc du second ordre par rapport à A

b) Ordre de réaction = ordre de réaction de A + ordre de réaction de B = 3ième ordre de réaction

$$\text{c) } 2.205 \times 10^{-4} = k \times [0.331][0.203]^2 \quad k = 1.6 \times 10^{-2}$$

La réaction est du premier ordre par rapport à A

Ordre de réaction global = (ordre de réaction de A + ordre de réaction de B) = 1 + 2 = 3e ordre global

$$k = 0.0224 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln(\% \text{nonréagi}) = -kt$$

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 300 \text{ s} = 0.0023 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln(\% \text{nonréagi}) = -(0.0023 \text{ s}^{-1})(1000 \text{ s}) = -2.3$$

$$e^{-2.3} = 0.1 \times 100\% = 10\% \text{nonréagi}$$

$$\text{Vitesse} = k[A]$$

$$\text{Vitesse} = 0.0023 \text{ s}^{-1}$$

$$[0.25 \text{ M}] = 5.74 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

$$t_{1/2} (\text{premier ordre}) = \ln 2 / k$$

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 120 \text{ s} = 5.77 \times 10^{-3}$$

pourcentage de non-réaction défini par  $[A]_t / [A]_0$

$$[A]_t / [A]_0 = e^{-kt} = e^{-(5.77 \times 10^{-3} \times 800)} \times 100 = 0.98\% \text{ n'a pas réagi.}$$

Pour une réaction du premier ordre, la vitesse =  $k[C] = 0.0046/\text{s} \times 0.25 = 1.15 \times 10^{-3} \text{ M/s}$

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = 0.693 / 250 \text{ s} = 0.00277 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln(\% \text{nonréagi}) = -kt = (-0.00277 \text{ s}^{-1})(1500 \text{ s}) = -4.155$$

$$\% \text{nonréagi} = 0.0157 \times 100\% = 1.57\% \text{ de la quantité initiale}$$

$$\text{Vitesse} = k[A] = (0.00277 \text{ s}^{-1})(0.5 \text{ M}) = 0.00139 \text{ M/s}$$

$$(4.2 \text{ g})(14) = 1.05 \text{ g} \rightarrow 2 \text{ demi-vies sont passées} \rightarrow 45 \text{ minutes} / 2 = t_{1/2} = 22.5 \text{ minutes}$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$$

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 22.5 \text{ minutes} = 0.0308 \text{ min}^{-1}$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = (-0.0308 \text{ min}^{-1})(75 \text{ min}) = -2.31$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-2.31}$$

$$[A]_t = (4.2 \text{ g})(0.09926) = 0.417 \text{ g A}$$

## 7.4 - CINÉTIQUE DES RÉACTIONS : RÉSUMÉ

---

La fréquence des collisions ne détermine pas uniquement la vitesse de la réaction, car pour surmonter l'énergie d'activation nécessaire à la réaction, la température et les concentrations vont également dicter la vitesse de la réaction.

Une augmentation de la température se traduit par des énergies cinétiques plus élevées dans les molécules, ce qui augmente le pourcentage de chances de collision ET de réaction plutôt que de collision et d'inertie. Le fait d'avoir une fréquence de collision constante avec une énergie cinétique plus élevée entraînera une augmentation des vitesses de réaction.

Les catalyseurs incitent les réactifs à réagir entre eux en diminuant l'énergie d'activation de la réaction chimique. Cela peut se faire sans aucune sorte de flux dans l'enthalpie du système.

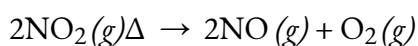
- 1) Si les collisions qui se produisent ont suffisamment d'énergie pour dépasser l'énergie d'activation et devenir des produits.
- 2) Les molécules impliquées dans les collisions sont-elles situées correctement pour que la réaction se produise?

La fréquence des collisions n'augmente pas de façon spectaculaire avec la température; en revanche, le pourcentage de molécules ayant suffisamment d'énergie pour dépasser l'énergie d'activation et devenir des produits augmente.

L'effet net de l'ajout d'un catalyseur est la diminution de la barrière énergétique aux produits. Le catalyseur le fait en permettant un mécanisme alternatif avec une énergie d'activation plus faible.

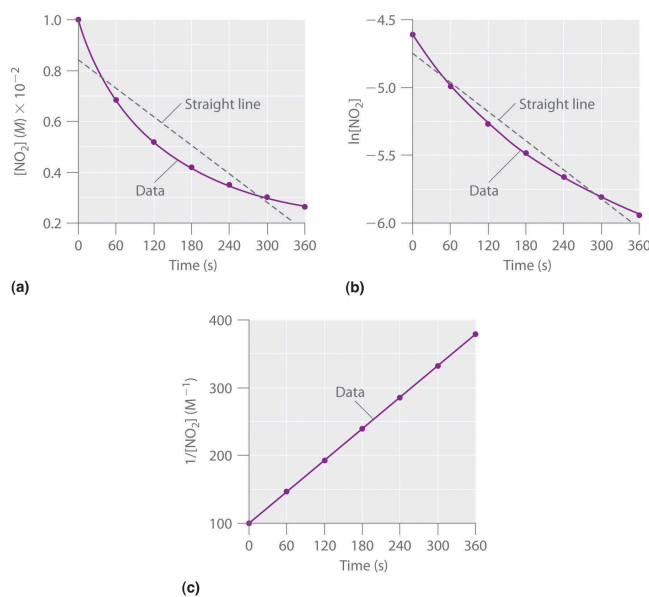
Vous avez appris que la loi de vitesse intégrée pour chaque type courant de réaction (ordre zéro, premier ou second pour un seul réactif) peut être représentée par une ligne droite. L'utilisation de ces graphiques offre une alternative aux méthodes décrites pour montrer comment la concentration des réactifs évolue avec le temps et déterminer l'ordre de la réaction.

Nous allons illustrer l'utilisation de ces graphiques en considérant la décomposition thermique du gaz  $\text{NO}_2$  à des températures élevées, qui se produit selon la réaction suivante:



Les données expérimentales pour cette réaction à  $330^\circ\text{C}$  sont données dans le tableau ci-dessous; elles sont fournies sous forme de  $[\text{NO}_2]$ ,  $\ln[\text{NO}_2]$ , et  $1/[\text{NO}_2]$  en fonction du temps pour correspondre aux lois de vitesse intégrées pour les réactions d'ordre zéro, de premier et de second ordre, respectivement. Les concentrations actuelles de  $\text{NO}_2$  sont représentées en fonction du temps dans la partie (a) de la Figure 7.4.1.

Temps (s)	[NO <sub>2</sub> ] (M)	ln[NO <sub>2</sub> ]	1/[NO <sub>2</sub> ] (M <sup>-1</sup> )
0	1.00 × 10 <sup>-2</sup>	-4.605	100
60	6.83 × 10 <sup>-3</sup>	-4.986	146
120	5.18 × 10 <sup>-3</sup>	-5.263	193
180	4.18 × 10 <sup>-3</sup>	-5.477	239
240	3.50 × 10 <sup>-3</sup>	-5.655	286
300	3.01 × 10 <sup>-3</sup>	-5.806	332
360	2.64 × 10 <sup>-3</sup>	-5.937	379



**Figure 7.4.1.** Ces graphiques montrent la décomposition d'un échantillon de NO<sub>2</sub> à 330°C comme (a) la concentration de NO<sub>2</sub> en fonction de  $t$ , (b) le logarithme naturel de [NO<sub>2</sub>] en fonction de  $t$ , et (c)  $1/[NO_2]$  en fonction de  $t$ .

Comme le graphique de [NO<sub>2</sub>] en fonction de  $t$  n'est pas une ligne droite, nous savons que la réaction n'est pas d'ordre zéro dans le cas du NO<sub>2</sub>. Un graphique de ln[NO<sub>2</sub>] en fonction de  $t$  (partie (b) de la Figure 7.4.1) nous montre que la réaction n'est pas du premier ordre dans le NO<sub>2</sub> car une réaction du premier ordre donnerait une ligne droite. Après avoir éliminé les comportements d'ordre zéro et de premier ordre, nous construisons un graphique de  $1/[NO_2]$  en fonction de  $t$  (partie (c) de la Figure 7.4.1). Ce graphique donne une ligne droite, indiquant que la réaction est du second ordre en NO<sub>2</sub>.

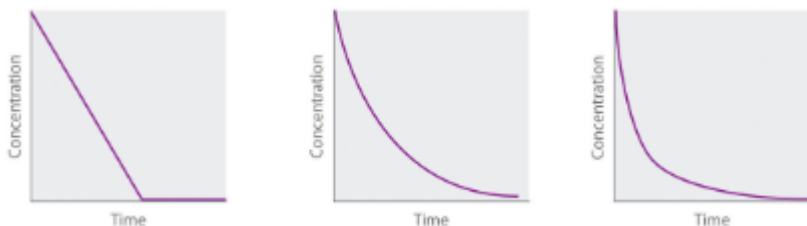
Nous venons de déterminer l'ordre de réaction à partir des données d'une seule expérience en traçant la concentration du réactif en fonction du temps. En raison de la forme caractéristique des courbes illustrées à la



Figure 7.4.2, les graphiques peuvent être utilisés pour déterminer l'ordre de réaction d'une réaction inconnue. En revanche, la méthode des vitesses initiales nécessite plusieurs expériences à différentes concentrations de  $\text{NO}_2$  ainsi que des vitesses initiales de réaction précises, ce qui peut être difficile à obtenir pour les réactions rapides.

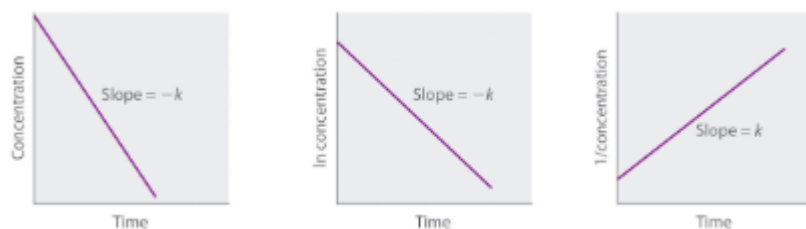
**Ordre zéro Premier ordre Deuxième ordre**différentielle Vitesse =  $-\Delta[A]\Delta t = k$ Vitesse =  $-\Delta[A]\Delta t = k$  $[A]$  Vitesse =  $-\Delta[A]\Delta t = k[A]^2$ 

Loi de vitesse



Concentration vs. temps

Loi de vitesse  $[A] = [A]_0 - kt$   $[A] = [A]_0 e^{-kt}$   $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$   
 intégrée or  $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$



Courbe à ligne droite pour déterminer le constante de vitesse

Vitesse relative vs concentration

[A]	M	M/s	M	M/s	M
	Vitesse	[A]	Vitesse	[A]	Vitesse
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	4
3	1	3	3	3	9

Demi-vie

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

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

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

Unités de  $k$ , M/s  $1/s$   $M^{-1} s^{-1}$ 

constante de vitesse

**Figure 7.4.2.** Propriétés des réactions qui obéissent à des lois de vitesse du zéro, premier et second ordre.

**Exemple 7.4.1 – Exemple intégré – Décrire la cinétique d'une réaction**

Le pentoxyde de diazote ( $N_2O_5$ ) se décompose en  $NO_2$  et  $O_2$  à des températures relativement basses dans la réaction suivante:

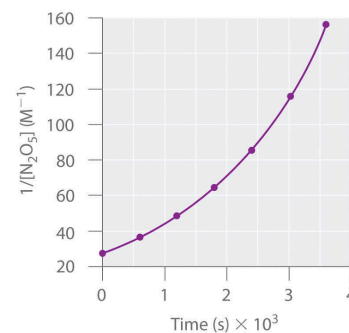
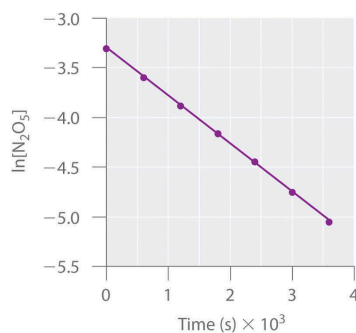
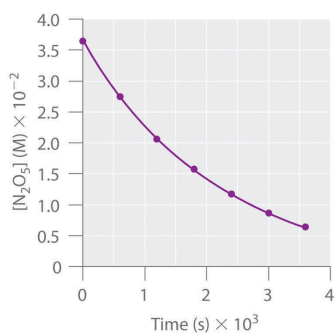


Cette réaction est réalisée dans une solution de  $CCl_4$  à  $45^\circ C$ . Les concentrations de  $N_2O_5$  en fonction du temps sont indiquées dans le tableau suivant, ainsi que les logarithmes naturels et les concentrations réciproques de  $N_2O_5$ . Tracer un graphique de la concentration en fonction de  $t$ , de  $\ln$  concentration en fonction de  $t$ , et de  $1/\text{concentration}$  en fonction de  $t$ , puis déterminer la loi de vitesse et calculer la constante de vitesse.

Temps (s)	$[N_2O_5]$ (M)	$\ln [N_2O_5]$	$1/[N_2O_5]$ ( $M^{-1}$ )
0	0,0365	-3,310	27,4
600	0,0274	-3,597	36,5
1200	0,0206	-3,882	48,5
1800	0,0157	-4,154	63,7
2400	0,0117	-4,448	85,5
3000	0,00860	-4,756	116
3600	0,00640	-5,051	156

**Solution**

Voici les graphiques de  $[N_2O_5]$  en fonction de  $t$ ,  $\ln[N_2O_5]$  en fonction de  $t$ , et  $1/[N_2O_5]$  en fonction de  $t$ :



Le graphique de  $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$  en fonction de  $t$  donne une ligne droite, alors que les graphiques de  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  en fonction de  $t$  et de  $1/[\text{N}_2\text{O}_5]$  en fonction de  $t$  ne le font pas. Cela signifie que la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  est du premier ordre en  $[\text{N}_2\text{O}_5]$ .

La loi de vitesse de la réaction est donc

$$\text{vitesse} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Le calcul de la constante de vitesse est simple car nous savons que la pente du graphique de  $\ln[A]$  en fonction de  $t$  pour une réaction du premier ordre est  $-k$ . Nous pouvons calculer la pente en utilisant deux points quelconques situés sur la ligne du graphique de  $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$  en fonction de  $t$ . En utilisant les points pour  $t = 0$  et  $3000$  s,

$$\text{pente} = \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_{3000} - \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_{3000-0\text{s}} = (-4.756) - (-3.310) / 3000\text{s} = -4.820 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

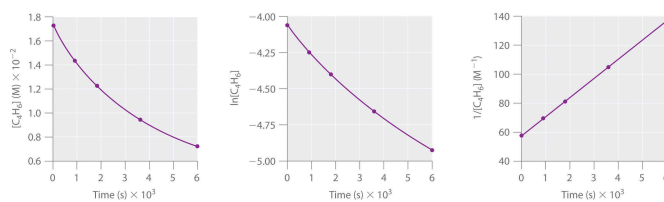
$$\text{Ainsi, } k = 4,820 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

### Vérifiez votre apprentissage 7.4.1 – Exemple intégré – Décrire la cinétique d'une réaction

Le 1,3-Butadiène ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $\text{C}_4\text{H}_6$ ) est une molécule organique volatile et réactive utilisée dans la production de caoutchouc. Au-dessus de la température ambiante, il réagit lentement pour former des produits. Les concentrations de  $\text{C}_4\text{H}_6$  en fonction du temps à  $326^\circ\text{C}$  sont indiquées dans le tableau suivant, ainsi que le  $\ln [\text{C}_4\text{H}_6]$  et les concentrations réciproques. Tracez un graphique des données sous forme de concentration en fonction de  $t$ , de  $\ln$  concentration en fonction de  $t$  et de  $1/\text{concentration}$  en fonction de  $t$ . Déterminez ensuite l'ordre de réaction du  $\text{C}_4\text{H}_6$ , la loi de vitesse et la constante de vitesse de la réaction.

Temps (s)	$[\text{C}_4\text{H}_6]$ (M)	$\ln [\text{C}_4\text{H}_6]$	$1/[\text{C}_4\text{H}_6]$ ( $\text{M}^{-1}$ )
0	$1,72 \times 10^{-2}$	-4,063	58,1
900	$1,43 \times 10^{-2}$	-4,247	69,9
1800	$1,23 \times 10^{-2}$	-4,398	81,3
3600	$9,52 \times 10^{-3}$	-4,654	105
6000	$7,30 \times 10^{-3}$	-4,920	137

### Réponse



second ordre dans le  $\text{C}_4\text{H}_6$ ; vitesse =  $k[\text{C}_4\text{H}_6]^2$ ;  $k = 1,3 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

## 7.5 - THÉORIE DES COLLISIONS

---

Nous ne devrions pas être surpris que les atomes, les molécules ou les ions doivent entrer en collision avant de réagir. Les atomes doivent être proches les uns des autres pour former des liaisons chimiques. Cette simple prémisse est la base d'une théorie très puissante qui explique de nombreuses observations concernant la cinétique chimique, y compris les facteurs affectant les vitesses de réaction.

La **théorie des collisions** repose sur les postulats suivants:

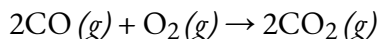
- 1) La vitesse d'une réaction est proportionnelle au nombre de collisions des réactifs:

$$\text{vitesse de réaction} \propto \text{\# collisions} \times \text{temps}$$

- 2) Les espèces qui réagissent doivent entrer en collision dans une orientation qui permet le contact entre les atomes qui seront liés ensemble dans le produit.

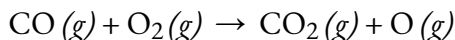
- 3) La collision doit se produire avec une énergie suffisante pour permettre la pénétration mutuelle des couches de valence des espèces qui réagissent, afin que les électrons puissent se réarranger et former de nouvelles liaisons (et de nouvelles espèces chimiques).

Nous pouvons voir l'importance des deux facteurs physiques notés dans les postulats 2 et 3, l'orientation et l'énergie des collisions, lorsque nous considérons la réaction du monoxyde de carbone avec l'oxygène:



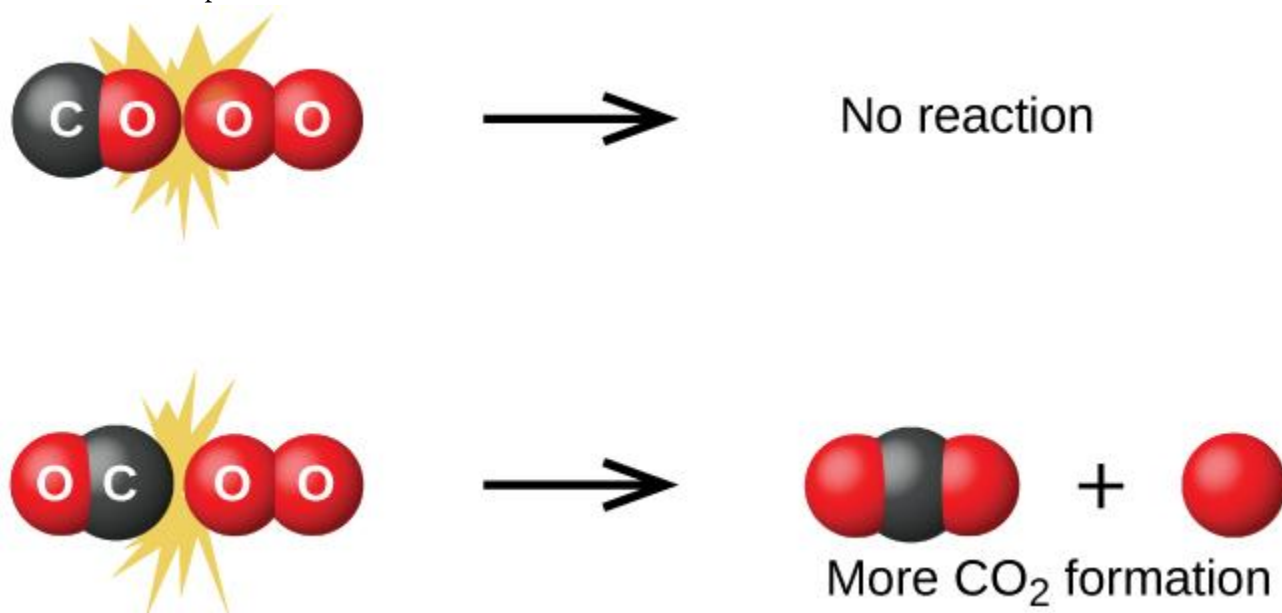
Le monoxyde de carbone est un polluant produit par la combustion de carburants hydrocarbonés. Pour réduire ce polluant, les automobiles sont équipées de convertisseurs catalytiques qui utilisent un catalyseur pour effectuer cette réaction. Le monoxyde de carbone est également une réaction secondaire de la combustion de la poudre à canon, qui se traduit par un éclair débouché de nombreuses armes à feu. Si le monoxyde de carbone et l'oxygène sont présents en quantité suffisante, la réaction est spontanée à température et pression élevées.

La première étape de la réaction en phase gazeuse entre le monoxyde de carbone et l'oxygène est une collision entre les deux molécules:



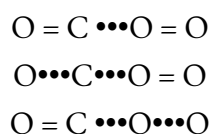
Bien qu'il existe de nombreuses orientations possibles des deux molécules l'une par rapport à l'autre, considérons les deux cas présentés à la Figure 7.5.1. Dans le premier cas, le côté oxygène de la molécule de monoxyde de carbone entre en collision avec la molécule d'oxygène. Dans le second cas, le côté carbone de la molécule de monoxyde de carbone entre en collision avec la molécule d'oxygène. Le second cas est nettement plus susceptible de résulter à la formation de dioxyde de carbone, dont l'atome de carbone central est lié à deux

atomes d'oxygène (O=C=O). Il s'agit d'un exemple assez simple de l'importance de l'orientation de la collision pour la création du produit souhaité de la réaction.



**Figure 7.5.1.** Elle illustre deux collisions qui pourraient avoir lieu entre des molécules de monoxyde de carbone et d'oxygène. L'orientation des molécules en collision détermine en partie si une réaction entre les deux molécules va se produire.

Si la collision a lieu avec l'orientation correcte, il n'y a toujours aucune garantie que la réaction se poursuivra pour former du dioxyde de carbone. Toute réaction nécessite une certaine quantité d'énergie d'activation pour se dérouler dans le sens direct, en produisant un complexe activé approprié en cours de route. Comme le montre la Figure 7.5.2., même une collision ayant la bonne orientation peut ne pas former le produit de la réaction. Dans l'étude des mécanismes réactionnels, chacun de ces trois arrangements d'atomes est appelé **complexe activé** proposé ou **état de transition**.



**Figure 7.5.2.** États de transition possibles (complexes activés) pour le monoxyde de carbone réagissant avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone. Les lignes solides représentent des liaisons covalentes, tandis que les lignes en pointillés représentent des chevauchements d'orbitales instables qui peuvent, ou non, devenir des liaisons covalentes lors de la formation du produit. Dans les deux premiers exemples de cette figure, la double liaison O=O n'est pas touchée; par conséquent, le dioxyde de carbone ne peut pas se former. Le troisième état de transition proposé entraînera la formation de dioxyde de carbone si le troisième atome d'oxygène "supplémentaire" se sépare du reste de la molécule.

Dans la plupart des cas, il est impossible d'isoler ou d'identifier un état de transition ou un complexe activé. Dans la réaction entre le monoxyde de carbone et l'oxygène pour former du dioxyde de carbone, les

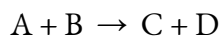
complexes activés n'ont été observés par spectroscopie que dans des systèmes utilisant un catalyseur hétérogène. La réaction en phase gazeuse se produit trop rapidement pour isoler un tel composé chimique.

La théorie des collisions explique pourquoi la plupart des vitesses de réaction augmentent lorsque la concentration augmente. Avec l'augmentation de la concentration d'une substance en réaction, les chances de collisions entre les molécules augmentent car il y a plus de molécules par unité de volume. Plus de collisions signifie une vitesse de réaction plus rapide, à condition que l'énergie des collisions soit adéquate.

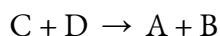
### Énergie d'activation et équation d'Arrhenius

L'énergie minimale nécessaire à la formation d'un produit lors d'une collision entre réactifs est appelée **énergie d'activation ( $E_a$ )**. L'énergie cinétique des molécules réactives joue un rôle important dans une réaction car l'énergie nécessaire à la formation d'un produit est fournie par la collision d'une molécule réactive avec une autre molécule réactive. (Dans les réactions à un seul réactif, l'énergie d'activation peut être fournie par une collision de la molécule de réactif avec la paroi du récipient de réaction ou avec des molécules d'un contaminant inerte). Si l'énergie d'activation est beaucoup plus grande que l'énergie cinétique moyenne des molécules, la réaction se produira lentement: Seules quelques molécules se déplaçant rapidement auront suffisamment d'énergie pour réagir. Si l'énergie d'activation est beaucoup plus petite que l'énergie cinétique moyenne des molécules, la fraction de molécules possédant l'énergie cinétique nécessaire sera importante; la plupart des collisions entre molécules entraîneront une réaction, et la réaction se produira rapidement.

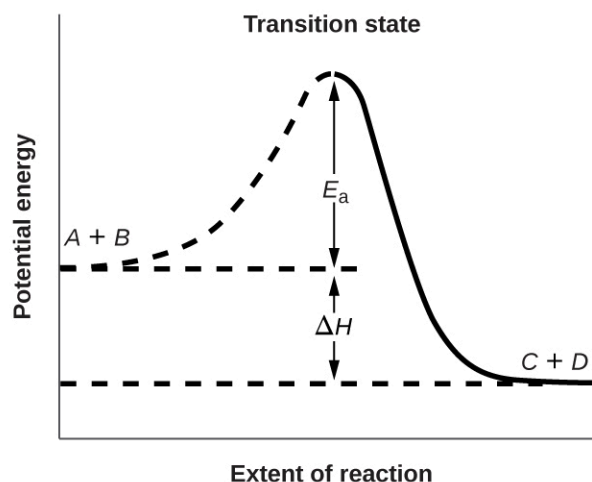
La Figure 7.5.3. montre les relations énergétiques pour la réaction générale d'une molécule de  $A$  avec une molécule de  $B$  pour former des molécules de  $C$  et  $D$ :



La figure montre que l'énergie de l'état de transition est supérieure à celle des réactifs  $A$  et  $B$  d'une quantité égale à  $E_a$ , l'énergie d'activation. Ainsi, la somme des énergies cinétiques de  $A$  et  $B$  doit être égale ou supérieure à  $E_a$  pour atteindre l'état de transition. Une fois l'état de transition atteint, et lorsque  $C$  et  $D$  commencent à se former, le système perd de l'énergie jusqu'à ce que son énergie totale soit inférieure à celle du mélange initial. Cette énergie perdue est transférée aux autres molécules, leur donnant suffisamment d'énergie pour atteindre l'état de transition. La réaction directe (celle entre les molécules  $A$  et  $B$ ) a donc tendance à se produire facilement une fois que la réaction a commencé. Dans la Figure 7.5.3,  $\Delta H$  représente la différence d'enthalpie entre les réactifs ( $A$  et  $B$ ) et les produits ( $C$  et  $D$ ). La somme de  $E_a$  et de  $\Delta H$  représente l'énergie d'activation de la réaction inverse:







**Figure 7.5.3.** Ce graphique montre les relations d'énergie potentielle pour la réaction  $A+B \rightarrow C+D$ . La partie en pointillés de la courbe représente l'énergie du système avec une molécule  $A$  et une molécule  $B$  présentes, et la ligne solide représente l'énergie du système avec une molécule  $C$  et une molécule  $D$  présentes. L'énergie d'activation pour la réaction directe est représentée par  $E_a$ . L'énergie d'activation de la réaction inverse est supérieure à celle de la réaction directe d'une quantité égale à  $\Delta H$ . Le pic de la courbe est représenté l'état de transition.

Nous pouvons utiliser **l'équation d'Arrhenius** pour relier l'énergie d'activation et la constante de vitesse,  $k$ , d'une réaction donnée:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

### Équation 7.5.1 Équation d'Arrhenius

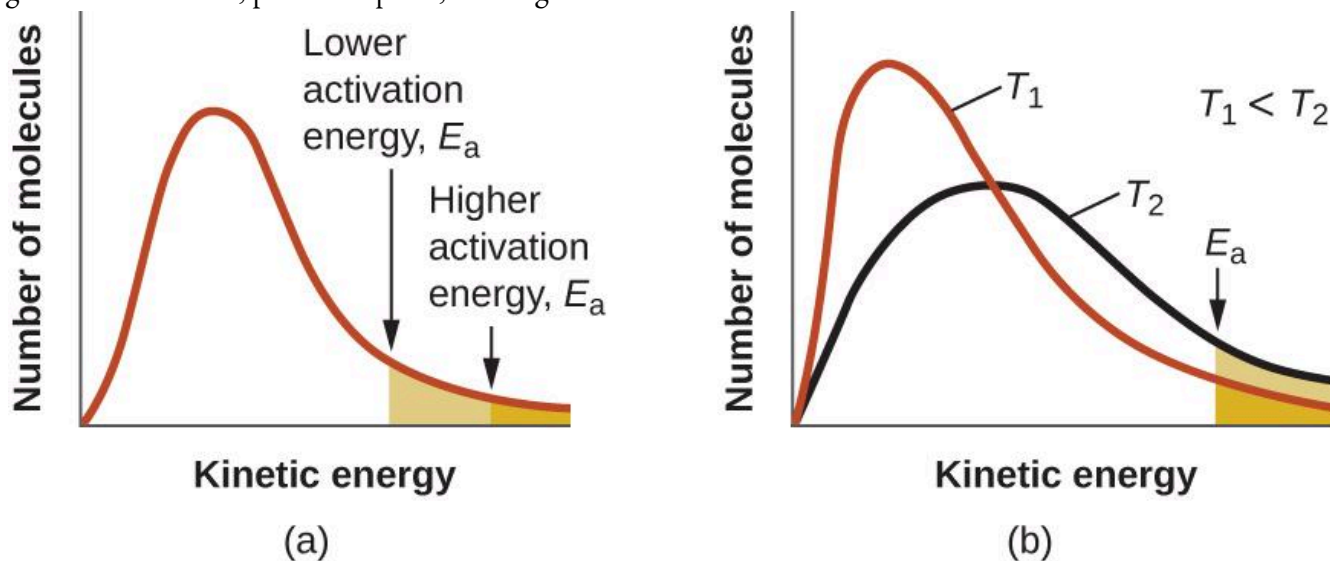
Dans cette équation,  $R$  est la constante des gaz idéaux, qui a une valeur de  $8,314 \text{ J/mol/K}$ ,  $T$  est la température sur l'échelle de Kelvin,  $E_a$  est l'énergie d'activation en joules par mole,  $e$  est la fonction exponentielle naturelle avec une valeur approximative de  $2,7183$ , et  $A$  est une constante appelée **facteur pré-exponentiel**, qui est liée à la fréquence des collisions et à l'orientation des molécules en réaction.

Les deux postulats de la théorie de la collision des vitesses de réaction sont pris en compte dans l'équation d'Arrhenius. Le facteur pré-exponentiel  $A$  est lié à la vitesse à laquelle se produisent les collisions ayant la bonne *orientation*. Le terme exponentiel,  $e^{-E_a/RT}$ , est lié à la fraction des collisions fournissant une *énergie* suffisante pour surmonter la barrière d'activation de la réaction.

À un extrême, le système ne contient pas assez d'énergie pour que les collisions permettent de surmonter la barrière d'activation. Dans ce cas, aucune réaction ne se produit. À l'autre extrême, le système contient tellement d'énergie que chaque collision avec la bonne orientation peut surmonter la barrière d'activation, ce qui entraîne la réaction. Dans ce cas, la réaction est presque instantanée.

L'équation d'Arrhenius décrit quantitativement une grande partie de ce que nous avons déjà discuté sur les vitesses de réaction. Pour deux réactions à la même température, la réaction ayant l'énergie d'activation la plus élevée a la constante de vitesse la plus faible et la vitesse la plus lente. La plus grande valeur de  $E_a$  entraîne une plus petite valeur de  $e^{-E_a/RT}$ , reflétant la plus petite fraction de molécules ayant suffisamment d'énergie pour réagir. Alternativement, la réaction avec la plus petite valeur de  $E_a$  a une plus grande fraction de molécules

avec assez d'énergie pour réagir. Cela se traduira par une valeur plus élevée de  $e^{-E_a/RT}$ , une constante de vitesse plus élevée et une vitesse plus rapide de la réaction. Une augmentation de la température a le même effet qu'une diminution de l'énergie d'activation. Une fraction plus importante de molécules possède l'énergie nécessaire pour réagir (Figure 7.5.4.), comme l'indique une augmentation de la valeur de  $e^{-E_a/RT}$ . La constante de vitesse est également directement proportionnelle au facteur pré-exponentiel,  $A$ . Ainsi, un changement des conditions ou des réactifs qui augmente le nombre de collisions avec une orientation favorable à la réaction entraîne une augmentation de  $A$  et, par conséquent, une augmentation de  $k$ .



**Figure 7.5.4.** (a) Lorsque l'énergie d'activation d'une réaction diminue, le nombre de molécules ayant au moins cette énergie augmente, comme le montrent les zones ombrées. (b) À une température plus élevée,  $T_2$ , davantage de molécules ont une énergie cinétique supérieure à  $E_a$ , comme le montre la zone ombrée en jaune.

Une approche pratique pour déterminer  $E_a$  pour une réaction implique la mesure de  $k$  à différentes températures et l'utilisation d'une version alternative de l'équation d'Arrhenius qui prend la forme d'une équation linéaire:

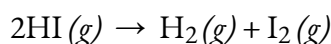
$$\ln k = (-E_a R)(1/T) + \ln A$$

$$y = mx + b$$

Ainsi, un graphique de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  donne une ligne droite avec la pente  $-E_a R$  à partir de laquelle on peut déterminer  $E_a$ . L'ordonnée à l'origine donne la valeur de  $\ln A$ .

### Exemple 7.5.1 – Détermination de $E_a$

La variation de la constante de vitesse avec la température pour la décomposition de HI ( $g$ ) to  $H_2(g)$  and  $I_2(g)$  est donnée ici. Quelle est l'énergie d'activation de cette réaction?



T (K)	k (L/mol/s)
555	$3,52 \times 10^{-7}$
575	$1,22 \times 10^{-6}$
645	$8,59 \times 10^{-5}$
700	$1,16 \times 10^{-3}$
781	$3,95 \times 10^{-2}$

### Solution

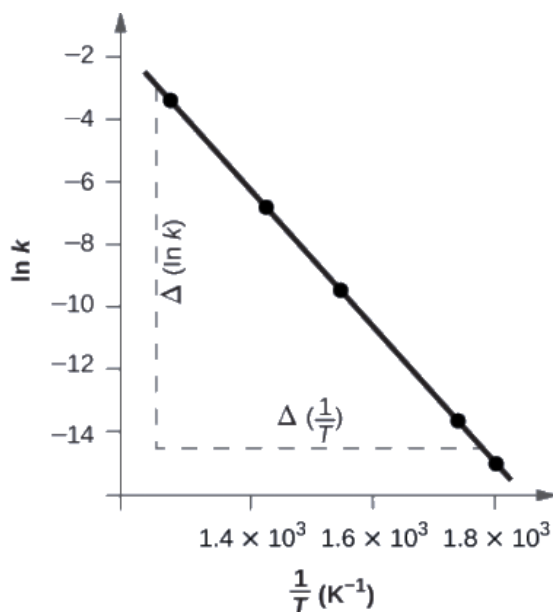
Les valeurs de  $1/T$  et  $\ln k$  sont:

$1/T$ ( $K^{-1}$ )	$\ln k$
$1,80 \times 10^{-3}$	-14,860
$1,74 \times 10^{-3}$	-13,617
$1,55 \times 10^{-3}$	-9,362
$1,43 \times 10^{-3}$	-6,759
$1,28 \times 10^{-3}$	-3,231

La Figure 7.5.5. est un graphique de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$

Pour déterminer la pente de la droite, nous avons besoin de deux valeurs de  $\ln k$ , qui sont déterminées à partir de la droite à deux valeurs de  $1/T$

(il est préférable d'en avoir une près de chaque extrémité de la ligne). Par exemple, la valeur de  $\ln k$  déterminée à partir de la droite lorsque  $1/T = 1,25 \times 10^{-3}$  est -2,593; la valeur lorsque  $1/T = 1,78 \times 10^{-3}$  est de -14,447.



**Figure 7.5.5.** Ce graphique montre la relation linéaire entre  $\ln k$  et  $1/T$  pour la réaction  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  selon l'équation d'Arrhenius.

La pente de cette droite est donnée par l'expression suivante:

$$\begin{aligned} \text{Pente} &= \Delta(\ln k) \Delta(1/T) = (-14.447) - (-2.593) (1.78 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}) = (-11.854) (0.53 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}) = 2.2 \times 10^4 \text{K} \\ &= -E_a R \end{aligned}$$

Ainsi:

$$\begin{aligned} E_a &= -\text{pente} \times R = -(2.2 \times 10^4 \text{K} \times 8.314 \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \\ E_a &= 1.8 \times 10^5 \text{J}^{-1} \text{mol} \end{aligned}$$

Dans de nombreuses situations, il est possible d'obtenir une estimation raisonnable de l'énergie d'activation sans passer par le processus complet de construction du diagramme d'Arrhenius. L'équation d'Arrhenius:

$$\ln k = (-E_a R)(1/T) + \ln A$$

peut être réarrangé comme indiqué pour donner:

$$\Delta(\ln k) \Delta(1/T) = -E_a R \ln k_1 k_2 = E_a R (1/T_2 - 1/T_1)$$

Cette équation peut être réarrangée pour donner un calcul en une étape permettant d'obtenir une estimation de l'énergie d'activation:

$$E_a = -R (\ln k_2 - \ln k_1) (1/T_2 - 1/T_1)$$

En utilisant les données expérimentales présentées ici, nous pouvons simplement sélectionner deux entrées de données. Pour cet exemple, nous sélectionnons la première entrée et la dernière entrée:

T (K)	k (L/mol/s)	1/T (K <sup>-1</sup> )	ln k
555	$3,52 \times 10^{-7}$	$1,80 \times 10^{-3}$	-14,860
781	$3,95 \times 10^{-2}$	$1,28 \times 10^{-3}$	-3,231

Après avoir calculé  $1/T$  et  $\ln k$ , nous pouvons les substituer dans l'équation:

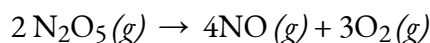
$$E_a = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (-3.231 - (-14.860)) \frac{1}{1.28 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} - \frac{1}{1.80 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}}$$

185,900 J/mol.

Cette méthode est très efficace, surtout lorsqu'un nombre limité de constantes de vitesse dépendant de la température est disponible pour la réaction d'intérêt.

### Vérifiez votre apprentissage 7.5.2 – Détermination de $E_a$

La constante de vitesse pour la vitesse de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  en  $\text{NO}$  et  $\text{O}_2$  en phase gazeuse est de 1,66 L/mol/s à 650 K et de 7,39 L/mol/s à 700 K:



En supposant que la cinétique de cette réaction est conforme à l'équation d'Arrhenius, calculez l'énergie d'activation pour cette décomposition.

#### Réponse

113 000 J/mol

## Questions

### ★ Questions

Les réactions chimiques se produisent lorsque les réactifs entrent en collision. Quels sont les deux facteurs qui peuvent empêcher une collision de produire une réaction chimique?

Qu'est-ce que l'énergie d'activation d'une réaction, et comment cette énergie est-elle liée au complexe activé de la réaction?

Lorsque chaque collision entre réactifs entraîne une réaction, qu'est-ce qui détermine la vitesse à laquelle la réaction se produit?

Décrire comment les méthodes graphiques peuvent être utilisées pour déterminer l'énergie d'activation d'une réaction à partir d'une série de données comprenant la vitesse de réaction à différentes températures.

Comment une augmentation de la température affecte-t-elle la vitesse de la réaction? Expliquez cet effet en termes de théorie de collision de la vitesse de réaction.

La vitesse d'une certaine réaction double pour chaque augmentation de 10 °C de la température.

Combien de fois la réaction se déroule-t-elle plus rapidement à 45 °C qu'à 25 °C?

Combien de fois la réaction se déroule-t-elle plus rapidement à 95 °C qu'à 25 °C?

### ★★ Questions

Un niveau élevé de l'enzyme phosphatase alcaline (ALP) dans le sérum est une indication d'une possible maladie du foie ou des os. La vitesse de sérum ALP est si faible qu'il est très difficile de le mesurer directement. Cependant, l'ALP catalyse un certain nombre de réactions, et sa concentration relative peut être déterminée en mesurant la vitesse de l'une de ces réactions dans des conditions contrôlées. L'une de ces réactions est la conversion du p-nitrophényl phosphate (PNPP) en ion p-nitrophénoxyde (PNP) et en ion phosphate. Le contrôle de la température pendant l'essai est très important; la vitesse de la réaction augmente de 1,47 fois si la température passe de 30 °C à 37 °C. Quelle est l'énergie d'activation (en kJ/mol) pour la conversion catalysée par l'ALP du PNPP en PNP et en phosphate?

L'iodure d'hydrogène, HI, se décompose en phase gazeuse pour produire de l'hydrogène, H<sub>2</sub>, et de l'iode, I<sub>2</sub>. La valeur de la constante de vitesse,  $k$ , pour cette réaction a été mesurée à plusieurs températures différentes et les données sont présentées ici. Quelle est la valeur de l'énergie d'activation (en kJ/mol) pour cette réaction?

Température (K)	$k$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
555	$6,23 \times 10^{-7}$
575	$2,42 \times 10^{-6}$
645	$1,44 \times 10^{-4}$
700	$2,01 \times 10^{-3}$

### Réponses

Les réactifs peuvent soit se déplacer trop lentement pour avoir suffisamment d'énergie cinétique pour dépasser l'énergie d'activation de la réaction, soit l'orientation des molécules au moment de leur collision peut empêcher la réaction de se produire.

L'énergie d'activation est la quantité minimale d'énergie nécessaire pour former le complexe activé

dans une réaction. Elle est généralement exprimée comme l'énergie nécessaire pour former une mole de complexe activé.

Ordre de la réaction et concentration

Après avoir trouvé  $k$  à plusieurs températures différentes, un graphique de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ , donne une ligne droite avec la pente  $-E_a/R$  à partir de laquelle  $E_a$  peut être déterminée.

Lorsque la température augmente, la vitesse moyenne globale des particules augmente également. Par conséquent, l'énergie cinétique augmente, ce qui permet aux particules d'entrer en collision plus fréquemment. Avec plus de collisions, la vitesse de la réaction augmente également.

(a) 4 fois plus rapide (b) 128 fois plus rapide

43,0 kJ/mol

177 kJ/mol

## 7.6 - THÉORIE DE L'ÉTAT DE TRANSITION

---

La théorie de l'état de transition (TET) offre une alternative plus précise à l'équation d'Arrhenius et à la théorie des collisions précédemment utilisées. La théorie de l'état de transition tente de fournir une meilleure compréhension de l'énergie d'activation,  $E_a$ , et des propriétés thermodynamiques impliquant l'état de transition. La théorie des collisions de la vitesse de réaction, bien qu'intuitive, ne dispose pas d'une méthode précise pour prédire le facteur de probabilité de la réaction. La théorie suppose que les réactifs sont des sphères dures plutôt que des molécules avec des structures spécifiques. En 1935, Henry Eyring a contribué à l'élaboration d'une nouvelle théorie appelée **théorie de l'état de transition** afin de fournir une alternative plus précise à l'équation d'Arrhenius et à la théorie de la collision précédemment utilisées. L'équation d'Eyring fait intervenir la fréquence de fréquences statistiques,  $\nu$ , qui est fondamentale pour la théorie.

Selon la TET, entre l'état où les molécules sont des réactifs et l'état où les molécules sont des produits, il y a l'état de transition. Dans l'état de transition, les réactifs sont combinés en une espèce appelée complexe activé. La théorie suggère qu'il y a trois facteurs principaux qui déterminent si une réaction va se produire:

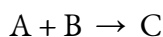
La concentration du complexe activé

La vitesse à laquelle le complexe activé se brise

La manière dont le complexe activé se brise: s'il se brise pour reformer les réactifs ou s'il se brise pour former un nouveau complexe, les produits.

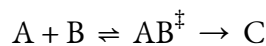
La théorie des collisions propose que tous les réactifs qui se combinent ne subissent pas une réaction. Toutefois, si les conditions de la théorie de la collision sont remplies et qu'une collision réussie se produit entre les molécules, la théorie de l'état de transition permet l'un des deux résultats suivants: un retour aux réactifs ou un réarrangement des liaisons pour former les produits.

Considérons une réaction bimoléculaire:



$$K = \frac{[C]}{[A][B]}$$

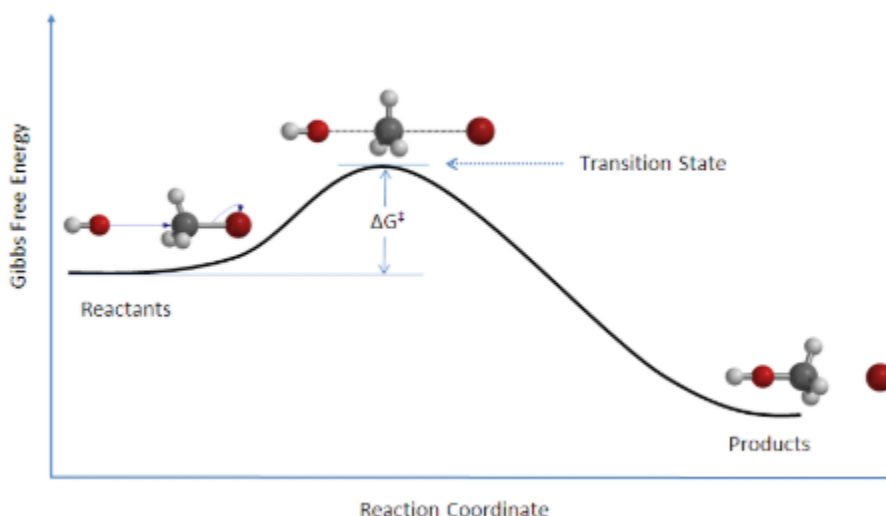
où  $K$  est la constante d'équilibre. Dans le modèle de l'état de transition, le complexe activé  $AB^\ddagger$  est formé:



$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}$$

Il existe une barrière énergétique, qui est l'énergie d'activation, dans la voie de la réaction. Une certaine quantité d'énergie est nécessaire pour que la réaction se produise. L'état de transition,  $AB^\ddagger$ , est formé à une énergie maximale. Ce complexe à haute énergie représente un intermédiaire instable. Une fois que la barrière énergétique est surmontée, la réaction peut se dérouler et la formation du produit a lieu.





**Figure 7.6.1. Diagramme des coordonnées** de réaction pour la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) entre le bromométhane et l'anion hydroxyde. Image utilisée avec la permission de Wikipedia.

La variation de l'énergie libre,  $\Delta G$ , est égale à la somme de l'enthalpie plus le produit de la température et de l'entropie du système et sera enseignée plus tard en chimie physique. De plus, une réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  dénote l'addition du nucléophile et le départ du groupe partant, ce qui sera abordé en chimie organique II.

La vitesse d'une réaction est égale au nombre de complexes activés qui se décomposent pour former des produits. Elle est donc la concentration du complexe à haute énergie multipliée par la fréquence à laquelle il franchit la barrière.

$$\text{vitesse} = v[\text{AB}]^\ddagger = v[\text{A}][\text{B}]K^\ddagger$$

La vitesse peut être réécrit:

$$\text{vitesse} = k[\text{A}][\text{B}]$$

En combinant les équations ci-dessus, on obtient:

$$\begin{aligned} k[\text{A}][\text{B}] &= v[\text{A}][\text{B}]K^\ddagger \\ k &= vK^\ddagger \end{aligned}$$

### Équation 7.6.1 Constante d'équilibre thermodynamique

où

$v$  est la fréquence de la vibration,

$k$  est la constante de vitesse et

$K^\ddagger$  est la constante d'équilibre thermodynamique.

La mécanique statistique (pas montrée) prévoit que la fréquence,  $v$ , est équivalente à l'énergie thermique,  $k_{\text{B}}T$ , divisée par la constante de Planck,  $h$ .

$$v = k_{\text{B}}T/h$$

où

$k_{\text{B}}$  est la constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23}$  J/K),

T est la température absolue en Kelvin (K) et

h est la constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  Js).

En substituant l'équation pour v dans l'équation pour k:

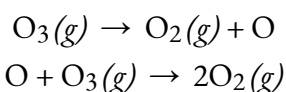
$$k = k_B T h K^\ddagger$$

L'équation pour k est souvent étiquetée avec un autre terme ( $M^{1-m}$ ) qui rend les unités égales avec M est la molarité et m est la **moléularité de la réaction**.

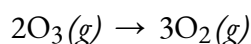
Il est important de noter ici que la constante d'équilibre  $K^\ddagger$  peut être calculée par des propriétés absolues, fondamentales, telles que la longueur de liaison, la masse atomique et la fréquence de vibration. Cela donne à la théorie de vitesse de transition le nom alternatif de **théorie de vitesse absolue**, car la constante de vitesse, k, peut être calculée à partir de propriétés fondamentales.

L'équation équilibrée d'une réaction chimique indique ce qui réagit et ce qui est produit, mais elle ne révèle rien sur la manière dont la réaction **mécanisme de réaction** se déroule réellement. Le **mécanisme de réaction (ou chemin de réaction) est le processus, ou chemin, par lequel une réaction se produit**.

Une réaction chimique se déroule généralement par étapes, même si cela n'est pas toujours évident pour un observateur. La décomposition de l'ozone, par exemple, semble suivre un mécanisme en deux étapes:



Nous appelons chaque étape d'un mécanisme de réaction une **réaction élémentaire**[/pb\_glossary]. Les réactions élémentaires se produisent exactement comme elles sont écrites et ne peuvent pas être décomposées en étapes plus simples. Les réactions élémentaires s'additionnent pour former la réaction globale, qui, pour la décomposition, est la suivante:



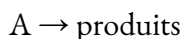
Remarquez que l'atome d'oxygène produit dans la première étape de ce mécanisme est consommé dans la deuxième étape et n'apparaît donc pas comme produit dans la réaction globale. Les espèces qui sont produites dans une étape et consommées dans une étape ultérieure sont appelées [pb\_glossary id="1936"]**intermédiaires**.

Bien que l'équation de réaction globale pour la décomposition de l'ozone indique que deux molécules d'ozone réagissent pour donner trois molécules d'oxygène, le mécanisme de la réaction n'implique pas la collision et la réaction de deux molécules d'ozone. Il s'agit plutôt d'une molécule d'ozone qui se décompose en une molécule d'oxygène et un atome d'oxygène intermédiaire; l'atome d'oxygène réagit ensuite avec une deuxième molécule d'ozone pour donner deux molécules d'oxygène. Ces deux réactions élémentaires se produisent exactement comme elles sont représentées dans le mécanisme de réaction.

## 7.7 - MÉCANISMES DE RÉACTION

### Réactions élémentaires unimoléculaires

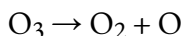
La **molécularité** d'une réaction élémentaire est le nombre d'espèces réactives (atomes, molécules ou ions). Par exemple, une **réaction unimoléculaire** implique le réarrangement d'une *seule* espèce réactive pour produire une ou plusieurs molécules de produit:



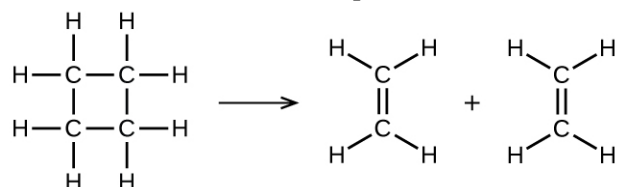
L'équation de vitesse pour une réaction unimoléculaire est:

$$\text{vitesse} = k[A]$$

Une réaction unimoléculaire peut être l'une des nombreuses réactions élémentaires d'un mécanisme complexe. Par exemple, la réaction:

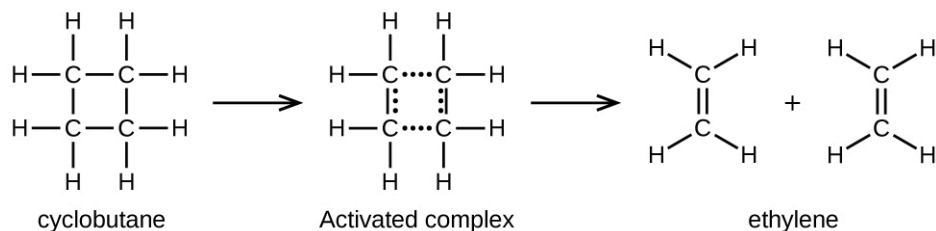


illustre une réaction élémentaire unimoléculaire qui se produit dans le cadre d'un mécanisme réactionnel à deux étapes. Cependant, certaines réactions unimoléculaires peuvent n'avoir qu'une seule réaction dans le mécanisme réactionnel. (En d'autres termes, une réaction élémentaire peut également être une réaction globale dans certains cas). Par exemple, la décomposition en phase gazeuse du cyclobutane,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , en éthylène,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , se produit par un mécanisme unimoléculaire à une seule étape:



Pour que ces réactions unimoléculaires se produisent, il suffit que des parties de molécules réactives uniques soient séparées en produits.

Les liaisons chimiques ne se brisent pas simplement au cours des réactions chimiques. De l'énergie est nécessaire pour rompre les liaisons chimiques. L'énergie d'activation pour la décomposition du  $\text{C}_4\text{H}_8$ , par exemple, est de 261 kJ par mole. Cela signifie qu'il faut 261 kilojoules pour déformer une mole de ces molécules en complexes activés qui se décomposent en produits:



Dans un échantillon de  $\text{C}_4\text{H}_8$ , quelques-unes des molécules de  $\text{C}_4\text{H}_8$  qui se déplacent rapidement entrent en collision avec d'autres molécules qui se déplacent rapidement et prennent de l'énergie

supplémentaire. Lorsque les molécules de  $C_4H_8$  gagnent suffisamment d'énergie, elles peuvent se transformer en un complexe activé, et la formation de molécules d'éthylène peut se produire. En effet, une collision particulièrement énergétique fait tomber une molécule de  $C_4H_8$  dans la géométrie du complexe activé. Cependant, seule une petite fraction des molécules de gaz se déplacent à des vitesses suffisamment élevées avec des énergies cinétiques suffisamment grandes pour accomplir cela. Par conséquent, à tout moment, seules quelques molécules reçoivent suffisamment d'énergie des collisions pour réagir.

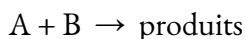
La vitesse de décomposition du  $C_4H_8$  est directement proportionnelle à sa concentration. Si l'on double la concentration de  $C_4H_8$  dans un échantillon, on obtient deux fois plus de molécules par litre. Bien que la fraction de molécules ayant suffisamment d'énergie pour réagir reste la même, le nombre total de ces molécules est deux fois plus important. Par conséquent, il y a deux fois plus de  $C_4H_8$  par litre, et la vitesse de réaction est deux fois plus rapide:

$$\text{vitesse} = -\Delta[C_4H_8]/\Delta t = k[C_4H_8]$$

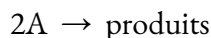
Une relation similaire s'applique à toute réaction élémentaire unimoléculaire; la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration du réactif, et la réaction présente un comportement du premier ordre. La constante de proportionnalité est la constante de vitesse de la réaction unimoléculaire particulière.

### Réactions élémentaires bimoléculaires

La collision et la combinaison de deux molécules ou atomes pour former un complexe activé dans une réaction élémentaire est appelée [pb\_glossary id="1939"]**réaction bimoléculaire**[/pb\_glossary]. Il existe deux types de réactions élémentaires bimoléculaires:



et



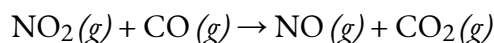
Pour le premier type, dans lequel les deux molécules réactives sont différentes, la loi de vitesse est du premier ordre en  $A$  et du premier ordre en  $B$ :

$$\text{vitesse} = k[A][B]$$

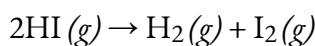
Pour le second type, dans lequel deux molécules identiques entrent en collision et réagissent, la loi de vitesse est du second ordre en  $A$ :

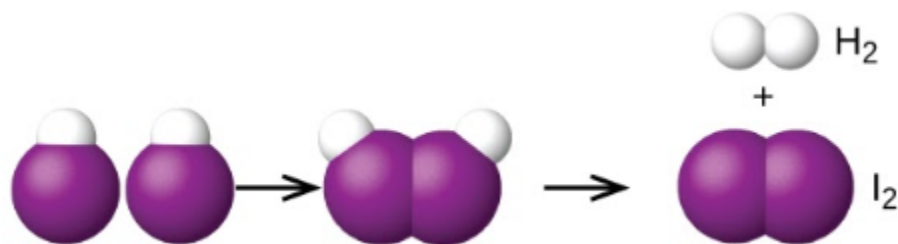
$$\text{vitesse} = k[A][A] = k[A]^2$$

Certaines réactions chimiques ont des mécanismes qui consistent en une seule réaction élémentaire bimoléculaire. Un exemple est la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone:



Une autre est la décomposition de deux molécules d'iodure d'hydrogène pour produire de l'hydrogène,  $H_2$ , et de l'iode,  $I_2$  Figure 7.7.1.:

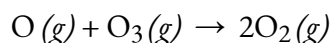




Deux molécules HI – État de transition – Les molécules d’iodure d’hydrogène se décomposent pour produire de l’hydrogène H<sub>2</sub> et l’iode I<sub>2</sub>

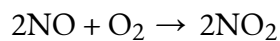
**Figure 7.7.1.** Mécanisme probable de la dissociation de deux molécules de HI pour produire une molécule de H<sub>2</sub> et une molécule de I<sub>2</sub>.

Les réactions élémentaires bimoléculaires peuvent également intervenir en tant qu’étapes dans un mécanisme réactionnel à plusieurs étapes. La réaction de l’oxygène atomique avec l’ozone en est un exemple:



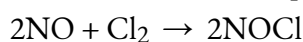
### Réactions élémentaires termoléculaires

Une **réaction termoléculaire** élémentaire implique la collision simultanée de trois atomes, molécules ou ions. Les réactions élémentaires termoléculaires sont peu fréquentes car la probabilité que trois particules entrent en collision simultanément est inférieure à un millième de la probabilité que deux particules entrent en collision. Il existe cependant quelques réactions élémentaires termoléculaires établies. La réaction de l’oxyde nitrique avec l’oxygène semble impliquer des étapes termoléculaires:



$$\text{vitesse} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

De même, la réaction de l’oxyde nitrique avec le chlore semble impliquer des étapes termoléculaires:



$$\text{vitesse} = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

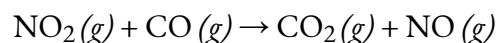
### Relier les mécanismes de réaction aux lois de vitesse

Il arrive souvent qu’une étape d’un mécanisme de réaction à plusieurs étapes soit nettement plus lente que les autres. Comme une réaction ne peut pas se dérouler plus rapidement que son étape la plus lente, cette étape limite la vitesse à laquelle la réaction globale se produit. L’étape la plus lente est donc appelée **étape limitant** (ou **étape déterminant la vitesse**) de la réaction Figure 7.7.2.



**Figure 7.7.2.** Une cage à bétail est un exemple non chimique d'une étape déterminant la vitesse. Le bétail ne peut être déplacé d'un enclos à un autre qu'aussi rapidement qu'un animal peut passer par la chute. (crédit: Loren Kerns)

Comme décrit précédemment, les lois de vitesse peuvent être dérivées directement des équations chimiques pour les réactions élémentaires. Ce n'est cependant pas le cas pour les réactions chimiques ordinaires. Les équations équilibrées que l'on rencontre le plus souvent représentent le changement global d'un certain système chimique, et très souvent, il s'agit du résultat de certains mécanismes de réaction à plusieurs étapes. Dans tous les cas, nous devons déterminer la loi de vitesse globale à partir de données expérimentales et déduire le mécanisme de la loi de vitesse (et parfois d'autres données). La réaction de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{CO}$  fournit un exemple illustratif:



Pour les températures supérieures à  $225\text{ }^\circ\text{C}$ , la loi de vitesse a été trouvée comme étant:

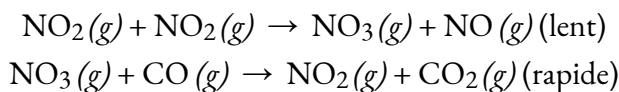
$$\text{vitesse} = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$$

La réaction est du premier ordre en ce qui concerne le  $\text{NO}_2$  et du premier ordre en ce qui concerne le  $\text{CO}$ . Ceci est cohérent avec un mécanisme bimoléculaire à une seule étape et il est *possible* que ce soit le mécanisme de cette réaction à haute température.

À des températures inférieures à  $225\text{ }^\circ\text{C}$ , la réaction est décrite par une loi de vitesse qui est du second ordre par rapport au  $\text{NO}_2$ :

$$\text{vitesse} = k[\text{NO}_2]^2$$

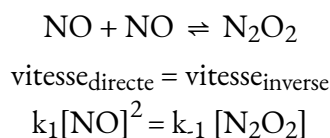
Ceci est cohérent avec un mécanisme qui implique les deux réactions élémentaires suivantes, dont la première est plus lente et constitue donc l'étape déterminant la vitesse:



L'étape déterminant la vitesse donne une loi de vitesse montrant une dépendance du second ordre par rapport à la concentration de  $\text{NO}_2$ , et la somme des deux équations donne la réaction globale nette.

En général, lorsque l'étape déterminant la vitesse (plus lente) est la première étape d'un mécanisme, la loi de vitesse de la réaction globale est la même que la loi de vitesse de cette étape. Cependant, lorsque l'étape déterminant la vitesse est précédée d'une étape impliquant une réaction d'équilibre, la loi de vitesse de la réaction globale peut être plus difficile à dériver. Afin de résoudre ce type d'équation de vitesse, la méthode utilisée est appelée *pré-équilibre*.

Une réaction élémentaire est à l'équilibre lorsqu'elle se déroule à vitesse égale dans le sens direct et dans le sens inverse. Considérons la dimérisation de  $\text{NO}$  en  $\text{N}_2\text{O}_2$ , avec  $k_1$  utilisé pour représenter la constante de vitesse de la réaction directe et  $k_{-1}$  utilisé pour représenter la constante de vitesse de la réaction inverse:



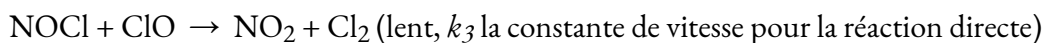
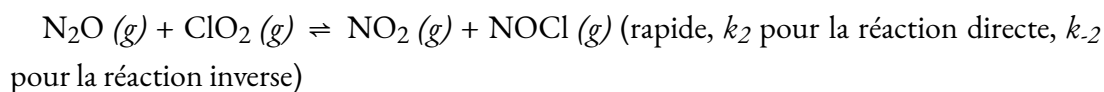
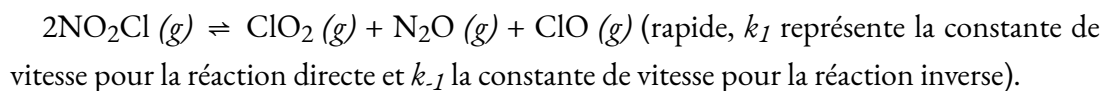
Si le  $\text{N}_2\text{O}_2$  était un intermédiaire dans un mécanisme, cette expression pourrait être réarrangée pour représenter la concentration de  $\text{N}_2\text{O}_2$  dans l'expression de la loi de vitesse globale en utilisant une manipulation algébrique:

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

Cependant, une fois encore, les intermédiaires ne peuvent pas être classés comme faisant partie de l'expression de la loi de vitesse globale, bien qu'ils puissent être inclus dans une réaction élémentaire individuelle d'un mécanisme. L'exemple suivant illustre comment dériver des lois de vitesse globale à partir de mécanismes impliquant des étapes d'équilibre précédant l'étape déterminant la vitesse.

### **Exemple 7.7.2 (en utilisant le pré-équilibre) – Détermination de l'expression de la loi de vitesse globale pour un mécanisme de réaction à plusieurs étapes**

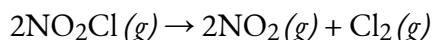
Le chlorure de nitrile ( $\text{NO}_2\text{Cl}$ ) se décompose en dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) et en chlore gazeux ( $\text{Cl}_2$ ) selon le mécanisme suivant:



Déterminez la réaction globale, écrivez l'expression de la loi de vitesse pour chaque réaction élémentaire, identifiez tout intermédiaire et déterminez l'expression de la loi de vitesse globale.

**Solution**

Pour la réaction globale, il suffit d'additionner les trois étapes, d'annuler les intermédiaires et de combiner les formules similaires:



Ensuite, écrivez l'expression de la loi de vitesse pour chaque réaction élémentaire. Rappelez-vous que pour les réactions élémentaires qui font partie d'un mécanisme, l'expression de la loi de vitesse peut être dérivée directement de la stœchiométrie:

$$k_1[\text{NO}_2\text{Cl}]_2 = k_{-1} [\text{ClO}_2][\text{N}_2\text{O}][\text{ClO}]$$

$$k_2[\text{N}_2\text{O}][\text{ClO}_2] = k_{-2}[\text{NO}_2][\text{NOCl}]$$

$$\text{Vitesse} = k_3 [\text{NOCl}][\text{ClO}]$$

La troisième étape, qui est l'étape lente, est l'étape déterminant la vitesse. Par conséquent, l'expression de la loi de vitesse globale pourrait s'écrire  $\text{Vitesse} = k_3 [\text{NOCl}][\text{ClO}]$ . Cependant, le NOCl et le ClO sont tous deux des intermédiaires. Des expressions algébriques doivent être utilisées pour représenter [NOCl] et [ClO] de manière à ce qu'aucun intermédiaire ne subsiste dans l'expression de la loi de vitesse globale.

En utilisant la réaction élémentaire 1,

$$[\text{ClO}] = k_1[\text{NO}_2\text{Cl}]^2 / k_{-1}[\text{ClO}_2][\text{N}_2\text{O}]$$

Utilisation de la réaction élémentaire 2,

$$[\text{NOCl}] = k_2[\text{N}_2\text{O}][\text{ClO}_2] / k_{-2}[\text{NO}_2]$$

Substituez maintenant ces expressions algébriques dans l'expression de la loi de vitesse global et simplifiez:

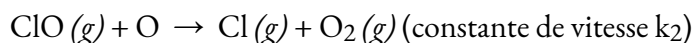
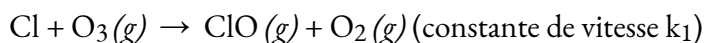
$$\text{vitesse} = k_3 (k_2[\text{N}_2\text{O}][\text{ClO}_2] / k_{-2}[\text{NO}_2]) (k_1[\text{NO}_2\text{Cl}]^2 / k_{-1}[\text{ClO}_2][\text{N}_2\text{O}])$$

$$\text{vitesse} = k_1 k_2 k_3 [\text{NO}_2\text{Cl}]^2 / k_{-1} k_{-2} [\text{NO}_2]$$

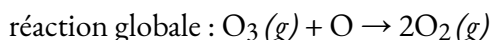
Remarquez que cette loi de vitesse présente une dépendance *inverse* de la concentration de l'un des produits, ce qui est cohérent avec la présence d'une étape d'équilibre dans le mécanisme de réaction.

**Vérifiez votre apprentissage 7.7.1 (en utilisant l'approximation de l'état stationnaire) – Détermination de l'expression de la loi de vitesse globale pour un mécanisme de réaction à plusieurs étapes**

Le chlore atomique dans l'atmosphère réagit avec l'ozone dans la paire de réactions élémentaires suivante:



Déterminez la réaction globale, écrivez l'expression de la loi de vitesse pour chaque réaction élémentaire, identifiez tout intermédiaire et déterminez l'expression de la loi de vitesse globale.

**Réponse**



$$\text{vitesse}_1 = k_1[\text{O}_3][\text{Cl}]; \text{vitesse}_2 = k_2[\text{ClO}][\text{O}]$$

intermédiaire: ClO (*g*)

$$\text{vitesse globale} = k_2k_1[\text{O}_3][\text{Cl}][\text{O}]$$

## Questions

### ★★ Questions

Dans un mécanisme alternatif pour la réaction de NO<sub>2</sub> avec CO, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apparaît comme un intermédiaire. Écrivez la loi de vitesse pour chaque réaction élémentaire. Ce mécanisme est-il cohérent avec la loi de vitesse déterminée expérimentalement (vitesse =  $k[\text{NO}_2]_2$ ) ?

étape 1 $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$
étape 2 $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$
somme $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

Le monochlorure d'iode (ICl) réagit avec H<sub>2</sub> comme suit.  $2\text{ICl} (l) + \text{H}_2 (g) \rightarrow 2\text{HCl} (g) + \text{I}_2 (s)$ . La loi de vitesse déterminée expérimentalement est vitesse =  $k[\text{ICl}][\text{H}_2]$ . Écrivez un mécanisme en deux étapes pour cette réaction en utilisant uniquement des réactions élémentaires bimoléculaires et montrez qu'il est cohérent avec la loi de vitesse expérimentale. (Indice: HI est un intermédiaire).

Supposez que la réaction entre NO et H<sub>2</sub> se produit par un processus en trois étapes. Écrivez la loi de vitesse pour chaque réaction élémentaire, écrivez l'équation chimique équilibrée pour la réaction globale, et identifiez l'étape déterminant la vitesse. La loi de vitesse pour l'étape déterminant la vitesse est-elle cohérente avec la loi de vitesse dérivée expérimentalement pour la réaction globale: vitesse =  $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ ?

## Réponses

La loi de vitesse pour l'étape 1 est: vitesse =  $k_1[\text{NO}_2]_2$ ; pour l'étape 2, c'est: vitesse =  $k_2[\text{N}_2\text{O}_4][\text{CO}]$ . Si l'étape 1 est lente (et donc l'étape déterminant la vitesse), alors la loi de vitesse globale de la réaction sera la même: vitesse =  $k_1[\text{NO}_2]_2$ . C'est la même que la loi de vitesse déterminée expérimentalement. Par conséquent, ce mécanisme, avec N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comme intermédiaire, et celui décrit précédemment, avec NO<sub>3</sub> comme intermédiaire, sont cinétiquement indiscernables. Dans ce cas, d'autres expériences sont nécessaires pour les distinguer. Par exemple, le chercheur pourrait essayer de détecter directement les intermédiaires proposés, NO<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

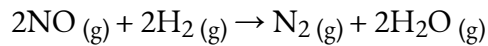
Ce mécanisme est compatible avec la loi de vitesse expérimentale si la première étape est l'étape déterminant la vitesse.

étape 1 $\text{ICI} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HI}$ vitesse = $k_1[\text{ICI}][\text{H}_2]$ (lent)
étape 2 $\text{HI} + \text{ICI} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}_2$ vitesse = $k_1[\text{HI}][\text{ICI}]$ (rapide)
somme $2\text{ICI} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{I}_2$

Étape déterminant la vitesse de formation = #2. Oui, car la vitesse de formation de  $[\text{N}_2\text{O}_2] = k_1[\text{NO}]^2$ .  
 En substituant  $k_1[\text{NO}]^2$  à  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  dans la loi de vitesse de l'étape 2, on obtient la loi de vitesse dérivée expérimentalement pour la réaction chimique globale, où  $k = k_1k_2$ .

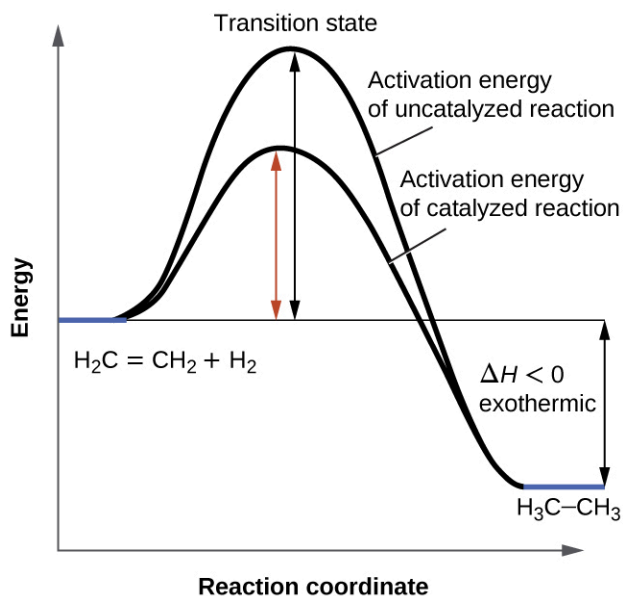
- Étape 1 : *vitesse* =  $k_1[\text{NO}]^2$
- Étape 2 : *vitesse* =  $k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$
- Étape 3 : *vitesse* =  $k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$

La réaction globale est alors



## 7.8 - CATALYSE

Il a été présenté dans une section précédente que la vitesse de nombreuses réactions peut être accélérée par des catalyseurs. Un catalyseur accélère la vitesse d'une réaction en réduisant l'énergie d'activation; en outre, le catalyseur est régénéré au cours du processus. Plusieurs réactions qui sont thermodynamiquement favorables en l'absence de catalyseur ne se produisent à une vitesse raisonnable qu'en présence d'un catalyseur. L'une de ces réactions est l'hydrogénation catalytique, le processus par lequel l'hydrogène est ajouté à travers une liaison C=C d'un alcène pour donner le produit alcane saturé. La Figure 7.8.1 présente une comparaison des diagrammes de coordonnées de réaction (également appelés diagrammes énergétiques) pour l'hydrogénation catalytique et non catalytique des alcènes.



**Figure 7.8.1.** Ce graphique compare les coordonnées de réaction pour l'hydrogénation des alcènes catalysée et non catalysée.

Les **diagrammes de coordonnées de réaction** (également appelés **profils de réaction**) montrent comment une réaction progresse des réactifs aux produits en termes d'énergie. Ces diagrammes sont constitués des éléments suivants:

Coordonnée de réaction sur l'axe des *X*: la progression d'une réaction des réactifs (à gauche) vers les produits (à droite) pour la réaction directe, et vice-versa pour la réaction inverse.

Énergie sur l'axe des *Y*: quantité d'énergie potentielle présente au cours de la réaction; plus l'énergie potentielle est faible, plus l'espèce est stable.

Réactifs: indiqués par la ligne plate à l'extrême gauche.

Produits: indiqués comme la ligne plate à l'extrême droite

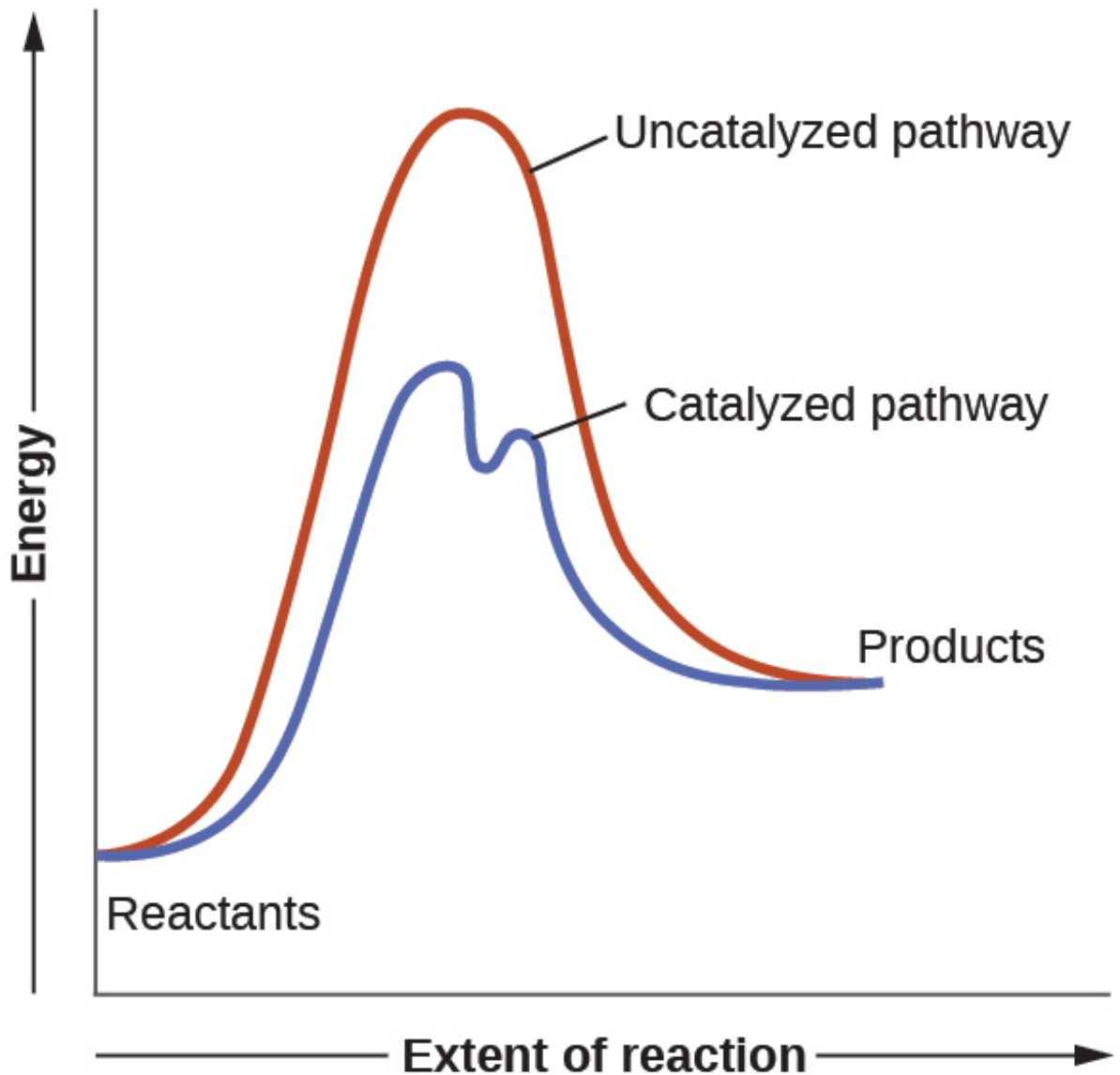
État de transition (complexe activé): représente le complexe trouvé au sommet de la courbe. Il s'agit

d'une configuration particulière des réactifs au moment de la ou des collisions de réaction qui donne une "structure" d'énergie potentielle maximale et donc de plus grande instabilité. Notez que l'état de transition n'est pas une structure ou un intermédiaire défini.

Énergie d'activation: représentée par la différence et l'augmentation de l'énergie potentielle entre 1) les réactifs, les produits ou un intermédiaire, et 2) l'état de transition (réaction directe) ou entre les produits et l'état de transition (réaction inverse). Elle représente la barrière énergétique qui doit être franchie pour atteindre l'état de transition. Le système doit gagner de l'énergie et devenir de plus en plus instable pour adopter le complexe activé; une fois celui-ci atteint, un apport d'énergie n'est plus nécessaire, et le système diminue en énergie et devient plus stable au fur et à mesure de la réaction.

Intermédiaire (pas représenté sur la Figure 7.8.1 mais illustré dans la voie catalysée de la Figure 7.8.2): représente la structure que l'on trouve au creux d'une courbe. C'est une espèce qui existe temporairement en tant que produit pour une étape de la réaction et en tant que réactif pour l'étape suivante. Elle possède une structure chimique bien définie et est donc plus stable qu'un état de transition, mais elle ne persiste que momentanément et est donc moins stable et plus énergétique que les réactifs et les produits.

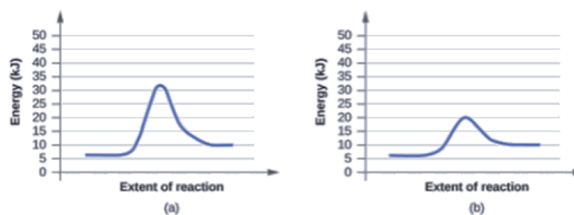
Les catalyseurs fonctionnent en fournissant un mécanisme de réaction alternatif qui présente une énergie d'activation inférieure à celle que l'on trouverait en l'absence du catalyseur. Dans certains cas, le mécanisme catalysé peut inclure des étapes supplémentaires, comme le montrent les diagrammes de réaction illustrés à la Figure 7.8.2. Cette énergie d'activation plus faible entraîne une augmentation de la vitesse, comme le décrit l'équation d'Arrhenius. Notez qu'un catalyseur diminue l'énergie d'activation pour les réactions avant et arrière et *accélère* donc les *réactions directes et inverses*. Par conséquent, la présence d'un catalyseur permet à un système d'atteindre l'équilibre plus rapidement, mais elle n'a aucun effet sur la position de l'équilibre telle qu'elle est reflétée par la valeur de sa constante d'équilibre (voir le sujet précédent sur l'équilibre chimique).



**Figure 7.8.2.** Ce diagramme d'énergie potentielle montre l'effet d'un catalyseur sur l'énergie d'activation. Le catalyseur fournit un chemin de réaction différent avec une énergie d'activation plus faible. Comme indiqué, la voie catalysée implique un mécanisme à deux étapes (notez la présence de deux états de transition) et une espèce intermédiaire (représentée par la vallée entre les deux états de transition).

**Exemple 7.8.1 – Utilisation des diagrammes de réaction pour comparer les réactions catalysées**

Les deux diagrammes de réaction ici représentent la même réaction: un sans catalyseur et un avec catalyseur. Identifiez le diagramme qui suggère la présence d'un catalyseur, et déterminez l'énergie d'activation de la réaction catalysée:



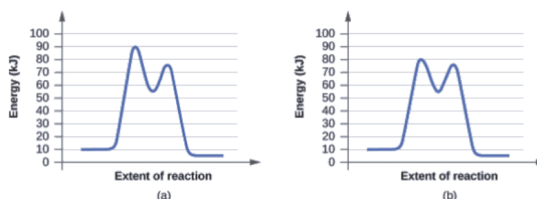
### Solution

Un catalyseur n'affecte pas l'énergie du réactif ou du produit, donc ces aspects des diagrammes peuvent être ignorés; ils sont, comme on peut s'y attendre, identiques à cet égard. Il existe cependant une différence notable au niveau de l'état de transition, dont l'énergie est nettement plus faible dans le diagramme (b) que dans le diagramme (a). Cela indique l'utilisation d'un catalyseur dans le diagramme (b). L'énergie d'activation est la différence entre l'énergie des réactifs de départ et l'état de transition – un maximum sur le diagramme des coordonnées de réaction. Les réactifs sont à 6 kJ et l'état de transition est à 20 kJ, l'énergie d'activation peut donc être calculée comme suit:

$$E_a = 20 \text{ kJ} - 6 \text{ kJ} = 14 \text{ kJ}$$

### Vérifiez votre apprentissage 7.8.1

Déterminez lequel des deux diagrammes ici (tous deux pour la même réaction) implique un catalyseur, et identifiez l'énergie d'activation pour la réaction catalysée:



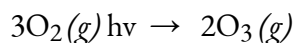
### Réponse

Le schéma (b) représente une réaction catalysée avec une énergie d'activation d'environ 70 kJ.

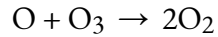
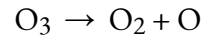
### Catalyseurs homogènes

Un **catalyseur homogène** est présent dans la même phase que les réactifs. Il interagit avec un réactif pour former une substance intermédiaire, qui se décompose ensuite ou réagit avec un autre réactif en une ou plusieurs étapes pour régénérer le catalyseur d'origine et former le produit.

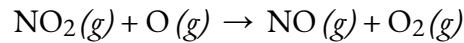
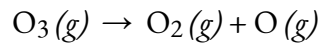
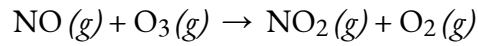
Pour illustrer la catalyse homogène, prenons l'exemple de la couche d'ozone de la Terre. L'ozone dans la haute atmosphère, qui protège la terre du rayonnement ultraviolet, se forme lorsque les molécules d'oxygène absorbent la lumière ultraviolette et subissent la réaction:



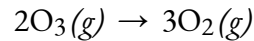
L'ozone est une molécule relativement instable qui se décompose pour donner de l'oxygène diatomique par l'inverse de cette équation. Cette réaction de décomposition est compatible avec le mécanisme suivant:



La présence d'oxyde nitrique, NO, influence la vitesse de décomposition de l'ozone. L'oxyde nitrique agit comme un catalyseur selon le mécanisme suivant:



Le changement chimique global pour le mécanisme catalysé est le même que:



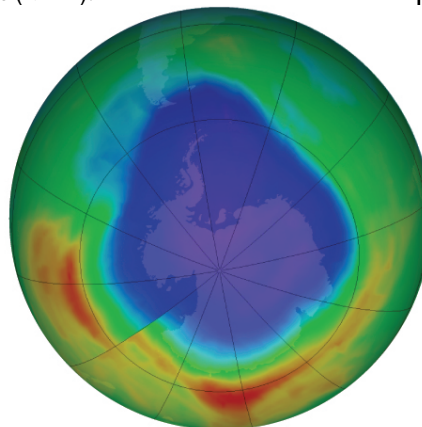
L'oxyde nitrique réagit et est régénéré dans ces réactions. Il n'est pas consommé de façon permanente; il agit donc comme un catalyseur. La vitesse de décomposition de l'ozone est plus élevée en présence d'oxyde nitrique en raison de l'activité catalytique du NO. Certains composés contenant du chlore catalysent également la décomposition de l'ozone.

### Mario J. Molina

Le prix Nobel de chimie 1995 a été partagé entre Paul J. Crutzen, Mario J. Molina (Figure 7.8.3.) et F. Sherwood Rowland “pour leurs travaux dans le domaine de la chimie de l’atmosphère, notamment en ce qui concerne la formation et la décomposition de l’ozone. “1Molina, citoyen mexicain, a réalisé la majorité de ses travaux à l’Institut de Technologie de Massachusetts (MIT).



(a)



(b)

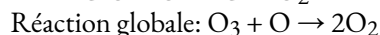
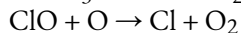
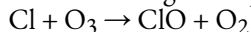
**Figure 7.8.3.** (a) Le chimiste mexicain Mario Molina (1943 -) a partagé le prix Nobel de chimie en 1995 pour ses recherches sur (b) le trou d’ozone en Antarctique. (crédit a: courtoisie de Mario Molina; crédit b: modification du travail par la NASA)

En 1974, Molina et Rowland ont publié un article dans la revue *Nature* (l’une des principales publications scientifiques évaluées par des pairs) détaillant la menace que représentent les gaz chlorofluorocarbonés pour la stabilité de la couche d’ozone dans la haute atmosphère terrestre. La couche d’ozone protège la terre du rayonnement solaire en absorbant les rayons ultraviolets. Lorsque des réactions chimiques réduisent la quantité d’ozone dans la haute atmosphère, un “trou” mesurable se forme au-dessus de l’Antarctique et une augmentation de la quantité de rayonnement ultraviolet solaire – fortement liée à la prévalence des cancers de la peau – atteint la surface de la terre. Les travaux de Molina et Rowland ont joué un rôle déterminant dans l’adoption du protocole de Montréal, un traité international signé en 1987 qui a permis de commencer à éliminer progressivement la production de produits chimiques liés à la destruction de l’ozone.

Molina et Rowland ont démontré que les atomes de chlore provenant de produits chimiques d’origine humaine peuvent catalyser la destruction de l’ozone selon un processus similaire à celui par lequel le NO accélère l’appauvrissement de l’ozone. Les atomes de chlore sont générés lorsque les chlorocarbones ou les chlorofluorocarbones – autrefois largement utilisés comme réfrigérants et propulseurs – sont décomposés photochimiquement par la lumière ultraviolette ou réagissent avec les radicaux hydroxyles. Un exemple de mécanisme est présenté ici en utilisant le chlorure de méthyle:



Les radicaux de chlore décomposent l’ozone et sont régénérés par le cycle catalytique suivant:



Un seul chlore monatomique peut décomposer des milliers de molécules d’ozone. Heureusement, la majorité du chlore atmosphérique existe sous les formes catalytiquement inactives  $\text{Cl}_2$  et  $\text{ClONO}_2$ .

Depuis qu’il a reçu sa part du prix Nobel, M. Molina a poursuivi ses travaux en chimie atmosphérique au MIT.

<sup>1</sup> Le prix Nobel de chimie 1995. (s.d.). Récupéré sur <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/summary/>





laquelle une réaction peut se produire. Les réactions en phase gazeuse et liquide catalysées par les catalyseurs hétérogènes se produisent à la surface du catalyseur plutôt que dans la phase gazeuse ou liquide.

La catalyse hétérogène comporte au moins quatre étapes:

Adsorption du réactif sur la surface du catalyseur

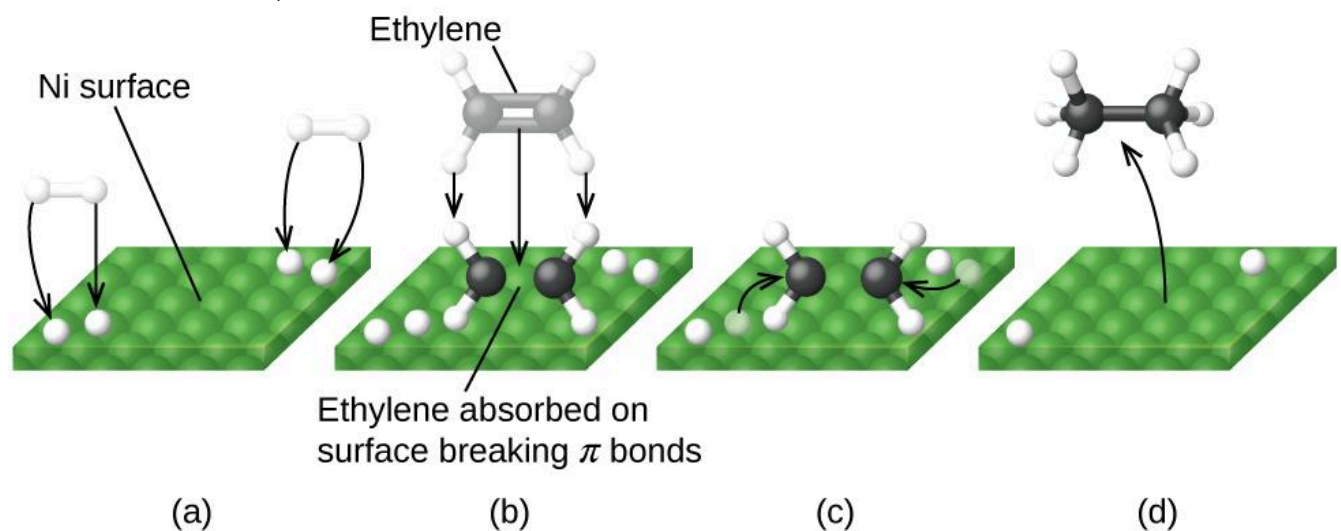
Activation du réactif adsorbé

Réaction du réactif adsorbé

Diffusion du produit de la surface vers la phase gazeuse ou liquide (désorption).

L'une quelconque de ces étapes peut être lente et peut donc servir d'étape déterminant la vitesse. En général, cependant, en présence du catalyseur, la vitesse globale de la réaction est plus rapide qu'elle ne le serait si les réactifs étaient en phase gazeuse ou liquide.

La Figure 7.8.6. illustre les étapes qui, selon les chimistes, se produisent dans la réaction des composés contenant une double liaison carbone-carbone avec l'hydrogène sur un catalyseur au nickel. Le nickel est le catalyseur utilisé dans l'hydrogénation des graisses et huiles polyinsaturées (qui contiennent plusieurs doubles liaisons carbone-carbone) pour produire des graisses et huiles saturées (qui ne contiennent que des simples liaisons carbone-carbone).

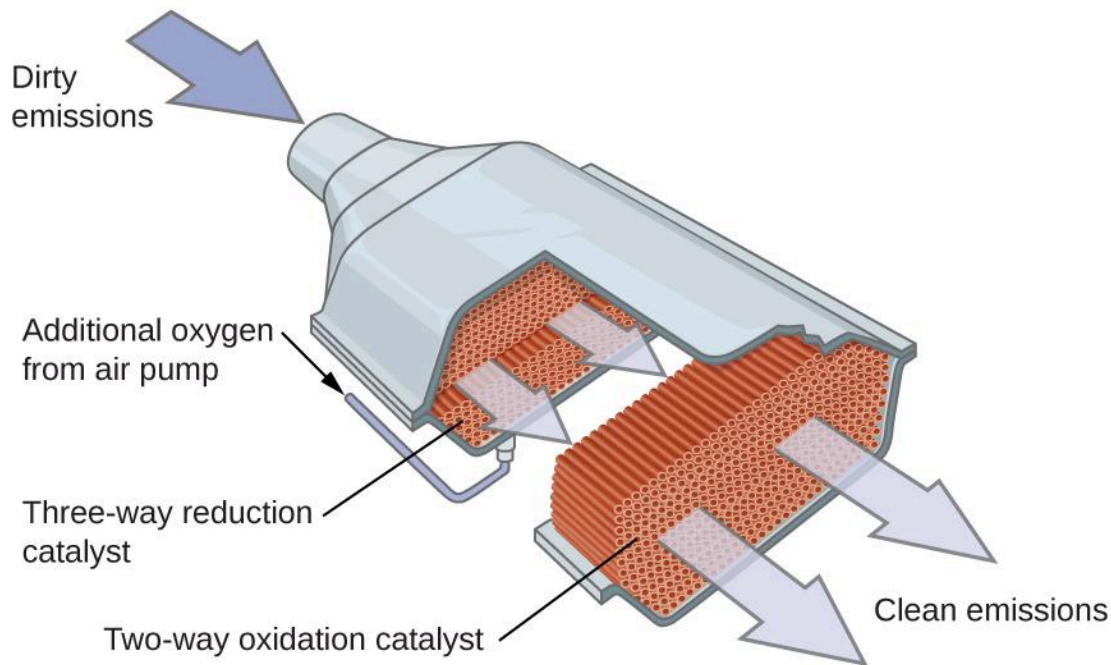


**Figure 7.8.6.** Il y a quatre étapes dans la catalyse de la réaction  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$  par le nickel. (a) L'hydrogène est adsorbé sur la surface, brisant les liaisons  $H-H$  et formant des liaisons  $Ni-H$ . (b) L'éthylène est adsorbé à la surface, brisant la liaison  $\pi$  et formant des liaisons  $Ni-C$ . (c) Les atomes diffusent sur la surface et forment de nouvelles liaisons  $C-H$  lorsqu'ils entrent en collision. (d) Les molécules de  $C_2H_6$  s'échappent de la surface du nickel, car elles ne sont pas fortement attirées par le nickel.

### Convertisseurs catalytiques pour automobiles

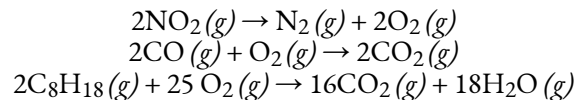
Les scientifiques ont mis au point des convertisseurs catalytiques pour réduire la quantité d'émissions toxiques produites par la combustion de l'essence dans les moteurs à combustion interne. Les convertisseurs catalytiques tirent parti des cinq facteurs qui influent la vitesse des réactions chimiques pour faire en sorte que les émissions d'échappement soient aussi sûres que possible.

En utilisant un mélange soigneusement sélectionné de métaux catalytiquement actifs, il est possible d'effectuer une combustion complète de tous les composés contenant du carbone en dioxyde de carbone tout en réduisant la production d'oxydes d'azote. Ce résultat est particulièrement impressionnant si l'on considère qu'une étape consiste à ajouter de l'oxygène à la molécule et que l'autre consiste à éliminer l'oxygène (Figure 7.8.7.).



**Figure 7.8.7.** Un convertisseur catalytique permet la combustion de tous les composés contenant du carbone en dioxyde de carbone, tout en réduisant la production d'oxyde d'azote et d'autres polluants dans les émissions des moteurs à essence.

La plupart des convertisseurs catalytiques modernes à trois voies possèdent une surface imprégnée d'un catalyseur platine-rhodium, qui catalyse la conversion de l'oxyde nitrique en azote et en oxygène ainsi que la conversion du monoxyde de carbone et des hydrocarbures tels que l'octane en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau:



Afin d'être aussi efficaces que possible, la plupart des convertisseurs catalytiques sont préchauffés par un chauffage électrique. Cela garantit que les métaux du catalyseur sont pleinement actifs avant même que les gaz d'échappement de l'automobile ne soient suffisamment chauds pour maintenir des températures de réaction appropriées.

Le "ChemWiki" de l'Université de Californie à Davis fournit une explication détaillée du fonctionnement des convertisseurs catalytiques.

### Structure et fonction des enzymes

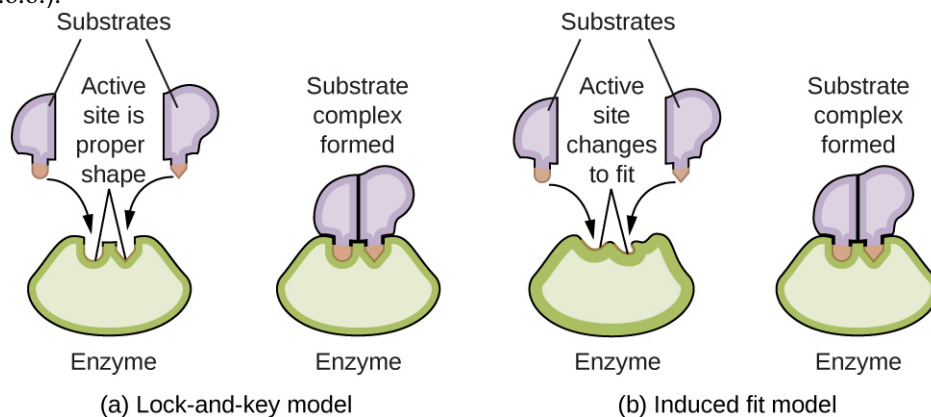
L'étude des enzymes est une interconnexion importante entre la biologie et la chimie. Les enzymes sont généralement des protéines (polypeptides) qui contribuent à contrôler la vitesse des réactions chimiques entre des composés biologiquement importants, notamment ceux qui interviennent dans le métabolisme cellulaire. Les différentes classes d'enzymes remplissent diverses fonctions, comme le montre le tableau ci-dessous.

#### Classes d'enzymes et leurs fonctions

##### Classe Fonctions

oxydoréductases réactions redox  
 transférases transfert de groupes fonctionnels  
 hydrolases réactions d'hydrolyse  
 lyse l'élimination des groupes pour former des doubles liaisons  
 isomérases isomérisation  
 ligases formation de liens avec l'hydrolyse de l'ATP

Les molécules enzymatiques possèdent un site actif, une partie de la molécule dont la forme lui permet de se lier à un substrat spécifique (une molécule réactive), formant un complexe enzyme-substrat comme intermédiaire de réaction. Il existe deux modèles qui tentent d'expliquer le fonctionnement de ce site actif. Le modèle le plus simpliste est appelé l'hypothèse de la serrure-et-clé, qui suggère que les formes moléculaires du site actif et du substrat sont complémentaires, s'emboîtant comme une clé dans une serrure. L'hypothèse de l'ajustement induit, en revanche, suggère que la molécule d'enzyme est flexible et change de forme pour s'adapter à une liaison avec le substrat. Cela ne veut pas dire pour autant que le site actif d'une enzyme est complètement malléable. Le modèle serrure-et-clé et le modèle de l'ajustement induit tiennent tous deux compte du fait que les enzymes ne peuvent se lier qu'à des substrats spécifiques, puisqu'en général une enzyme particulière ne catalyse qu'une réaction particulière (Figure 7.8.8.).



**Figure 7.8.8.** (a) Selon le modèle “serrure-et-clé”, la forme du site actif d’une enzyme est parfaitement adaptée au substrat. (b) Selon le modèle de l’ajustement induit, le site actif est quelque peu flexible et peut changer de forme afin de se lier au substrat.

La Royal Society of Chemistry propose une excellente introduction aux enzymes pour les étudiants et les enseignants.



**CHM1311 Laboratoire | Expérimente #5: Une étude cinétique: Catalase**

**Objectif**

Cette expérience porte sur la cinétique des réactions dans le contexte des catalyseurs – des substances qui accélèrent la vitesse des réactions en réduisant l'énergie d'activation. Certains catalyseurs existent sous forme de composés, comme l'iodure de potassium (KI), tandis que d'autres sont des protéines biologiques que l'on trouve dans les organismes vivants – ces catalyseurs biologiques sont appelés enzymes.

Dans la première partie de cette expérience, vous allez étudier la décomposition catalysée du peroxyde d'hydrogène par l'enzyme catalase dans la laitue. Votre travail consiste à concevoir et à réaliser des expériences pour déterminer l'ordre partiel par rapport au peroxyde d'hydrogène dans la loi de vitesse:

$$\text{vitesse} = k [\text{H}_2\text{O}_2]^x [\text{catalase}]^y$$

Dans la deuxième partie de votre expérience, vous devrez à nouveau concevoir et réaliser une procédure expérimentale pour déterminer et comparer les énergies d'activation de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par une catalase et catalysée par un iodure (à partir d'iodure de potassium). Grâce à ces informations, vous pourrez déduire lequel des deux catalyseurs est le plus efficace pour accélérer la vitesse de la réaction.

**Principes**

Vitesse initiale de la réaction

Ordre de la réaction

Énergie d'activation

**Précautions de sécurité**

Portez en permanence l'équipement de protection individuelle (EPI) approprié dans le laboratoire, notamment votre sarrau et vos lunettes de sécurité.

Assurez-vous de consulter la fiche signalétique de  $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$ , KI et catalase pour obtenir des informations pertinentes sur la santé et la sécurité, les premiers soins, la manipulation et l'élimination des déchets.

Lorsque tu planifies ta procédure, assure-toi toujours que toutes les étapes sont sûres et respectent les directives de sécurité du laboratoire. Ton assistant technique vérifiera ta procédure avant que tu ne réalises ton expérience.

Assurez-vous de ne pas confondre les réactifs – vérifiez l'étiquette de chaque réactif que vous ajoutez lorsque vous préparez le mélange.

**Points à considérer**

Assurez-vous de faire l'exercice préalable à l'expérience – il vous permettra de réviser vos connaissances en matière de cinétique chimique, de mieux comprendre votre tâche et vous donnera une bonne idée de la façon de planifier votre expérience.

Dans votre rapport, veillez à bien détailler vos procédures expérimentales. Vous devrez fournir les données que vous avez recueillies, les analyser et discuter de vos résultats. Assurez-vous que vos conclusions répondent aux deux tâches qui vous ont été demandées.

Les instructions expérimentales qui vous sont fournies sur Brightspace donnent une liste exhaustive de questions et d'éléments à prendre en compte lorsque vous planifiez votre expérience et avant de réaliser votre protocole de laboratoire. Assurez-vous de passer en revue et de couvrir ces points dans votre procédure expérimentale – cela vous aidera à mieux planifier votre expérience et vous permettra d'être bien préparé avant de venir au laboratoire.

**Référence**

Venkateswaran, R. Chimie générale – Manuel de laboratoire – CHM 1301/1311.

# CHAPITRE 8





# 8.1 - LA NATURE DE LA LUMIÈRE

---

La nature de la lumière est un sujet de recherche depuis l'Antiquité. Au XVII<sup>e</sup> siècle, Isaac Newton a réalisé des expériences avec des lentilles et des prismes et a pu démontrer que la lumière blanche était composée des différentes couleurs de l'arc-en-ciel combinées ensemble. Newton a expliqué ses découvertes en optique par une vision "corpusculaire" de la lumière, selon laquelle la lumière est composée de flux de particules extrêmement minuscules se déplaçant à grande vitesse conformément aux lois du mouvement de Newton. Au XVII<sup>e</sup> siècle, d'autres chercheurs, comme Christiaan Huygens, avaient montré que les phénomènes optiques tels que la réflexion et la réfraction pouvaient être tout aussi bien expliqués par la lumière en tant qu'ondes se déplaçant à grande vitesse dans un milieu appelé "éther lumineux", censé imprégner tout l'espace. Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, Thomas Young a démontré que la lumière passant par des fentes étroites et rapprochées produisait des modèles d'interférence qui ne pouvaient pas être expliqués en termes de particules newtoniennes, mais qui pouvaient être facilement expliqués en termes d'ondes. Plus tard au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, après que James Clerk Maxwell eut développé sa théorie du **rayonnement électromagnétique** et a montré que la lumière était la partie visible d'un vaste spectre d'ondes électromagnétiques, la vision particulière de la lumière a été totalement discréditée. À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les scientifiques considéraient que l'univers physique comprenait grosso modo deux domaines distincts : la matière, composée de particules se déplaçant selon les lois du mouvement de Newton, et le rayonnement électromagnétique, constitué d'ondes régies par les équations de Maxwell. Aujourd'hui, ces domaines sont appelés mécanique classique et électrodynamique classique (ou électromagnétisme classique). Bien que quelques phénomènes physiques n'aient pu être expliqués dans ce cadre, les scientifiques de l'époque étaient si confiants dans la solidité globale de ce cadre qu'ils considéraient ces aberrations comme des paradoxes déroutants qui seraient finalement résolus d'une manière ou d'une autre dans ce cadre. Comme nous le verrons, ces paradoxes ont conduit à un cadre contemporain qui relie intimement les particules et les ondes à un niveau fondamental, appelé dualité onde-particule, qui a supplanté la vision classique.

La lumière visible et d'autres formes de rayonnement électromagnétique jouent un rôle important en chimie, car elles peuvent être utilisées pour déduire l'énergie des électrons dans les atomes et les molécules. Une grande partie de la technologie moderne est basée sur le rayonnement électromagnétique. Par exemple, les ondes radio d'un téléphone portable, les rayons X utilisés par les dentistes, l'énergie utilisée pour cuire les aliments dans votre micro-ondes, la chaleur rayonnante d'objets chauffés au rouge et la lumière de votre écran de télévision sont des formes de rayonnement électromagnétique qui présentent toutes un comportement ondulatoire.

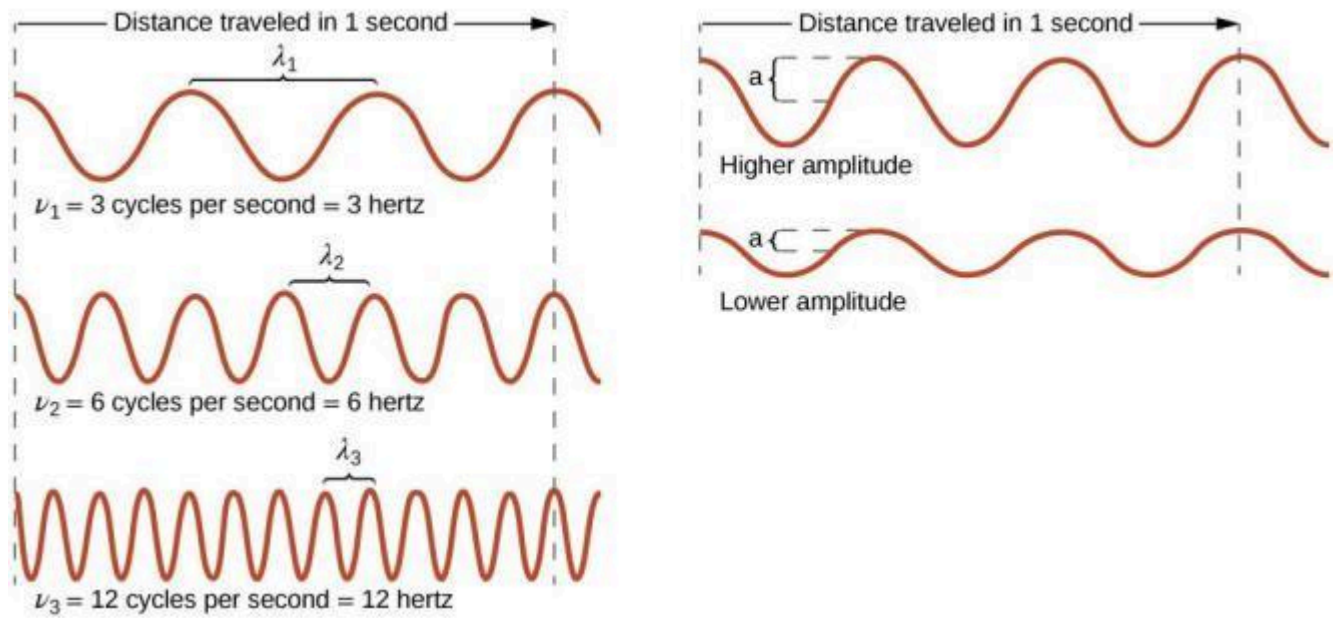
## Ondes

Une **onde** est une oscillation ou un mouvement périodique qui peut transporter de l'énergie d'un

point à un autre de l'espace. Des exemples courants d'ondes sont présents tout autour de nous. Secouer l'extrémité d'une corde transfère de l'énergie de votre main à l'autre extrémité de la corde, laisser tomber un caillou dans un étang provoque des ondes à la surface de l'eau, et l'expansion de l'air qui accompagne un éclair génère des ondes sonores (tonnerre) qui peuvent se propager sur plusieurs kilomètres. Dans chacun de ces cas, l'énergie cinétique est transférée à travers la matière (la corde, l'eau ou l'air) alors que la matière reste essentiellement en place. Un exemple perspicace d'onde se produit dans les stades de sport lorsque les supporters d'une zone étroite de sièges se lèvent simultanément et restent debout avec les bras levés pendant quelques secondes avant de se rasseoir, tandis que les supporters des sections voisines se lèvent et s'assoient également dans l'ordre. Bien que cette onde puisse rapidement encercler un grand stade en quelques secondes, aucun des supporters ne se déplace réellement avec l'onde- ils restent tous dans leur siège ou au-dessus.

Les ondes n'ont pas besoin d'être limitées à la traversée de la matière. Comme l'a montré Maxwell, les ondes électromagnétiques sont constituées d'un champ électrique oscillant en phase avec un champ magnétique perpendiculaire, tous deux étant perpendiculaires à la direction du déplacement. Ces ondes peuvent se déplacer dans le vide à une vitesse constante de  $2,998 \times 10^8$  m/s, la vitesse de la lumière (notée  $c$ ).

Toutes les ondes, y compris les formes de rayonnement électromagnétique, sont caractérisées par une **longueur d'onde** (désignée par  $\lambda$ , la lettre grecque minuscule lambda), une **fréquence** (désignée par  $\nu$ , la lettre grecque minuscule nu) et une **amplitude**. Comme on peut le voir sur la Figure 8.1.1., la longueur d'onde est la distance entre deux pics ou creux consécutifs d'une onde (mesurée en mètres dans le système SI). Les ondes électromagnétiques ont des longueurs d'onde qui se situent dans une gamme énorme – des longueurs d'onde de kilomètres ( $10^3$  m) à picomètres ( $10^{-12}$  m) ont été observées. La fréquence est le nombre de cycles d'ondes qui passent devant un point donné de l'espace en un temps donné (dans le système SI, ce temps est mesuré en secondes). Un cycle correspond à une longueur d'onde complète. L'unité de fréquence, exprimée en cycles par seconde [ $s^{-1}$ ], est le **hertz (Hz)**. Les multiples courants de cette unité sont le mégahertz ( $1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6$  Hz) et le gigahertz ( $1 \text{ GHz} = 1 \times 10^9$  Hz). L'amplitude correspond à la magnitude du déplacement de l'onde et donc, dans la Figure 8.1.1., à la moitié de la hauteur entre les pics et les creux. L'amplitude est liée à l'intensité de l'onde, qui est la luminosité pour la lumière et l'intensité sonore pour le son.



**Figure 8.1.1.** Les ondes sinusoïdales unidimensionnelles montrent la relation entre la longueur d'onde, la fréquence et la vitesse. L'onde dont la longueur d'onde est la plus courte a la fréquence la plus élevée.

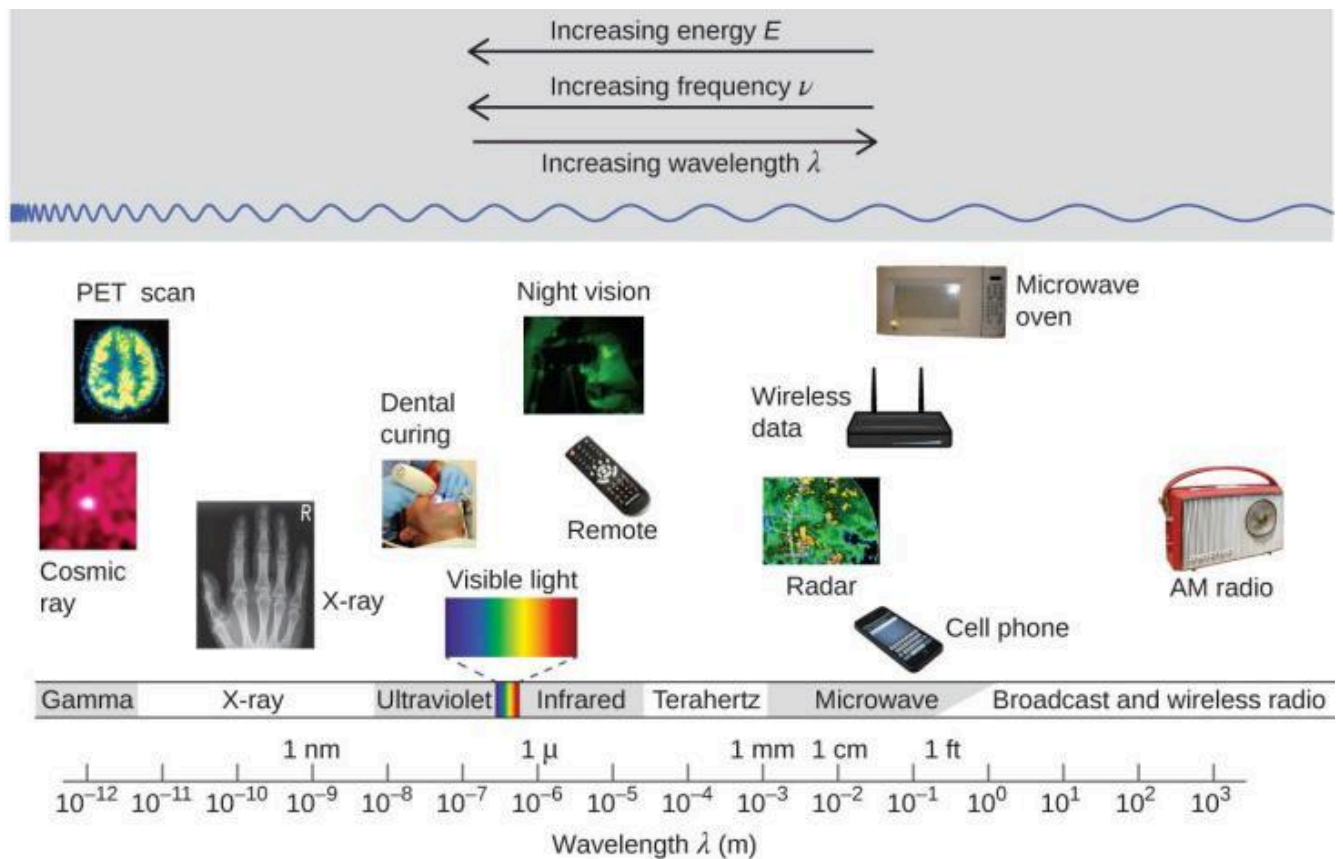
L'amplitude est la moitié de la hauteur de l'onde, du sommet au creux.

Le produit de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) d'une onde par sa fréquence ( $\nu$ ),  $\lambda\nu$ , est la vitesse de l'onde. Ainsi, pour le rayonnement électromagnétique dans le vide :

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} = \lambda\nu$$

**Équation 8.1.1** Vitesse de la lumière en fonction de sa fréquence et de sa longueur d'onde

La longueur d'onde et la fréquence sont inversement proportionnelles : plus la longueur d'onde augmente, plus la fréquence diminue. La Figure 8.1.2 illustre cette proportionnalité inverse. La Figure 8.1.2. montre également le **spectre électromagnétique**, c'est-à-dire la gamme de tous les types de rayonnement électromagnétique. Chacune des différentes couleurs de la lumière visible est associée à des fréquences et des longueurs d'onde spécifiques, et vous pouvez constater que la lumière visible ne constitue qu'une petite partie du spectre électromagnétique. Comme les technologies développées pour travailler dans les diverses parties du spectre électromagnétique sont différentes, pour des raisons de commodité et d'héritage historique, on utilise généralement des unités différentes pour les différentes parties du spectre. Par exemple, les ondes radio sont généralement exprimées en fréquences (généralement en MHz), tandis que la région visible est généralement exprimée en longueurs d'onde (généralement en nm ou en angströms).



**Figure 8.1.2.** Les parties du spectre électromagnétique sont représentées par ordre décroissant de fréquence et croissant de longueur d'onde. Parmi les exemples d'applications des différentes longueurs d'onde, citons la tomographie par émission de positons (TEP), l'imagerie à rayons X, les télécommandes, l'Internet sans fil, les téléphones cellulaires et les radios. (crédit "Rayon cosmique" : modification du travail de la NASA ; crédit "Scan PET" : modification du travail du National Institute of Health ; crédit "Rayon X" : modification du travail du Dr. Jochen Lengerke ; crédit "Dental curing" : modification du travail par le Department of the Navy ; crédit "Night vision" : modification du travail par le Département de l'Armée ; crédit "Remote" : modification du travail par Emilian Robert Vicol ; crédit "Cell phone" : modification du travail par Brett Jordan ; crédit "Microwave oven" : modification du travail par Billy Mabray ; crédit "Ultrasound" : modification du travail par Jane Whitney ; crédit "AM radio" : modification du travail par Dave Clausen)

### Exemple 8.1.1 – Détermination de la fréquence et de la longueur d'onde des rayonnements

Un lampadaire au sodium émet une lumière jaune dont la longueur d'onde est de 589 nm ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ). Quelle est la fréquence de cette lumière ?

#### Solution

Nous pouvons réarranger l'équation  $c = \lambda\nu$  pour résoudre la fréquence :

$$\nu = c/\lambda$$

Comme  $c$  est exprimé en mètres par seconde, nous devons également convertir 589 nm en mètres.

$$v = (2,998 \times 10^8 \text{ ms} - 1589 \text{ nm}) (1 \times 10^9 \text{ nm} \times 1 \text{ m}) = 5,09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

**Vérifiez votre apprentissage 8.1.1 – Détermination de la fréquence et de la longueur d'onde des rayonnements**

L'une des fréquences utilisées pour transmettre et recevoir les signaux des téléphones cellulaires aux États-Unis est de 850 MHz. Quelle est la longueur d'onde en mètres de ces ondes radio ?

**Réponse**

$$0,353 \text{ m} = 35,3 \text{ cm}$$

### Communication sans fil



**Figure 8.1.3.** Les tours radio et cellulaires sont généralement utilisées pour transmettre des rayonnements électromagnétiques de grande longueur d'onde. De plus en plus, les tours cellulaires sont conçues pour se fondre dans le paysage, comme la tour cellulaire de Tucson, Arizona (à droite) déguisée en palmier (crédit à gauche : modification de l'œuvre de Sir Mildred Pierce ; crédit au milieu : modification de l'œuvre de M.O. Stevens).

De nombreuses technologies de valeur fonctionnent dans la région des fréquences radio (3 kHz-300 GHz) du spectre électromagnétique. À l'extrémité basse fréquence (faible énergie, grande longueur d'onde) de cette région, se trouvent les signaux radio AM (modulation d'amplitude) (540-2830 kHz) qui peuvent parcourir de longues distances. Les signaux radio FM (modulation de fréquence) sont utilisés à des fréquences plus élevées (87,5-108,0 MHz). En radio AM, l'information est transmise en faisant varier l'amplitude de l'onde (Figure 8.1.4.), tandis que la fréquence est maintenue constante. Dans la radio FM, au contraire, l'amplitude est constante et la fréquence instantanée varie.

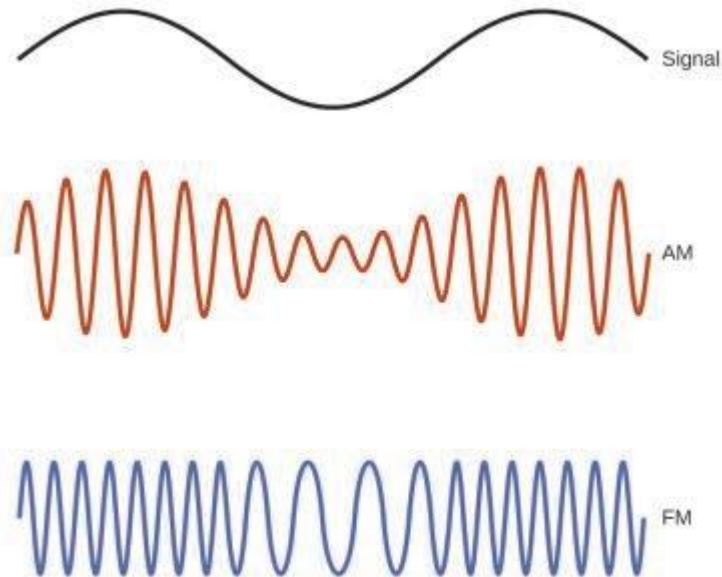


Figure 8.1.4. Ce schéma décrit comment la modulation d'amplitude (AM) et la modulation de fréquence (FM) peuvent être utilisées pour transmettre une onde radio.

D'autres technologies fonctionnent également dans la partie des ondes radio du spectre électromagnétique. Par exemple, les signaux de téléphonie cellulaire 4G sont d'environ 880 MHz, tandis que les signaux du système de positionnement global (GPS) fonctionnent à 1,228 et 1,575 GHz, les réseaux de technologie sans fil locaux (Wi-Fi) fonctionnent entre 2,4 et 5 GHz, et les capteurs de péage

d'autoroute fonctionnent à 5,8 GHz. Les fréquences associées à ces applications sont convenables car ces ondes ont tendance à ne pas être trop absorbées par les matériaux de construction courants.

Un phénomène particulièrement caractéristique des ondes se produit lorsque deux ou plusieurs ondes entrent en contact : Elles interfèrent l'une avec l'autre. La Figure 8.1.5. montre les **modèles d'interférence** qui se produisent lorsque la lumière passe à travers des fentes étroites rapprochées environ d'une longueur d'une onde. Les motifs de franges produits dépendent de la longueur d'onde, les franges étant plus rapprochées pour une lumière de longueur d'onde plus courte passant à travers un ensemble donné de fentes. Lorsque la lumière passe par les deux fentes, chaque fente agit effectivement comme une nouvelle source, ce qui fait que deux ondes très rapprochées entrent en contact au niveau du détecteur (la caméra dans ce cas). Les régions sombres de la Figure 8.1.5. correspondent aux régions où les pics de l'onde provenant d'une fente coïncident avec les creux de l'onde provenant de l'autre fente (interférence destructive), tandis que les régions les plus claires correspondent aux régions où les pics des deux ondes (ou leurs deux creux) coïncident (interférence constructive). De même, lorsque deux pierres sont jetées l'une contre l'autre dans un étang, des modèles d'interférence sont visibles dans les interactions entre les ondes produites par les pierres. De tels modèles d'interférence ne peuvent pas être expliqués par des particules se déplaçant selon les lois de la mécanique classique.



**Figure 8.1.5.** Des franges d'interférence sont représentées pour la lumière passant par deux fentes étroites et rapprochées. L'espacement des franges dépend de la longueur d'onde, les franges étant plus rapprochées pour la lumière bleue de courte longueur d'onde. (crédit : PASCO)

**Dorothy Hodgkin**

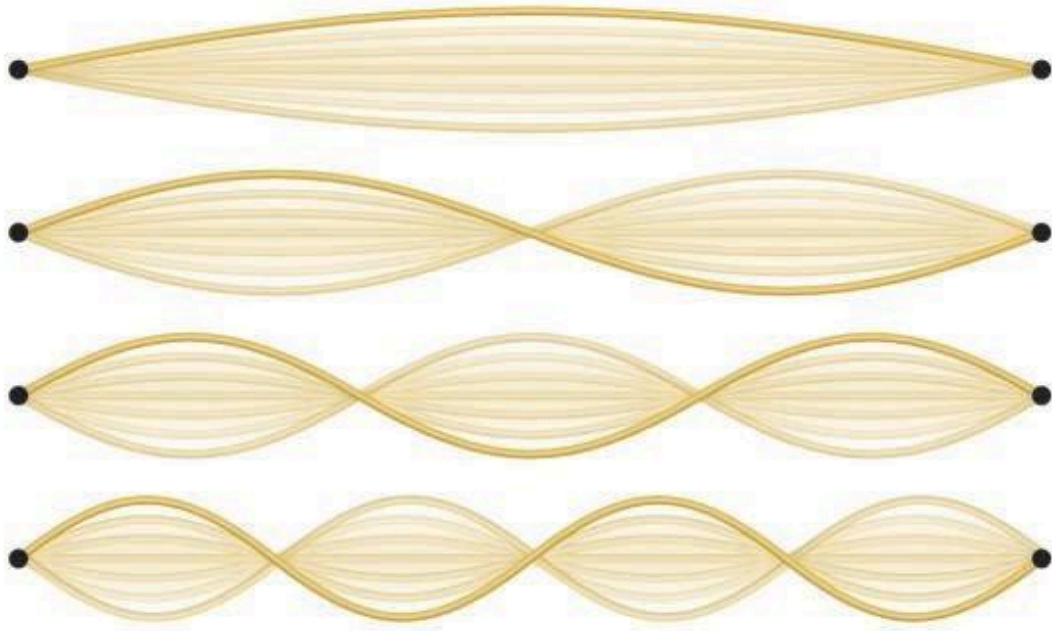
Comme les longueurs d'onde des rayons X (10-10 000 picomètres [pm]) sont comparables à la taille des atomes, les rayons X peuvent être utilisés pour déterminer la structure des molécules. Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse des molécules regroupées dans un cristal, les rayons X entrent en collision avec les électrons et se dispersent. Les interférences constructives et destructives de ces rayons X diffusés créent un modèle de diffraction spécifique. En calculant à rebours à partir de ce schéma, on peut déterminer très précisément la position de chacun des atomes de la molécule. L'une des pionnières qui a contribué à créer cette technologie est Dorothy Crowfoot Hodgkin.

Elle est née au Caire, en Égypte, en 1910, où ses parents britanniques étudiaient l'archéologie. Dès son plus jeune âge, elle est fascinée par les minéraux et les cristaux. Lorsqu'elle était étudiante à l'université d'Oxford, elle a commencé à chercher comment la cristallographie aux rayons X pouvait être utilisée pour déterminer la structure des biomolécules. Elle a inventé de nouvelles techniques qui lui ont permis, ainsi qu'à ses étudiants, de déterminer la structure de la vitamine B12, de la pénicilline et de nombreuses autres molécules importantes.

Le diabète, une maladie qui touche 382 millions de personnes dans le monde, fait intervenir l'hormone insuline. Hodgkin a commencé à étudier la structure de l'insuline en 1934, mais il a fallu plusieurs décennies de progrès dans le domaine pour qu'elle fasse enfin état de la structure en 1969. La compréhension de la structure a permis de mieux comprendre la maladie et les options de traitement.

Toutes les ondes ne sont pas des ondes progressives. Les **ondes stationnaires** restent confinées dans une certaine région de l'espace. Comme nous le verrons, les ondes stationnaires jouent un rôle important dans notre compréhension de la structure électronique des atomes et des molécules. L'exemple le plus simple d'une onde stationnaire est une onde unidimensionnelle associée à une corde vibrante maintenue fixe à ses deux extrémités. La Figure 8.1.6. montre les quatre ondes stationnaires de plus basse énergie (l'onde fondamentale et les trois harmoniques les plus basses) pour une corde vibrante à une amplitude particulière. Bien que le mouvement de la corde se situe principalement dans un plan, l'onde elle-même est considérée comme unidimensionnelle, puisqu'elle se situe dans le sens de la longueur de la corde. Le mouvement des segments de corde dans une direction perpendiculaire à la longueur de la corde génère les ondes. L'amplitude des ondes est donc visible en tant que déplacement maximal des courbes, comme le montre la Figure 8.1.6. L'observation clé de cette figure est *que seules les ondes ayant un nombre entier,  $n$ , de demi-longueurs d'onde entre les points d'extrémité peuvent se former*. Un système avec des points d'extrémité fixes comme celui-ci limite le nombre et le type de formes d'onde possibles. Il s'agit d'un exemple de **quantification**, dans lequel seules les valeurs discrètes d'un ensemble plus général de valeurs continues d'une propriété sont observées. Une autre observation importante est que les ondes harmoniques (les ondes affichant plus d'une demi-longueur d'onde) ont toutes un ou plusieurs points entre les deux extrémités qui ne sont pas en mouvement. Ces points particuliers sont des **nœuds**. Les énergies des ondes stationnaires d'une amplitude donnée dans une corde vibrante augmentent avec le nombre de demi-longueurs d'onde  $n$ . Le nombre de nœuds étant égal à  $n - 1$ , on peut également dire que l'énergie dépend du nombre de nœuds, augmentant généralement à mesure que le nombre de nœuds augmente.





**Figure 8.1.6.** Une corde vibrante présente des ondes stationnaires unidimensionnelles. Comme les deux extrémités de la corde sont fixes, seules des ondes ayant un nombre entier de demi-longueurs d'onde peuvent se former. Les points de la corde situés entre les extrémités qui ne bougent pas sont appelés les nœuds.

Un exemple d'ondes stationnaires bidimensionnelles est illustré à la Figure 8.1.7, qui montre les motifs vibratoires sur une surface plane. Bien qu'il soit impossible de voir les amplitudes vibratoires comme dans le cas de la corde vibrante, les nœuds ont été rendus visibles en saupoudrant la surface du tambour d'une poudre qui s'accumule sur les zones de la surface dont le déplacement est minimal. Pour les ondes stationnaires unidimensionnelles, les nœuds étaient des points sur la ligne, mais pour les ondes stationnaires bidimensionnelles, les nœuds sont des lignes sur la surface (pour les ondes stationnaires tridimensionnelles, les nœuds sont des surfaces bidimensionnelles dans le volume tridimensionnel).

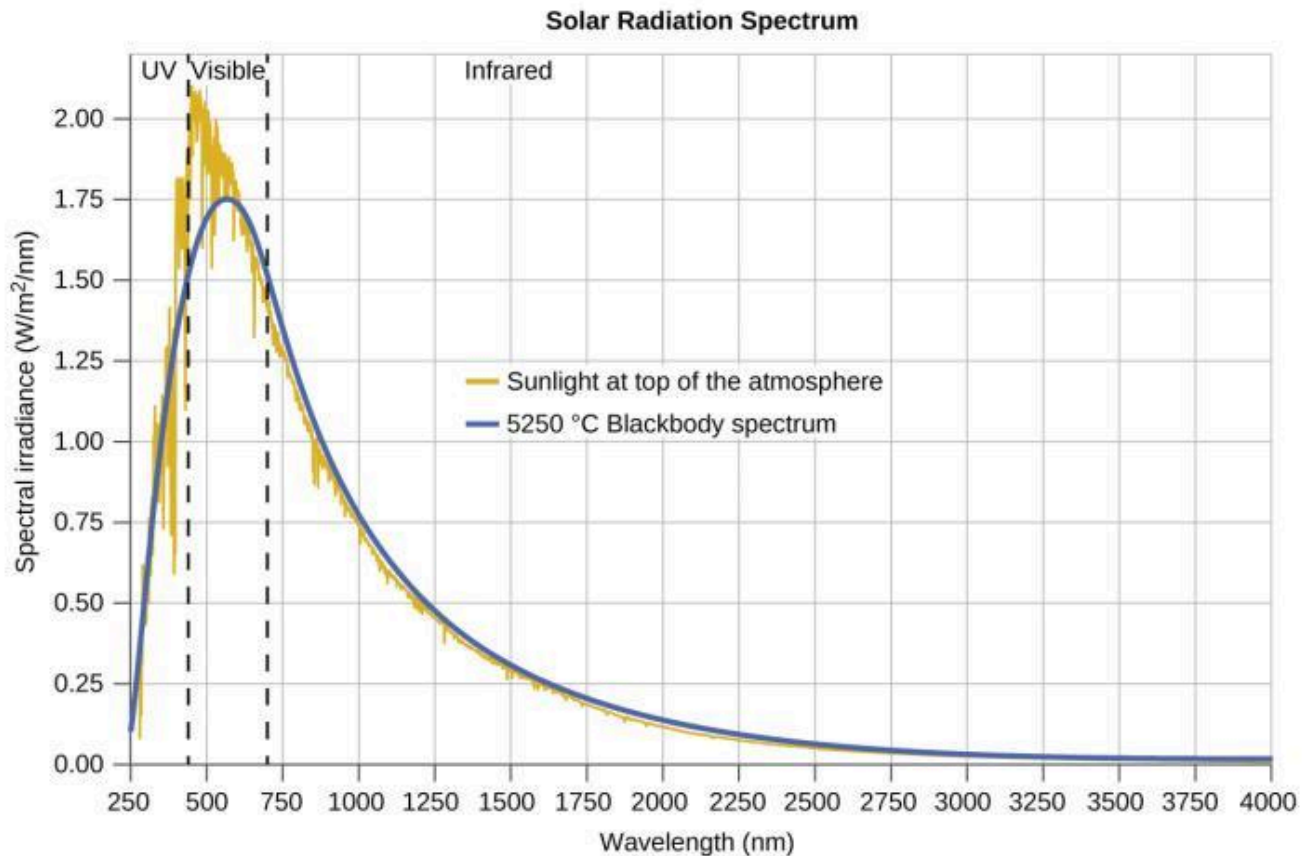
En raison de la symétrie circulaire de la surface du tambour, ses conditions limites (la surface du tambour étant étroitement contrainte à la circonférence du tambour) donnent lieu à deux types de nœuds : les nœuds radiaux qu'étendent tous les angles à des rayons constants et sont donc considérés comme des cercles autour du centre, et les nœuds angulaires qu'étendent tous les rayons à des angles constants et sont donc considérés comme des lignes passant par le centre. L'image supérieure gauche de la Figure 8.1.7. montre deux nœuds radiaux, tandis que l'image inférieure droite montre le modèle vibratoire associé à trois nœuds radiaux et deux nœuds angulaires.



**Figure 8.1.7.** Des ondes stationnaires bidimensionnelles peuvent être visualisées sur une surface vibrante. La surface a été saupoudrée d'une poudre qui s'accumule près des lignes nodales. Deux types de nœuds sont visibles : les nœuds radiaux (cercles) et les nœuds angulaires (rayons).

Vous pouvez observer la formation de divers nœuds radiaux ici, alors que la chanteuse Imogen Heap projette sa voix sur une timbale.

Les dernières décennies du XIXe siècle ont été marquées par une intense activité de recherche visant à commercialiser l'éclairage électrique nouvellement découvert. Il fallait pour cela obtenir une meilleure compréhension des distributions de la lumière émise par les diverses sources envisagées. L'éclairage artificiel est généralement conçu pour imiter la lumière naturelle du soleil dans les limites de la technologie sous-jacente. Un tel éclairage consiste d'une gamme de fréquences largement distribuées qui forment un **spectre continu**. La Figure 8.1.8. montre la distribution des longueurs d'onde de la lumière solaire. Le rayonnement le plus intense se trouve dans la région visible, l'intensité diminuant rapidement pour la lumière ultraviolette (UV) de longueur d'onde plus courte, et plus lentement pour la lumière infrarouge (IR) de longueur d'onde plus grande.



**Figure 8.1.8.** La distribution spectrale (intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde) de la lumière solaire qui atteint l'atmosphère terrestre sous forme de lumière UV, de lumière visible et de lumière IR. La lumière solaire non absorbée au sommet de l'atmosphère a une distribution qui correspond approximativement à la distribution théorique d'un corps noir à 5250 °C, représentée par la courbe bleue. (crédit : modification du travail de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation)

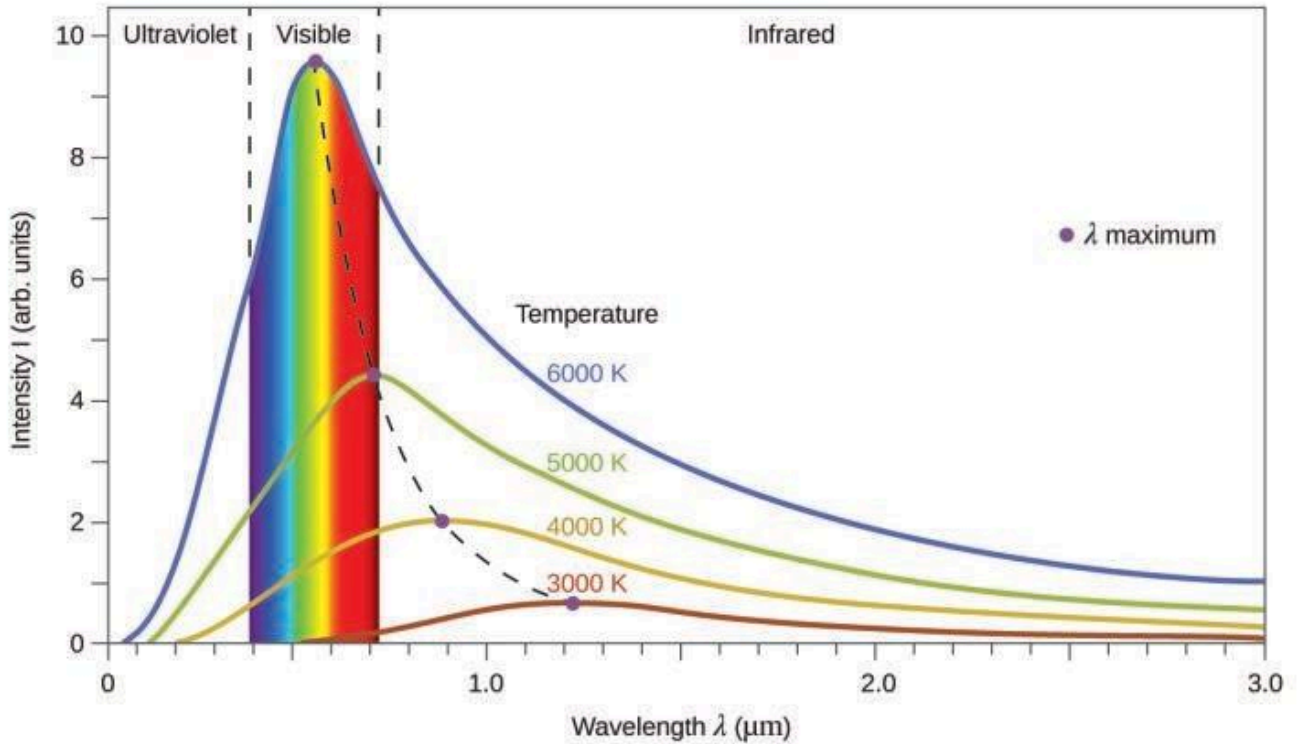
Dans la Figure 8.1.9., la distribution solaire est comparée à une distribution représentative, appelée spectre du corps noir, qui correspond à une température de 5250 °C. Le spectre du corps noir correspond assez bien au spectre solaire. Un **corps noir** est un émetteur idéal pratique qui se rapproche du comportement de nombreux matériaux lorsqu'ils sont chauffés. Il est "idéal" dans le même sens qu'un gaz idéal est une représentation simple et pratique de gaz réels qui fonctionne bien, à condition que la pression ne soit pas trop élevée et la température trop basse. Une bonne approximation d'un corps noir qui peut être utilisée pour observer le rayonnement du corps noir est un four métallique qui peut être chauffé à de très hautes températures. Le four comporte un petit trou permettant d'observer la lumière émise dans le four à l'aide d'un spectromètre afin de mesurer les longueurs d'onde et leurs intensités. La Figure 8.1.9. montre les courbes résultantes pour quelques températures représentatives. Chaque distribution ne dépend que d'un seul paramètre : la température. Les maxima des courbes de corps noir,  $\lambda_{\max}$ , se déplacent vers des longueurs d'onde plus courtes au fur et à mesure que la température augmente, reflétant l'observation selon laquelle les métaux chauffés à haute température commencent à briller d'un rouge plus sombre qui devient plus brillant au fur et

à mesure que la température augmente, pour finalement devenir blanc à très haute température, lorsque les intensités de toutes les longueurs d'onde visibles deviennent appréciables. Cette observation commune était au cœur du premier paradoxe qui a montré les limites fondamentales de la physique classique que nous allons examiner.

Les physiciens ont dérivé des expressions mathématiques pour les courbes du corps noir en utilisant des concepts bien acceptés des théories de la mécanique classique et de l'électromagnétisme classique. Les expressions théoriques en fonction de la température s'adaptaient bien aux courbes expérimentales du corps noir pour les grandes longueurs d'onde, mais présentaient des divergences importantes pour les longueurs d'onde plus courtes. Non seulement les courbes théoriques ne présentaient pas de pic, mais elles montraient de manière absurde que l'intensité devenait infiniment grande à mesure que la longueur d'onde diminuait, ce qui impliquait que les objets quotidiens à température ambiante devaient émettre de grandes quantités de lumière UV. Cette situation a été appelée la "catastrophe de l'ultraviolet", car personne n'a pu trouver de problème dans le traitement théorique qui aurait pu conduire à un comportement aussi irréaliste pour les courtes longueurs d'onde. Enfin, vers 1900, Max Planck a dérivé une expression théorique pour le rayonnement du corps noir qui correspondait exactement aux observations expérimentales (dans les limites de l'erreur expérimentale). Planck a développé son traitement théorique en étendant les travaux antérieurs qui avaient été basés sur le principe que les atomes composant le four vibraient à des fréquences croissantes (ou à des longueurs d'onde décroissantes) à mesure que la température augmentait, ces vibrations étant la source du rayonnement électromagnétique émis. Mais alors que les traitements précédents avaient permis aux atomes vibrants d'avoir n'importe quelle valeur d'énergie obtenue à partir d'un ensemble continu d'énergies (parfaitement raisonnable, selon la physique classique), Planck a découvert qu'en limitant les énergies vibratoires à des valeurs discrètes pour chaque fréquence, il pouvait dériver une expression pour le rayonnement du corps noir dont l'intensité chutait rapidement pour les courtes longueurs d'onde dans la région UV.

$$E = nh\nu, n = 1, 2, 3, \dots$$

La quantité  $h$  est une constante désormais connue sous le nom de constante de Planck, en son honneur. Bien que Planck soit heureux d'avoir résolu le paradoxe du rayonnement du corps noir, il était troublé par le fait que, pour ce faire, il devait supposer que les atomes vibrants avaient besoin d'énergies quantifiées, ce qu'il était incapable d'expliquer. La valeur de la constante de Planck est très faible,  $6,626 \times 10^{-34}$  joules secondes (J s), ce qui contribue à expliquer pourquoi la quantification de l'énergie n'avait pas été observée auparavant dans les phénomènes macroscopiques.



**Figure 8.1.9.** Les courbes de distribution spectrale du corps noir sont présentées pour quelques températures représentatives.

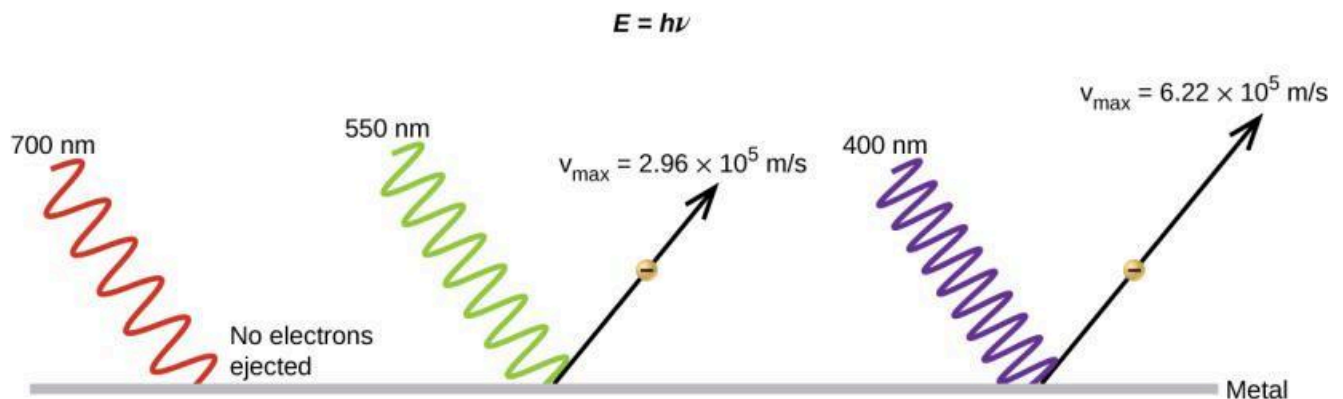
### L'effet photoélectrique

Le prochain paradoxe de la théorie classique à résoudre concernait l'effet photoélectrique (Figure 8.1.10.). On avait observé que des électrons pouvaient être éjectés de la surface propre d'un métal lorsque de la lumière ayant une fréquence supérieure à une certaine fréquence seuil était projetée sur celui-ci. Étonnamment, l'énergie cinétique des électrons éjectés ne dépendait pas de la luminosité de la lumière, mais augmentait avec la fréquence de la lumière. Comme les électrons du métal avaient une certaine énergie de liaison qui les retenait, la lumière incidente devait avoir plus d'énergie pour libérer les électrons. Selon la théorie classique des ondes, l'énergie d'une onde dépend de son intensité (qui dépend de son amplitude), et non de sa fréquence. Ces observations ont notamment permis de constater que le nombre d'électrons éjectés dans une période de temps donné augmentait avec la luminosité. En 1905, Albert Einstein a pu résoudre le paradoxe en incorporant les résultats de la quantification de Planck dans la vision particulière discréditée de la lumière (Einstein a en fait reçu son prix Nobel pour ce travail, et non pour ses théories de la relativité pour lesquelles il est le plus célèbre).

Einstein a fait valoir que les énergies quantifiées que Planck avait postulées dans son traitement du rayonnement du corps noir pouvaient être appliquées à la lumière dans l'effet photoélectrique, de sorte que la lumière frappant la surface métallique ne devait pas être considérée comme une onde, mais plutôt comme un flux de particules (appelées plus tard **photons**) dont l'énergie dépendait de leur fréquence, selon la formule de Planck,  $E = h\nu$  (ou, en termes de longueur d'onde, en utilisant  $c = \nu\lambda$ ,  $E = hc/\lambda$ ).

). Les électrons étaient éjectés lorsqu'ils étaient frappés par des photons ayant une énergie suffisante (une fréquence supérieure au seuil). Plus la fréquence est élevée, plus l'énergie cinétique communiquée aux électrons qui s'échappent par les collisions est importante. Einstein a également affirmé que l'intensité de la lumière ne dépendait pas de l'amplitude de l'onde entrante, mais correspondait plutôt au nombre de photons frappant la surface dans une période de temps donné. Cela explique pourquoi le nombre d'électrons éjectés augmentait avec la luminosité, puisque plus le nombre de photons entrants était élevé, plus la probabilité qu'ils entrent en collision avec certains des électrons était grande.

Avec les découvertes d'Einstein, la nature de la lumière a pris un nouvel air de mystère. Bien que de nombreux phénomènes lumineux puissent être expliqués en termes d'ondes ou de particules, certains phénomènes, comme les modèles d'interférence obtenus lorsque la lumière traverse une double fente, sont totalement contraires à une vision particulaire de la lumière, tandis que d'autres phénomènes, comme l'effet photoélectrique, sont totalement contraires à une vision ondulatoire de la lumière. D'une manière ou d'une autre, à un niveau fondamental profond encore mal compris, la lumière est à la fois une onde et une particule. C'est ce qu'on appelle **la dualité onde-particule**.



**Figure 8.1.10.** Les photons de basse fréquence n'ont pas assez d'énergie pour provoquer l'éjection d'électrons par effet photoélectrique. Pour toute fréquence de lumière supérieure à la fréquence seuil, l'énergie cinétique d'un électron éjecté augmente linéairement avec l'énergie du photon entrant.

### Exemple 8.1.2 – Calculer l'énergie des radiations

Lorsque nous voyons la lumière d'un panneau au néon, nous observons le rayonnement d'atomes de néon excités. Si cette radiation a une longueur d'onde de 640 nm, quelle est l'énergie du photon émis ?

#### Solution

Nous utilisons la partie de l'équation de Planck qui inclut la longueur d'onde,  $\lambda$ , et convertissons les unités de nanomètres en mètres afin que les unités de  $\lambda$  et de  $c$  soient les mêmes.

$$E = hc / \lambda$$

$$E = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(2.998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})(640 \text{ nm})(1 \text{ m} \times 10^9 \text{ nm})$$

$$E = 3.10 \times 10^{-19} \text{ J}$$

### Vérifiez votre apprentissage 8.1.2 – Calculer l'énergie des radiations

Les micro-ondes d'un four ont une fréquence spécifique qui chauffe les molécules d'eau contenues dans les aliments (c'est pourquoi la plupart des plastiques et du verre ne deviennent pas chauds dans un four à micro-ondes – ils ne contiennent pas de molécules d'eau). Cette fréquence est d'environ  $3 \times 10^9$  Hz. Quelle est l'énergie d'un photon dans ces micro-ondes ?

#### Réponse

$$2 \times 10^{-24} \text{ J}$$

Utilisez ce programme de simulation pour expérimenter l'effet photoélectrique et voir comment l'intensité, la fréquence, le type de métal et d'autres facteurs influencent les photons éjectés.

### Exemple 8.1.3 – Effet photoélectrique

Identifiez les affirmations suivantes qui sont fausses et, si nécessaire, modifiez le mot ou la phrase en italique pour les rendre vraies, conformément à l'explication de l'effet photoélectrique par Einstein.

- (a) L'augmentation de la luminosité de la lumière entrante augmente l'énergie cinétique des électrons éjectés.
- (b) L'augmentation de la longueur d'onde de la lumière entrante augmente l'énergie cinétique des électrons éjectés.
- (c) L'augmentation de la luminosité de la lumière entrante augmente le nombre d'électrons éjectés.
- (d) L'augmentation de la fréquence de la lumière entrante peut augmenter le nombre d'électrons éjectés.

#### Solution

- (a) Faux. L'augmentation de la luminosité de la lumière entrante n'a aucun effet sur l'énergie cinétique des électrons éjectés. Seule l'énergie, et non le nombre ou l'amplitude, des photons influence l'énergie cinétique des électrons.
- (b) Faux. L'augmentation de la fréquence de la lumière entrante augmente l'énergie cinétique des électrons éjectés. La fréquence est proportionnelle à l'énergie et inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Les fréquences supérieures à la valeur seuil transfèrent l'excès d'énergie dans l'énergie cinétique des électrons.
- (c) Vrai. Comme le nombre de collisions avec les photons augmente avec une lumière plus intense, le nombre d'électrons éjectés augmente.
- (d) Vrai en ce qui concerne le seuil d'énergie liant les électrons au métal. En dessous de ce seuil, les électrons ne sont pas émis et au-dessus, ils le sont. Une fois le seuil dépassé, une augmentation supplémentaire de la fréquence n'augmente pas le nombre d'électrons éjectés.

### Vérifiez votre apprentissage 8.1.3 – Effet photoélectrique

Calculez l'énergie de seuil en kJ/mol des électrons dans l'aluminium, sachant que le photon de fréquence la plus basse pour lequel l'effet photoélectrique est observé est de  $9,87 \times 10^{14}$  Hz.

**Réponse**

394 kJ/mol

**★ Questions**

1. Décrivez les caractéristiques d'une onde lumineuse.
2. Quelle est la fréquence (en  $s^{-1}$ ) de la lumière si sa longueur d'onde est de  $7,33 \times 10^{-5}$  m ?
3. Quelle est la fréquence (en  $s^{-1}$ ) de la lumière si sa longueur d'onde est de 733 nm ?
4. Quelle est la longueur d'onde (en mètres) de la lumière si sa fréquence est de  $8,19 \times 10^{14} s^{-1}$  ?
5. Quelle est la longueur d'onde (en mètres) de la lumière si sa fréquence est de  $1,009 \times 10^6$  Hz ?
6. Quelle est l'énergie (en joules) d'un photon si sa fréquence est de  $5,55 \times 10^{13} s^{-1}$  ?
7. Quelle est l'énergie (en joules) d'un photon si sa longueur d'onde est de  $5,88 \times 10^{-4}$  m ?
8. Alors que l'agent de police rédigeait votre contravention pour excès de vitesse, il a mentionné qu'il utilisait un pistolet radar ultramoderne fonctionnant à 35,5 GHz. Quelle est la longueur d'onde du rayonnement émis par le pistolet radar (en millimètres) ?
9. Votre station de radio FM préférée, WXYZ, émet à une fréquence de 101,1 MHz. Quelle est la longueur d'onde de ce rayonnement (en mètres) ?

**Réponses**

1. La lumière a une longueur d'onde et une fréquence.
2.  $4,09 \times 10^{12} s^{-1}$
3.  $4,09 \times 10^{14} s^{-1}$
4.  $3,66 \times 10^{-7}$  m
5. 297 m
6.  $3,68 \times 10^{-20}$  J
7.  $3,38 \times 10^{-22}$  J
8. 8,45 mm
9. 2,965 m



## 8.2 - ATOMIC SPECTRA

---

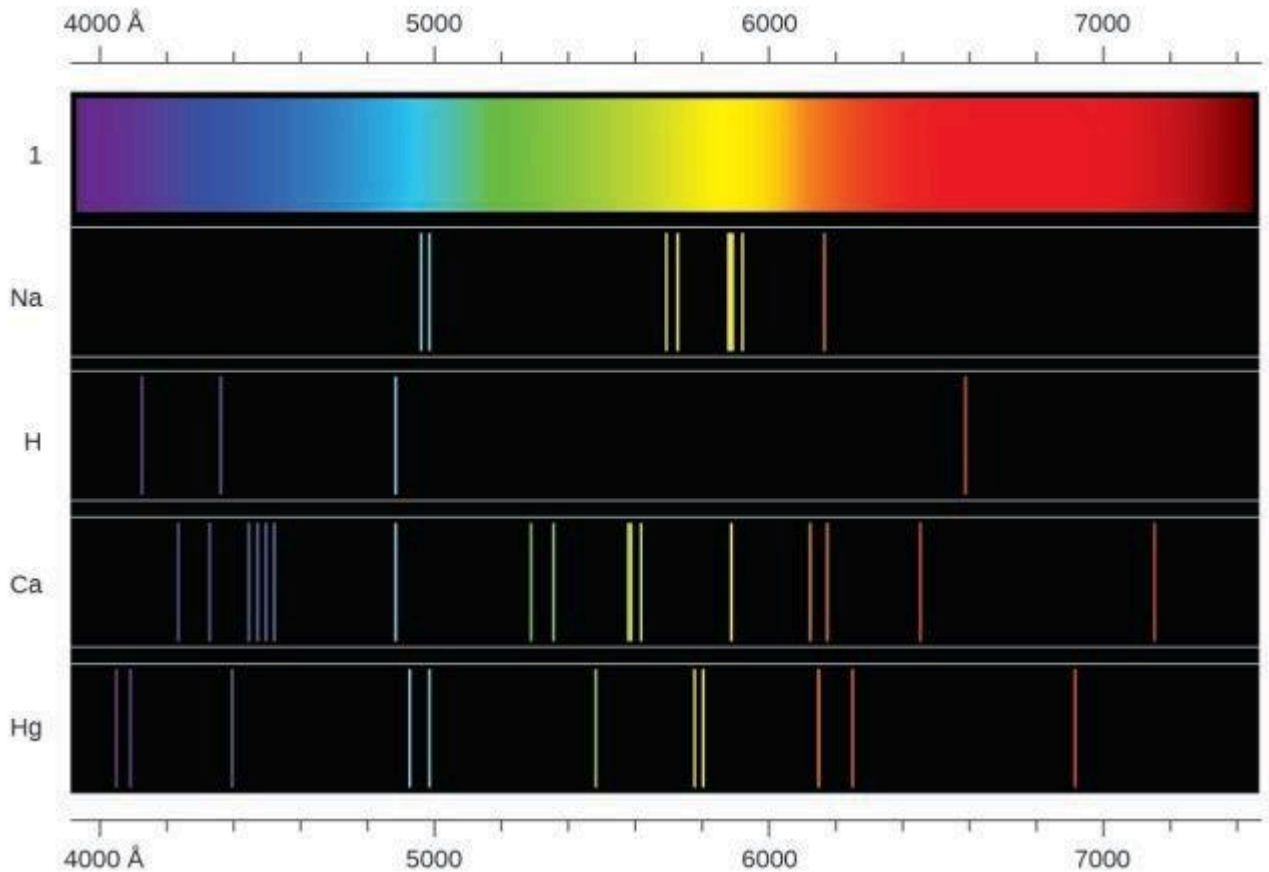
Un autre paradoxe de la théorie électromagnétique classique auquel les scientifiques de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle ont été confrontés concerne la lumière émise par les atomes et les molécules. Lorsque des solides, des liquides ou des gaz condensés sont suffisamment chauffés, ils émettent une partie de l'énergie excédentaire sous forme de lumière. Les photons produits de cette manière ont une gamme d'énergies, et produisent ainsi un spectre continu dans lequel une série ininterrompue de longueurs d'onde est présente. La plupart de la lumière produite par les étoiles (y compris notre soleil) est produite de cette manière. Vous pouvez voir toutes les longueurs d'onde visibles de la lumière solaire en utilisant un prisme pour les séparer. Comme le montre la Figure 8.1.8 du concept précédent, la lumière du soleil contient également de la lumière UV (longueurs d'onde plus courtes) et de la lumière IR (longueurs d'onde plus longues) qui peuvent être détectées à l'aide d'instruments, mais qui sont invisibles à l'œil humain. Les solides incandescents (qui brillent), tels que les filaments de tungstène des lampes à incandescence, émettent également une lumière qui contient toutes les longueurs d'onde de la lumière visible. Ces spectres continus peuvent souvent être approximés par les courbes de rayonnement du corps noir à une température appropriée, comme celles illustrées à la Figure 8.1.9 de la section précédente.

Contrairement aux spectres continus, la lumière peut également se présenter sous la forme de spectres discrets ou de **spectres de raies** ayant des largeurs de raies très étroites réparties dans les régions spectrales, comme celles illustrées à la Figure 8.2.2. L'excitation d'un gaz à faible pression partielle à l'aide d'un courant électrique, ou son chauffage, produira des spectres de raies. Les ampoules fluorescentes et les panneaux au néon fonctionnent de cette manière (Figure 8.2.1.). Chaque élément présente son propre ensemble caractéristique de lignes, tout comme les molécules, bien que leurs spectres soient généralement beaucoup plus complexes.



**Figure 8.2.1.** Les panneaux au néon fonctionnent en excitant un gaz à faible pression partielle à l'aide d'un courant électrique. Ce panneau montre les effets artistiques élaborés qui peuvent être obtenus. (Crédit : Dave Shaver)

Chaque ligne d'émission est constituée d'une seule longueur d'onde de lumière, ce qui implique que la lumière émise par un gaz est constituée d'un ensemble d'énergies discrètes. Par exemple, lorsqu'une décharge électrique traverse un tube contenant de l'hydrogène gazeux à basse pression, les molécules d' $H_2$  sont brisées en atomes d'H individus et nous voyons une couleur bleu-rose. Le passage de la lumière à travers un prisme produit un spectre de raies, indiquant que cette lumière est composée de photons de quatre longueurs d'onde visibles, comme le montre la Figure 8.2.2.



**Figure 8.2.2.** Comparez les deux types de spectres d'émission : le spectre continu de la lumière blanche (en haut) et les spectres linéaires de la lumière provenant d'atomes de sodium, d'hydrogène, de calcium et de mercure excités.

L'origine des spectres discrets dans les atomes et les molécules était extrêmement déroutante pour les scientifiques à la fin du XIXe siècle, puisque selon la théorie électromagnétique classique, seuls des spectres continus devraient être observés. Plus curieux encore, en 1885, Johann Balmer a pu dériver une équation empirique qui liait les quatre longueurs d'onde visibles de la lumière émise par les atomes d'hydrogène à des nombres entiers. Cette équation est la suivante, dans laquelle  $k$  est une constante :

$$1 / \lambda = k((1 / 4) - (1 / n_2)), n = 3,4,5,6$$

D'autres raies discrètes pour l'atome d'hydrogène ont été découvertes par la suite dans les régions UV et IR. Johannes Rydberg a généralisé les travaux de Balmer et a développé une formule empirique qui prédit toutes les raies d'émission de l'hydrogène, et pas seulement celles limitées au domaine visible, où,  $n_1$  et  $n_2$  sont des entiers,  $n_1 < n_2$ , et  $R_\infty$  est la constante de Rydberg ( $1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ).

$$1 / \lambda = R_\infty((1 / n_1^2) - (1 / n_2^2))$$

**Équation 8.2.1** Équation de Rydberg

Même à la fin du XIXe siècle, la spectroscopie était une science très précise, et les longueurs d'onde de l'hydrogène étaient donc mesurées avec une très grande précision, ce qui impliquait que la constante de

Rydberg pouvait également être déterminée très précisément. Qu'une formule aussi simple que la formule de Rydberg puisse expliquer des mesures aussi précises semblait stupéfiant à l'époque, mais c'est l'explication finale des spectres d'émission par Neils Bohr en 1913 qui a fini par convaincre les scientifiques d'abandonner la physique classique et a stimulé le développement de la mécanique quantique moderne.

### **Le modèle de Bohr**

Suite aux travaux d'Ernest Rutherford et de ses collègues au début du vingtième siècle, l'image d'atomes constitués de noyaux minuscules et denses entourés d'électrons plus légers et encore plus petits se déplaçant continuellement autour du noyau était bien établie. Cette image était appelée le modèle planétaire, car elle représentait l'atome comme un "système solaire" miniature, les électrons tournant autour du noyau comme des planètes autour du soleil. L'atome le plus simple est l'hydrogène, composé d'un seul proton dans le noyau autour duquel se déplace un seul électron. La force électrostatique qui attire l'électron vers le proton ne dépend que de la distance entre les deux particules. La force électrostatique a la même forme que la force gravitationnelle entre deux particules de masse, sauf que la force électrostatique dépend de la magnitude des charges sur les particules (+1 pour le proton et -1 pour l'électron) au lieu de la magnitude des masses des particules qui régissent la force gravitationnelle. Comme les forces peuvent être dérivées des potentiels, il est pratique de travailler avec les potentiels, puisqu'ils sont des formes d'énergie. Le potentiel électrostatique est également appelé potentiel de Coulomb. Comme le potentiel électrostatique a la même forme que le potentiel gravitationnel, selon la mécanique classique, les équations du mouvement devraient être similaires, l'électron se déplaçant autour du noyau sur des orbites circulaires ou elliptiques (d'où l'appellation de modèle "planétaire" de l'atome). Les potentiels de la forme  $V(r)$  qui ne dépendent que de la distance radiale  $r$  sont appelés potentiels centraux. Les potentiels centraux ont une symétrie sphérique, et donc plutôt que de spécifier la position de l'électron dans les coordonnées cartésiennes habituelles ( $x, y, z$ ), il est plus pratique d'utiliser des coordonnées polaires sphériques centrées sur le noyau, consistant en une coordonnée linéaire  $r$  et deux coordonnées angulaires, généralement spécifiées par les lettres grecques thêta ( $\theta$ ) et phi ( $\Phi$ ). Ces coordonnées sont similaires à celles utilisées dans les appareils GPS et la plupart des smartphones qui suivent les positions sur notre terre (presque) sphérique, avec les deux coordonnées angulaires spécifiées par la latitude et la longitude, et la coordonnée linéaire spécifiée par l'élévation du niveau de la mer. En raison de la symétrie sphérique des potentiels centraux, l'énergie et le moment angulaire de l'atome d'hydrogène classique sont des constantes, et les orbites sont contraintes de se situer dans un plan comme les planètes en orbite autour du soleil. Cette description de l'atome en mécanique classique est cependant incomplète, car un électron se déplaçant sur une orbite elliptique serait en train d'accélérer (en changeant de direction) et, selon l'électromagnétisme classique, il devrait émettre continuellement un rayonnement électromagnétique. Cette perte d'énergie orbitale devrait faire en sorte que l'orbite de l'électron devienne de plus en plus petite jusqu'à ce qu'il s'enfonce dans le noyau, ce qui implique que les atomes sont intrinsèquement instables.

En 1913, Niels Bohr a tenté de résoudre le paradoxe atomique en ignorant la prédiction de l'électromagnétisme classique selon laquelle l'électron en orbite dans l'hydrogène émettrait continuellement de la lumière. Au lieu de cela, il a intégré dans la description de l'atome en mécanique classique les idées

de quantification de Planck et la découverte d'Einstein selon laquelle la lumière est constituée de photons dont l'énergie est proportionnelle à leur fréquence. Bohr a supposé que l'électron en orbite autour du noyau n'émettrait normalement aucun rayonnement (hypothèse de l'état stationnaire), mais qu'il émettrait ou absorberait un photon s'il se déplaçait sur une orbite différente. L'énergie absorbée ou émise refléterait les différences entre les énergies orbitales selon cette équation :

$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = h\nu = h(c / \lambda)$$

### Équation 8.2.2 Différence d'énergie orbitale

Dans cette équation,  $h$  est la constante de Planck et  $E_i$  et  $E_f$  sont les énergies orbitales initiale et finale, respectivement. La valeur absolue de la différence d'énergie est utilisée, puisque les fréquences et les longueurs d'onde sont toujours positives. Au lieu de permettre des valeurs continues pour le moment angulaire, l'énergie et le rayon de l'orbite, Bohr a supposé que seules des valeurs discrètes pouvaient être obtenues (en fait, la quantification de l'une de ces valeurs impliquerait que les deux autres soient également quantifiées). L'expression de Bohr pour les énergies quantifiées est la suivante :

$$E_n = -kn^2, n = 1, 2, 3, \dots$$

Dans cette expression,  $k$  est une constante comprenant des constantes fondamentales telles que la masse et la charge de l'électron et la constante de Planck. En insérant l'expression pour les énergies des orbites dans l'équation pour  $\Delta E$ , on obtient

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

Ou

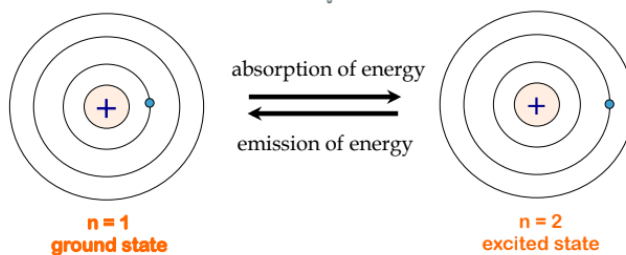
$$1 / \lambda = khc\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

qui est identique à l'équation de Rydberg pour

$$R_\infty = khc$$

. Lorsque Bohr a calculé sa valeur théorique pour la constante de Rydberg,  $R_\infty$ , et l'a comparée à la valeur acceptée expérimentalement, il a obtenu un excellent accord. La constante de Rydberg étant l'une des constantes les plus précisément mesurées à l'époque, ce niveau d'accord était étonnant et signifiait que **le modèle de Bohr** était pris au sérieux, malgré les nombreuses hypothèses dont Bohr avait besoin pour le dériver.

Les quelques niveaux d'énergie les plus bas sont illustrés à la Figure 8.2.3. L'une des lois fondamentales de la physique est que la matière est plus stable avec l'énergie la plus basse possible. Ainsi, l'électron d'un atome d'hydrogène se déplace généralement sur l'orbite  $n = 1$ , l'orbite dans laquelle il a la plus faible énergie. Lorsque l'électron se trouve sur cette orbite de plus faible énergie, on dit que l'atome est dans son **état électronique fondamental** (ou simplement **état fondamental**). Si l'atome reçoit de l'énergie d'une source extérieure, il est possible que l'électron se déplace vers une orbite avec une valeur  $n$  plus élevée et l'atome se trouve alors dans un **état électronique excité** (ou simplement un **état excité**) avec une énergie plus élevée.



**Figure 8.2.3.** À gauche, un atome d'hydrogène est représenté dans l'état d'énergie le plus bas, appelé état fondamental, où l'électron se trouve sur l'orbite  $n = 1$ . Lorsque l'atome absorbe de l'énergie, l'électron est promu à une orbite supérieure, ce qui donne lieu à un état moins stable et plus énergétique, illustré à droite, appelé état excité. Pour revenir à l'état fondamental, l'atome doit émettre de l'énergie.

Lorsqu'un électron passe d'un état excité (orbite d'énergie supérieure) à un état moins excité, ou état fondamental, la différence d'énergie est émise sous forme de photon. De même, si un photon est absorbé par un atome, l'énergie du photon fait passer un électron d'une orbite de plus basse énergie à une orbite plus excitée. Nous pouvons relier l'énergie des électrons dans les atomes à ce que nous avons appris précédemment sur l'énergie. La loi de la conservation de l'énergie stipule que nous ne pouvons ni créer ni détruire l'énergie. Ainsi, si une certaine quantité d'énergie externe est nécessaire pour exciter un électron d'un niveau d'énergie à un autre, cette même quantité d'énergie sera libérée lorsque l'électron retournera à son état initial (Figure 8.2.2.). En effet, un atome peut "stocker" de l'énergie en l'utilisant pour faire passer un électron à un état d'énergie supérieure et la libérer lorsque l'électron revient à un état inférieur. L'énergie peut être libérée sous la forme d'un quantum d'énergie, lorsque l'électron revient à son état fondamental (par exemple, de  $n = 5$  à  $n = 1$ ), ou elle peut être libérée sous la forme de deux ou plusieurs quanta plus petits lorsque l'électron tombe dans un état intermédiaire, puis dans l'état fondamental (par exemple, de  $n = 5$  à  $n = 4$ , en émettant un quantum, puis à  $n = 1$ , en émettant un deuxième quantum).

Puisque le modèle de Bohr n'implique qu'un seul électron, il peut également être appliqué aux ions à électron unique  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ , etc., qui ne diffèrent de l'hydrogène que par leur charge nucléaire, de sorte que les atomes et les ions à électron unique sont collectivement appelés atomes de type hydrogène. L'expression de l'énergie des atomes de type hydrogène est une généralisation de l'énergie de l'atome d'hydrogène, dans laquelle  $Z$  est la charge nucléaire (+1 pour l'hydrogène, +2 pour He, +3 pour Li, etc.) et  $k$  a une valeur de  $2,179 \times 10^{-18}$  J.

$$E_n = -kZ^2n^{-2}$$

La taille des orbites circulaires des atomes de type hydrogène est donnée en fonction de leur rayon par l'expression suivante, dans laquelle  $a_0$  est une constante appelée rayon de Bohr, dont la valeur est de  $5,292 \times 10^{-11}$  m :

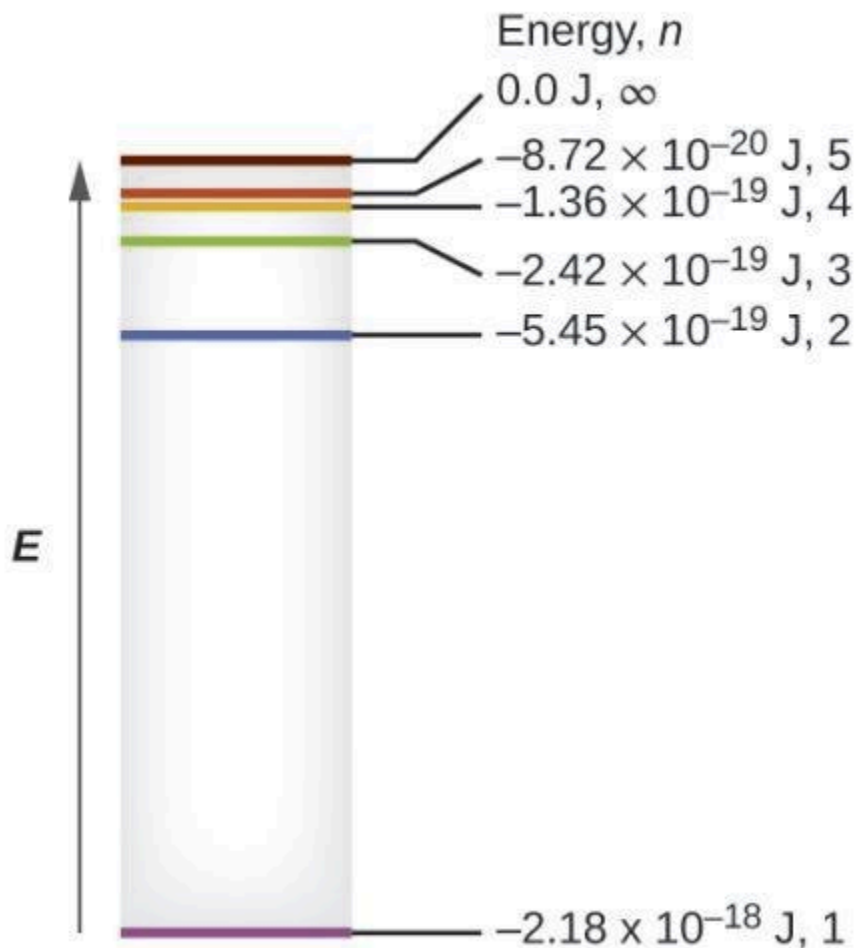
$$r = n^2 Z a_0$$

**Équation 8.2.3** Rayon orbital

L'équation nous montre également que lorsque l'énergie de l'électron augmente (lorsque  $n$  augmente), l'électron se trouve à une plus grande distance du noyau. C'est ce qu'implique la dépendance inverse de  $r$  dans le potentiel de Coulomb, puisque, lorsque l'électron s'éloigne du noyau, l'attraction électrostatique entre lui et le noyau diminue, et il est moins bien maintenu dans l'atome. Notez que plus  $n$  est grand et plus les orbites sont grandes, plus leurs énergies se rapprochent de zéro, et donc les limites  $n \rightarrow \infty$ , et  $r \rightarrow \infty$  impliquent que  $E = 0$  correspond à la limite d'ionisation où l'électron est complètement éloigné du noyau. Ainsi, pour l'hydrogène à l'état fondamental  $n = 1$ , l'énergie d'ionisation serait :

$$\Delta E = E_n \rightarrow \infty - E_1 = 0 + k = k$$

Trois paradoxes extrêmement déroutants ayant été résolus (le rayonnement du corps noir, l'effet photoélectrique et l'atome d'hydrogène), et tous impliquant la constante de Planck de manière fondamentale, il est devenu évident pour la plupart des physiciens de l'époque que les théories classiques qui fonctionnaient si bien dans le monde macroscopique étaient fondamentalement erronées et ne pouvaient être étendues au domaine microscopique des atomes et des molécules. Malheureusement, malgré la remarquable réussite de Bohr, qui a réussi à trouver une expression théorique pour la constante de Rydberg, il n'a pas pu étendre sa théorie à l'atome le plus simple, l'hydrogène, qui ne possède que deux électrons. Le modèle de Bohr présentait de graves lacunes, car il était encore basé sur la notion d'orbites précises de la mécanique classique, un concept qui s'est avéré par la suite indéfendable dans le domaine microscopique, lorsqu'un modèle approprié de mécanique quantique a été développé pour remplacer la mécanique classique.



**Figure 8.2.4.** Nombres quantiques et niveaux d'énergie dans un atome d'hydrogène. Plus la valeur calculée est négative, plus l'énergie est faible.

### Exemple 8.2.1 – Calculer l'énergie d'un électron dans une orbite de Bohr

Les premiers chercheurs étaient très enthousiastes lorsqu'ils ont pu prédire l'énergie d'un électron à une distance particulière du noyau d'un atome d'hydrogène. Si une étincelle propulse l'électron d'un atome d'hydrogène sur une orbite avec  $n = 3$ , quelle est l'énergie calculée, en joules, de l'électron ?

#### Solution

L'énergie de l'électron est donnée par cette équation :

$$E = -kZ^2n^2$$

Le numéro atomique,  $Z$ , de l'hydrogène est 1 ;  $k = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J}$  ; et l'électron est caractérisé par une valeur  $n$  de 3. Ainsi,

$$E = -(2.179 \times 10^{-18} \text{ J}) \times (1)^2(3)^2 = -2.421 \times 10^{-19} \text{ J}$$

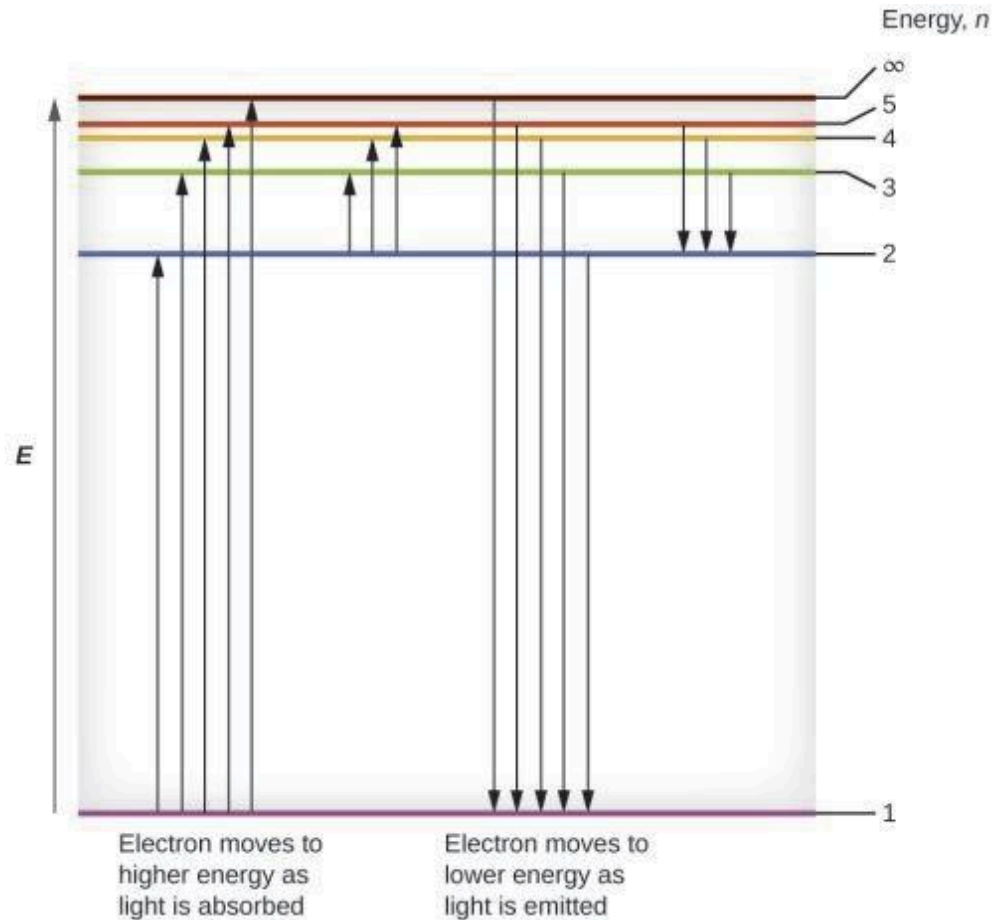
**Vérifiez votre apprentissage 8.2.1 – Calculer l'énergie d'un électron dans une orbite de Bohr**



L'électron de la Figure 8.2.4. est promu encore plus loin sur une orbite avec  $n = 6$ . Quelle est sa nouvelle énergie ?

**Réponse**

$$-6,053 \times 10^{-20} \text{ J}$$



**Figure 8.2.4.** Les lignes horizontales indiquent l'énergie relative des orbites dans le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène, et les flèches verticales représentent l'énergie des photons absorbés (à gauche) ou émis (à droite) lorsque les électrons se déplacent entre ces orbites.

**Exemple 8.2.2 – Calculer l'énergie et la longueur d'onde des transitions d'électron dans un système (Bohr) à un électron**

Quelle est l'énergie (en joules) et la longueur d'onde (en mètres) de la raie du spectre de l'hydrogène qui représente le mouvement d'un électron de l'orbite de Bohr avec  $n = 4$  à l'orbite avec  $n = 6$  ? Dans quelle partie du spectre électromagnétique trouve-t-on ce rayonnement ?

**Solution**

Dans ce cas, l'électron commence avec  $n = 4$ , donc  $n_1 = 4$ . Il s'immobilise sur l'orbite  $n = 6$ , donc  $n_2 = 6$ . La différence d'énergie entre les deux états est donnée par cette expression :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 2.179 \times 10^{-18} \left( \left( \frac{1}{n_1^2} \right) - \left( \frac{1}{n_2^2} \right) \right)$$

$$\Delta E = 2.179 \times 10^{-18} \left( \left( \frac{1}{4^2} \right) - \left( \frac{1}{6^2} \right) \right)$$

$$\Delta E = 2.179 \times 10^{-18} \left( \left( \frac{1}{16} \right) - \left( \frac{1}{36} \right) \right)$$

$$\Delta E = 7.566 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Cette différence d'énergie est positive, ce qui indique qu'un photon entre dans le système (est absorbé) pour exciter l'électron de l'orbite  $n = 4$  jusqu'à l'orbite  $n = 6$ . La longueur d'onde d'un photon avec cette énergie est trouvée par l'expression

$$E = h(c / \lambda)$$

Le réarrangement donne :

$$\begin{aligned} \lambda &= hc/E \\ &= (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} / 7.566 \times 10^{-20} \text{ J} \\ &= 2.626 \times 10^{-6} \text{ m} \end{aligned}$$

D'après la Figure 8.2.1. du concept précédente, nous pouvons voir que cette longueur d'onde se trouve dans la partie infrarouge du spectre électromagnétique.

### Vérifiez votre apprentissage 8.2.2 – Calculer l'énergie et la longueur d'onde des transitions d'électron dans un système (Bohr) à un électron

Quelle est l'énergie en joules et la longueur d'onde en mètres du photon produit lorsqu'un électron tombe du niveau  $n = 5$  au niveau  $n = 3$  dans un ion  $\text{He}^+$  ( $Z = 2$  pour  $\text{He}^+$ ) ?

#### Réponse

$$6,198 \times 10^{-19} \text{ J}; 3,205 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène permet de comprendre le comportement de la matière au niveau microscopique, mais il ne rend pas compte des interactions électron-électron dans les atomes comportant plus d'un électron. Il introduit cependant plusieurs caractéristiques importantes de tous les modèles utilisés pour décrire la distribution des électrons dans un atome. Ces caractéristiques sont les suivantes :

Les énergies des électrons (niveaux d'énergie) dans un atome sont quantifiées, décrites par des **nombre quantiques** : des nombres entiers n'ayant qu'une valeur spécifique autorisée et utilisés pour caractériser l'arrangement des électrons dans un atome.

L'énergie d'un électron augmente avec la distance qui le sépare du noyau.

Les énergies discrètes (lignes) dans les spectres des éléments résultent d'énergies électroniques quantifiées.

Parmi ces caractéristiques, la plus importante est le postulat des niveaux d'énergie quantifiés pour un électron dans un atome. En conséquence, ce modèle a posé la base du modèle mécanique quantique de l'atome. Bohr a reçu un prix Nobel de physique pour ses contributions à notre compréhension de la structure des atomes et de la manière dont celle-ci est liée aux émissions de spectres de raies.

#### ★ Questions

1. La lumière produite par un panneau au néon rouge est due à l'émission de lumière par des atomes

de néon excités. Décrivez qualitativement le spectre produit par le passage de la lumière d'une lampe au néon à travers un prisme.

2. Une ligne violet brillant apparaît à 435,8 nm dans le spectre d'émission de la vapeur de mercure. Quelle quantité d'énergie, en joules, doit être libérée par un électron dans un atome de mercure pour produire un photon de cette lumière?

3. Une lumière d'une longueur d'onde de 614,5 nm a une allure orange.

- Quelle est l'énergie, en joules, par photon de cette lumière orange ?
- Quelle est l'énergie en eV ( $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ )?

4. Un photon de lumière produit par un laser chirurgical a une énergie de  $3,027 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

- Calculez la fréquence et la longueur d'onde du photon.
- Quelle est l'énergie totale contenue dans 1 mole de photons?
- Quelle est la couleur de la lumière émise?

5. Le spectre d'émission du césium contient deux raies dont les fréquences sont (a)  $3,45 \times 10^{14} \text{ Hz}$  et (b)  $6,53 \times 10^{14} \text{ Hz}$ .

- Quelles sont les longueurs d'onde et les énergies par photon de ces deux raies ?
- De quelle couleur sont les raies ?

### ★★ Questions

6. Les écrans de télévision et d'ordinateur en couleurs RVB utilisent des tubes cathodiques qui produisent des couleurs en mélangeant la lumière rouge, verte et bleue. Si nous regardons l'écran avec une loupe, nous pouvons voir des points individuels s'allumer et s'éteindre au fur et à mesure que les couleurs changent.

- En utilisant un spectre de lumière visible, déterminez la longueur d'onde approximative de chacune de ces couleurs.
- Quelle est la fréquence et l'énergie d'un photon de chacune de ces couleurs ?

7.

- Quelle est la fréquence seuil du sodium métal si un photon de fréquence  $6,66 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  éjecte un électron d'énergie cinétique  $7,74 \times 10^{-20} \text{ J}$  ?
- L'effet photoélectrique sera-t-il observé si le sodium est exposé à une lumière orange ?

8. Des atomes de lithium chauffés émettent des photons de lumière d'une énergie de  $2,961 \times 10^{-19} \text{ J}$ . Calculez la fréquence et la longueur d'onde de l'un de ces photons.

- Quelle est l'énergie totale d'une mole de ces photons ?
- Quelle est la couleur de la lumière émise ?

9. Les photons du rayonnement infrarouge sont responsables d'une grande partie de la chaleur que nous ressentons lorsque nous tenons nos mains devant un feu. Ces photons réchauffent également d'autres objets. Combien de photons infrarouges d'une longueur d'onde de  $1,5 \times 10^{-6} \text{ m}$  doivent être absorbés par l'eau pour réchauffer une tasse d'eau (175 g) de  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  ?

10. Les yeux de certains reptiles transmettent un seul signal visuel au cerveau lorsque les récepteurs

visuels sont frappés par des photons d'une longueur d'onde de 850 nm. Si une énergie totale de  $3,15 \times 10^{-14}$  J est nécessaire pour déclencher le signal, quel est le nombre minimal de photons qui doivent frapper le récepteur ?

### Réponses

1. Le spectre est constitué de lignes colorées, dont au moins une (probablement la plus brillante) est rouge.
2.  $4,56 \times 10^{-19}$  J
3. a)  $3,233 \times 10^{-19}$  J; b) 2,018 eV
4. a)  $\nu = 4,568 \times 10^{14}$  s; b)  $\lambda = 656,3$  nm; c) Energy  $\text{mol}^{-1} = 1,823 \times 10^5$  J  $\text{mol}^{-1}$ ; rouge
5. a)  $\lambda = 8,69 \times 10^{-7}$  m;  $E = 2,29 \times 10^{-19}$  J; (b)  $\lambda = 4,59 \times 10^{-7}$  m;  $E = 4,33 \times 10^{-19}$  J; La couleur de (a) est rouge ; (b) est bleue.
6. Rouge : 660 nm;  $4,54 \times 10^{14}$  Hz;  $3,01 \times 10^{-19}$  J. Vert : 520 nm;  $5,77 \times 10^{14}$  Hz;  $3,82 \times 10^{-19}$  J. Bleu : 440 nm;  $6,81 \times 10^{14}$  Hz;  $4,51 \times 10^{-19}$  J. Des nombres légèrement différents sont également possibles.
7. a)  $5,49 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ; b) non
8. a) Énergie dans 1 mole de photons : 178,3 kJ; b) couleur : rouge
9.  $8,3 \times 10^{22}$  photons
10.  $1,3 \times 10^5$  photons

## 8.3 - DUALITÉ ONDE-PARTICULE DE LA MATIÈRE ET DE L'ÉNERGIE

---

Einstein supposait initialement que les photons avaient une masse nulle, ce qui en faisait une sorte de particule particulière. En 1905, cependant, il a publié sa *théorie spéciale de la relativité*, qui met en relation l'énergie et la masse selon l'équation suivante :

$$E = hv = h(c / \lambda) = mc^2$$

### Équation 8.3.1 Relation énergie-masse

Selon cette théorie, un photon de longueur d'onde  $\lambda$  et de fréquence  $\nu$  a une masse non nulle, qui est donnée comme suit :

$$m = E/c^2 = hv / c^2 = h\lambda / c$$

### Équation 8.3.2 Relation énergie-masse du photon

En d'autres termes, la lumière, qui avait toujours été considérée comme une onde, possède également des propriétés typiques des particules, une condition connue sous le nom de dualité onde-particule (principe selon lequel la matière et l'énergie ont des propriétés typiques à la fois des ondes et des particules). Selon les conditions, la lumière peut être considérée soit comme une onde, soit comme une particule.

L'une des premières personnes à s'intéresser au comportement particulier du monde microscopique fut Louis de Broglie. Il a posé la question suivante : Si le rayonnement électromagnétique peut avoir un caractère particulaire, les électrons et autres particules submicroscopiques peuvent-ils avoir un caractère ondulatoire ? Dans sa thèse de doctorat de 1925, de Broglie a étendu aux particules matérielles la dualité onde-particule de la lumière utilisée par Einstein pour résoudre le paradoxe de l'effet photoélectrique. Il a prédit qu'une particule ayant une masse  $m$  et une vitesse  $v$  (c'est-à-dire une quantité de mouvement linéaire  $p$ ) devrait également présenter le comportement d'une onde avec une longueur d'onde de valeur  $\lambda$ , donnée par cette expression dans laquelle  $h$  est la constante de Planck bien connue :

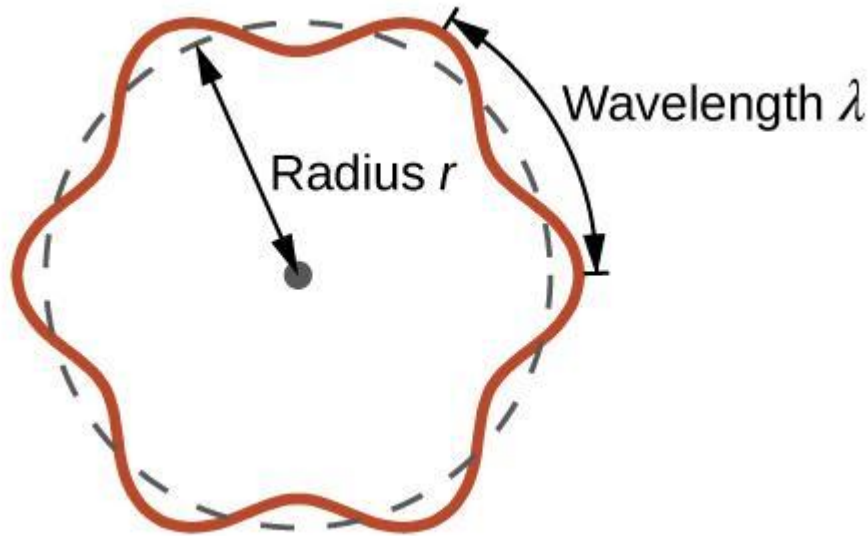
$$\lambda = h/mv = hp$$

### Équation 8.3.3 Équation du moment cinétique de la longueur d'onde

C'est ce qu'on appelle la *longueur d'onde de de Broglie*. Contrairement aux autres valeurs de  $\lambda$  abordées dans ce chapitre, la longueur d'onde de de Broglie est une caractéristique des particules et autres corps, et non du rayonnement électromagnétique (notez que cette équation fait intervenir la vitesse [ $v$ , m/s], et non la fréquence [ $\nu$ , Hz]. Bien que ces deux symboles semblent presque identiques, ils signifient des choses très différentes). Alors que Bohr avait postulé que l'électron était une particule orbitant autour du noyau dans des

orbites quantifiées, de Broglie a soutenu que l'hypothèse de quantification de Bohr pouvait être expliquée si l'électron n'était pas considéré comme une particule, mais plutôt comme une onde stationnaire circulaire telle que seul un nombre entier de longueurs d'onde pouvait s'insérer exactement dans l'orbite (Figure 8.3.1.).

$$2\pi r = n\lambda, n = 1, 2, 3, \dots$$



**Figure 8.3.1.** Si l'on considère l'électron comme une onde qui tourne autour du noyau, un nombre entier de longueurs d'onde doit s'insérer dans l'orbite pour que ce comportement d'onde stationnaire soit possible.

Pour une orbite circulaire de rayon  $r$ , la circonférence est de  $2\pi r$ , et donc la condition de de Broglie est :

$$2\pi r = n\lambda, n=1,2,3,\dots$$

Puisque l'expression de de Broglie relie la longueur d'onde à la quantité de mouvement et, par conséquent, à la vitesse, ceci implique :

$$2\pi r = n\lambda = nhp = nhmv = nhrmvr = nhrL$$

Cette expression peut être réarrangée pour donner la formule de Bohr pour la quantification de l'élan angulaire :

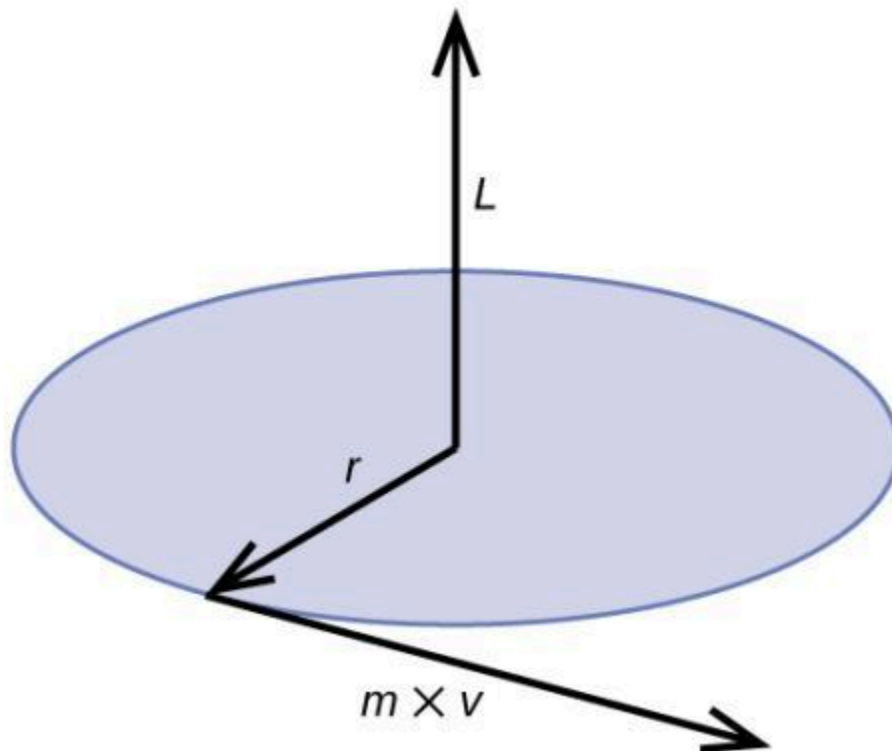
$$L = nh^2\pi = n\hbar$$

$$(\hbar = h^2\pi)$$

#### Équation 8.3.4 Quantification de l'élan angulaire

L'élan angulaire classique  $L$  pour un mouvement circulaire est égal au produit du rayon du cercle par l'élan de la particule en mouvement  $p$ .

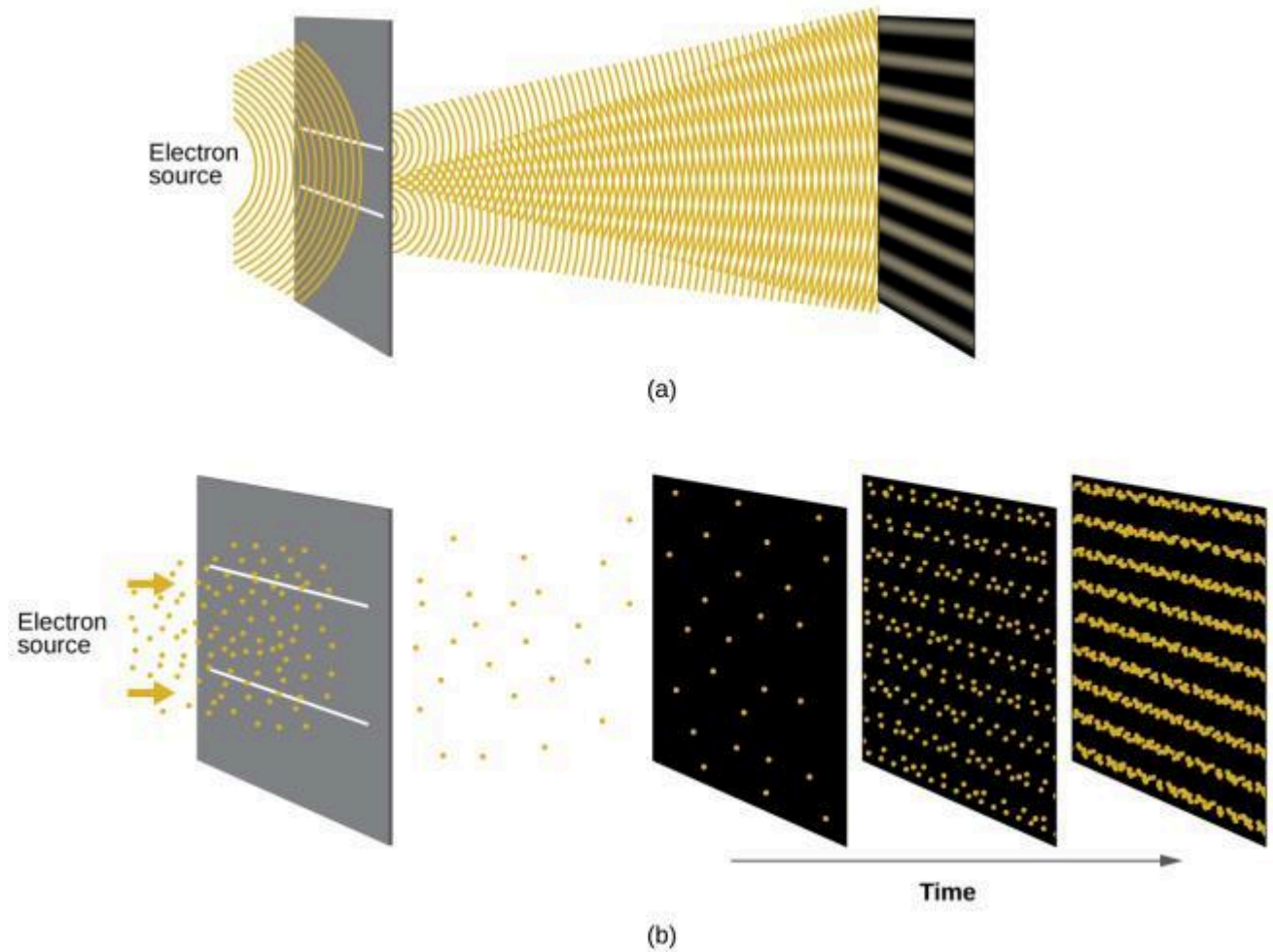
$$L = rp = rmv \text{ (pour un mouvement circulaire)}$$



**Figure 8.3.2.** Le diagramme montre l'élan angulaire pour un mouvement circulaire.

Peu de temps après que de Broglie ait proposé la nature ondulatoire de la matière, deux scientifiques des Laboratoires Bell, C. J. Davisson et L. H. Germer, ont démontré expérimentalement que les électrons peuvent avoir un comportement ondulatoire en montrant un modèle d'interférence pour les électrons se déplaçant à travers un motif atomique régulier dans un cristal. Les couches atomiques régulièrement espacées ont servi de fentes, comme dans d'autres expériences d'interférence. Comme l'espacement entre les couches servant de fentes doit être similaire à la longueur d'onde de l'onde testée pour qu'un modèle d'interférence se forme, Davisson et Germer ont utilisé une cible en nickel cristallin pour leurs "fentes", car l'espacement des atomes dans le réseau était approximativement le même que les longueurs d'onde de Broglie des électrons qu'ils ont utilisés. La Figure 8.3.3. montre un modèle d'interférence. Elle est étonnamment similaire aux modèles d'interférence de la lumière présentés dans l'exemple de détermination de la fréquence et de la longueur d'onde des rayonnements du sujet 8.1. La Figure 8.3.3. illustre la dualité onde-particule de la matière en observant ce qui se passe lorsque les collisions d'électrons sont enregistrées sur une longue période. Au départ, lorsque seuls quelques électrons ont été enregistrés, ils présentent un comportement clairement particulaire, étant arrivés en petits paquets localisés qui semblent aléatoires. Au fur et à mesure que de plus en plus d'électrons arrivent et sont enregistrés, un modèle d'interférence clair, qui est la marque d'un comportement ondulatoire, apparaît. Il apparaît donc que, bien que les électrons soient de petites particules localisées, leur mouvement ne suit pas les équations du mouvement impliquées par la mécanique classique, mais qu'il est régi par une sorte d'équation d'onde qui régit une distribution de probabilité, même pour le mouvement d'un seul électron.

Ainsi, la dualité onde-particule observée pour la première fois avec les photons est en fait un comportement fondamental intrinsèque à toutes les particules quantiques.



**Figure 8.3.3.** (a) Le modèle d'interférence des électrons traversant des fentes très rapprochées démontre que les particules quantiques telles que les électrons peuvent présenter un comportement ondulatoire. (b) Les résultats expérimentaux illustrés ici démontrent la dualité onde-particule des électrons. Les électrons passent à travers des fentes très rapprochées, formant un modèle d'interférence, avec un nombre croissant d'électrons enregistrés de l'image de gauche à celle de droite. Avec seulement quelques électrons enregistrés, il est clair que les électrons arrivent sous forme de "particules" individuelles localisées, mais dans une tendance apparemment aléatoire. Au fur et à mesure que les électrons arrivent, un modèle d'interférence semblable à une onde commence à émerger. Notez que la probabilité de la localisation finale de l'électron est toujours régie par la distribution de type ondulatoire, même pour un seul électron, mais elle peut être observée plus facilement si de nombreuses collisions d'électrons ont été enregistrées.

Regardez le dessin animé Dr. Quantum – Expérience de la double fente pour une description facile à comprendre de la dualité onde-particule et des expériences associées.

### Exemple 8.3.1 – Calcul de la longueur d'onde d'une particule



Si un électron se déplace à une vitesse de  $1,000 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$  et a une masse de  $9,109 \times 10^{-28} \text{ g}$ , quelle est sa longueur d'onde ?

**Solution**

Nous pouvons utiliser l'équation de de Broglie pour résoudre ce problème, mais nous devons d'abord effectuer une conversion des unités de la constante de Planck. Vous avez appris précédemment que  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$ . Ainsi, nous pouvons écrire  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$  comme  $6,626 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2/\text{s}$ .

$$\begin{aligned}\lambda &= h/mv \\ &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ kgm}^2/\text{s} (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.000 \times 10^7 \text{ m/s}) \\ &= 7.274 \times 10^{-11} \text{ m}\end{aligned}$$

C'est une petite valeur, mais elle est nettement plus grande que la taille d'un électron dans la vision classique (d'une particule). Cette taille est du même ordre de grandeur que la taille d'un atome. Cela signifie que le comportement ondulatoire de l'électron sera perceptible dans un atome.

**Vérifiez votre apprentissage 8.3.1 – Calcul de la longueur d'onde d'une particule**

Calculez la longueur d'onde d'une balle de softball d'une masse de 100 g se déplaçant à une vitesse de  $35 \text{ m s}^{-1}$ , en supposant qu'elle peut être modélisée comme une particule unique.

**Réponse**

$1,9 \times 10^{-34} \text{ m}$ . Nous ne pensons jamais qu'une balle de baseball lancée a une longueur d'onde, car cette longueur d'onde est si petite qu'elle est impossible à détecter par nos sens ou tout autre instrument connu (à proprement parler, la longueur d'onde d'une vraie balle de baseball correspondrait aux longueurs d'onde des atomes et molécules qui la composent, qui, bien que beaucoup plus grandes que cette valeur, seraient encore microscopiques). La longueur d'onde de de Broglie n'est appréciable que pour la matière qui a une très petite masse et/ou une très grande vitesse.

Werner Heisenberg a étudié les limites de la précision avec laquelle nous pouvons mesurer les propriétés d'un électron ou d'autres particules microscopiques. Il a déterminé qu'il existe une limite fondamentale à la précision avec laquelle on peut mesurer simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule. Plus nous mesurons avec précision la quantité de mouvement d'une particule, moins nous pouvons déterminer avec précision sa position à ce moment-là, et vice versa. Ceci est résumé dans ce que nous appelons aujourd'hui le **principe d'incertitude d'Heisenberg** : *il est fondamentalement impossible de déterminer simultanément et exactement à la fois la quantité de mouvement et la position d'une particule*. Pour une particule de masse  $m$  se déplaçant à la vitesse  $v_x$  dans la direction  $x$  (ou de manière équivalente avec une quantité de mouvement  $p_x$ ), le produit de l'incertitude sur la position,  $\Delta x$ , et de l'incertitude sur la quantité de mouvement,  $\Delta p_x$ , doit être supérieur ou égal à  $\hbar / 2$  (rappelons que  $\hbar = h / (2\pi)$ , la valeur de la constante de Planck divisée par  $2\pi$ ).

$$\Delta x \times \Delta p_x = (\Delta x)(m\Delta v) \geq \hbar / 2$$

### Équation 8.3.5 Principe d'incertitude d'Heisenberg

Cette équation nous permet de calculer la limite de la précision avec laquelle nous pouvons connaître à la fois la position simultanée d'un objet et son élan. Par exemple, si nous améliorons notre mesure de la position d'un électron de manière à ce que l'incertitude sur la position ( $\Delta x$ ) ait une valeur de, disons, 1 pm ( $10^{-12}$  m, environ 1% du diamètre d'un atome d'hydrogène), alors notre détermination de sa quantité de mouvement doit avoir une incertitude d'au moins

$$\Delta p = m\Delta v = \hbar / (2\Delta x) = (1.055 \times 10^{-34} \text{ kgm}^2 / \text{s}) / (2 \times 1 \times 10^{-12} \text{ m}) = 5 \times 10^{-23} \text{ kgm} / \text{s}$$

La valeur de  $\hbar$  n'est pas grande, donc l'incertitude de la position ou l'élan d'un objet macroscopique comme une balle de baseball est trop insignifiante pour être observée. Cependant, la masse d'un objet microscopique tel qu'un électron est suffisamment petite pour que l'incertitude puisse être grande et significative.

Il convient de noter que le principe d'incertitude d'Heisenberg ne se limite pas aux incertitudes de position et de l'élan, mais qu'il relie également d'autres variables dynamiques. Par exemple, lorsqu'un atome absorbe un photon et effectue une transition d'un état d'énergie à un autre, l'incertitude sur l'énergie et l'incertitude sur le temps nécessaire à la transition sont liées de manière similaire, comme  $\Delta E \Delta t \geq \hbar / 2$ . Comme nous le verrons plus loin, même les composantes vectorielles du moment angulaire ne peuvent pas toutes être spécifiées exactement simultanément.

Le principe d'Heisenberg impose des limites ultimes à ce qui est connaissable en science. On peut montrer que le principe d'incertitude est une conséquence de la dualité onde-particule, qui est au cœur de ce qui distingue la théorie quantique moderne de la mécanique classique. Rappelons que les équations du mouvement obtenues à partir de la mécanique classique sont des trajectoires où, à tout instant donné, la position et la quantité de mouvement d'une particule peuvent être déterminées exactement. Le principe d'incertitude d'Heisenberg implique qu'une telle vision est intenable dans le domaine microscopique et que des limitations fondamentales régissent le mouvement des particules quantiques. Cela ne signifie pas que les particules microscopiques ne se déplacent pas selon des trajectoires, mais simplement que les mesures des trajectoires sont limitées dans leur précision. Dans le domaine de la mécanique quantique, les mesures introduisent des changements dans le système qui est observé.

Lisez cet article qui décrit une récente démonstration macroscopique du principe d'incertitude appliqué à des objets microscopiques.

### ★ Questions

1. Calculez la longueur d'onde d'une balle de baseball, dont la masse est de 149 g et la vitesse de 100 mi/h.
2. Calculez la longueur d'onde d'un neutron qui se déplace à  $3,00 \times 10^3$  m/s (en Å ou pm).
3. Calculez la longueur d'onde (en mètres) associée à une balle de 42 g dont la vitesse est de 80 m/s.

4. Calculez les longueurs d'onde de de Broglie des éléments suivants :

- a) Une balle de 8g avec une vitesse de  $340\text{ms}^{-1}$ .
- b) Une particule de  $10^{-5}\text{g}$  avec une vitesse de  $10^{-5}\text{ms}^{-1}$ .
- c) Une particule de  $10^{-8}\text{g}$  avec une vitesse de  $10^{-8}\text{ms}^{-1}$ .
- d) Un électron se déplaçant à une vitesse de  $4,8 \times 10^6\text{ms}^{-1}$ .

### Réponses

1.  $9,95 \times 10^{-35}$
2.  $1,32 \text{ \AA}$ , soit  $132 \text{ pm}$
3.  $1,97 \times 10^{-34} \text{ m}$
4. (a)  $2,44 \times 10^{-33}$  (b)  $6,626 \times 10^{-21}$  (c)  $6,626 \times 10^{-15}$  (d)  $1,52 \times 10^{-10}$

## 8.4 - MÉCANIQUE QUANTIQUE

---

Peu après que de Broglie eut publié ses idées selon lesquelles l'électron d'un atome d'hydrogène pouvait être considéré comme une onde circulaire stationnaire plutôt que comme une particule se déplaçant sur des orbites circulaires quantifiées, comme l'avait soutenu Bohr, Erwin Schrödinger a étendu les travaux de de Broglie en incorporant la relation de Broglie dans une équation d'onde, obtenant ce qui est aujourd'hui connu sous le nom d'*équation de Schrödinger*. Lorsque Schrödinger a appliqué son équation à des atomes de type hydrogène, il a pu reproduire l'expression de Bohr pour l'énergie et, par conséquent, la formule de Rydberg régissant les spectres de l'hydrogène, et ce sans avoir à invoquer les hypothèses de Bohr sur les états stationnaires et les orbites, les moments angulaires et les énergies quantifiés ; la quantification dans la théorie de Schrödinger était une conséquence naturelle des mathématiques sous-jacentes de l'équation d'onde. Comme de Broglie, Schrödinger considérait initialement l'électron dans l'hydrogène comme une onde physique plutôt que comme une particule, mais alors que de Broglie pensait à l'électron en termes d'ondes stationnaires circulaires, Schrödinger pensait plutôt en termes d'ondes stationnaires tridimensionnelles, ou de **fonctions d'onde**, représentées par la lettre grecque psi,  $\psi$ . Quelques années plus tard, Max Born a proposé une interprétation de la fonction d'onde  $\psi$  qui est toujours acceptée aujourd'hui : Les électrons sont toujours des particules, et donc les ondes représentées par  $\psi$  ne sont pas des ondes physiques mais, au contraire, des amplitudes de probabilité complexes. Le carré de l'amplitude d'une fonction d'onde  $|\psi|^2$  décrit la probabilité que la particule quantique soit présente près d'un certain endroit dans l'espace. Cela signifie que les fonctions d'onde peuvent être utilisées pour déterminer la distribution de la densité de l'électron par rapport au noyau dans un atome. Sous sa forme la plus générale, l'équation de Schrödinger peut s'écrire comme suit :

$$\mathcal{H}\psi = E\psi$$

### Équation 8.4.1 Équation de Schrödinger

$\mathcal{H}$  est l'opérateur Hamiltonien, un ensemble d'opérations mathématiques représentant l'énergie totale de la particule quantique (comme un électron dans un atome),  $\psi$  est la fonction d'onde de cette particule qui peut être utilisée pour trouver la distribution spéciale de la probabilité de trouver la particule, et  $E$  est la valeur réelle de l'énergie totale de la particule.

Les travaux de Schrödinger, ainsi que ceux de Heisenberg et de nombreux autres scientifiques qui ont suivi leurs traces, sont généralement désignés sous le nom de **mécanique quantique**.

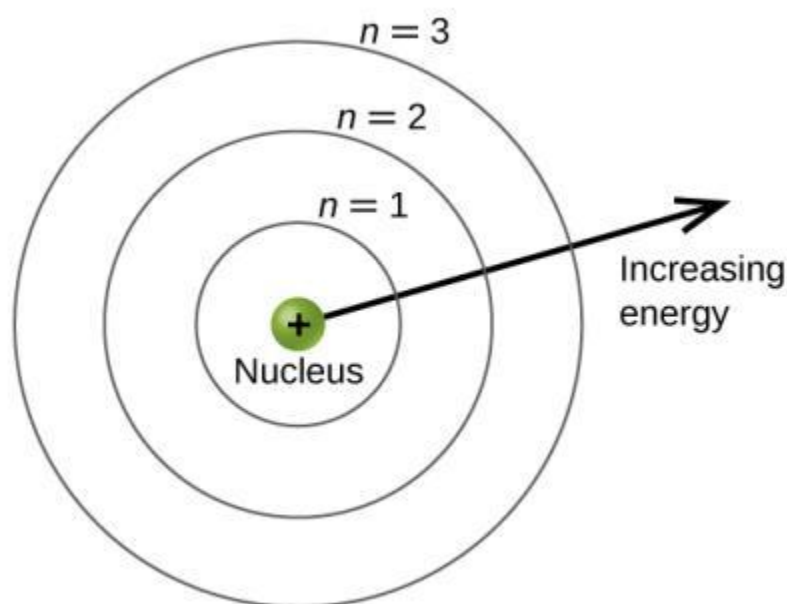
Vous avez peut-être aussi entendu parler de Schrödinger en raison de sa célèbre expérience de pensée. Cette histoire explique les concepts de superposition et d'intrication en relation avec un chat dans une boîte avec du poison.

### Comprendre la théorie quantique des électrons dans les atomes

L'objectif de cette section est de comprendre les orbitales électroniques (emplacement des électrons dans les atomes), leurs différentes énergies et d'autres propriétés. L'utilisation de la théorie quantique permet la meilleure compréhension de ces sujets. Cette connaissance est un précurseur des liaisons chimiques.

Comme nous l'avons décrit précédemment, les électrons dans les atomes ne peuvent exister que sur des niveaux d'énergie discrets, mais pas entre eux. On dit que l'énergie d'un électron dans un atome est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle ne peut être égale qu'à certaines valeurs spécifiques et qu'elle peut sauter d'un niveau d'énergie à un autre mais pas faire une transition douce ou rester entre ces niveaux.

Les niveaux d'énergie sont marqués d'une valeur  $n$ , où  $n = 1, 2, 3, \dots$ . De manière générale, l'énergie d'un électron dans un atome est plus grande pour les grandes valeurs de  $n$ . Ce nombre,  $n$ , est appelé nombre quantique principal. Le **nombre quantique principal** définit l'emplacement du niveau d'énergie. Il s'agit essentiellement du même concept que le  $n$  de la description de l'atome de Bohr. Un autre nom pour le nombre quantique principal est le nombre de couches. Les **couches** d'un atome peuvent être considérées comme des sphères concentriques rayonnant à partir du noyau. Les électrons qui appartiennent à une couche spécifique sont plus susceptibles de se trouver dans la zone circulaire correspondante. Plus on s'éloigne du noyau, plus le nombre de couches est élevé, et donc plus le niveau d'énergie est élevé (Figure 8.4.1.). Les protons chargés positivement dans le noyau stabilisent les orbitales électroniques par attraction électrostatique entre les charges positives des protons et les charges négatives des électrons. Ainsi, plus l'électron est éloigné du noyau, plus son énergie est grande.



**Figure 8.4.1.** Les différentes couches sont numérotées par des nombres quantiques principaux.

Ce modèle mécanique quantique de l'emplacement des électrons dans un atome peut être utilisé pour étudier les transitions électroniques, c'est-à-dire les événements au cours desquels un électron passe d'un niveau d'énergie à un autre. Si la transition se fait vers un niveau d'énergie supérieur, de l'énergie est absorbée et le changement d'énergie a une valeur positive. Pour obtenir la quantité d'énergie nécessaire à la transition vers un niveau d'énergie supérieur, un photon est absorbé par l'atome. La transition vers un niveau

d'énergie inférieur implique une libération d'énergie, et le changement d'énergie est négatif. Ce processus s'accompagne de l'émission d'un photon par l'atome. L'équation suivante résume ces relations et se base sur l'atome d'hydrogène :

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} \\ &= -2.18 \times 10^{-18} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \text{J}\end{aligned}$$

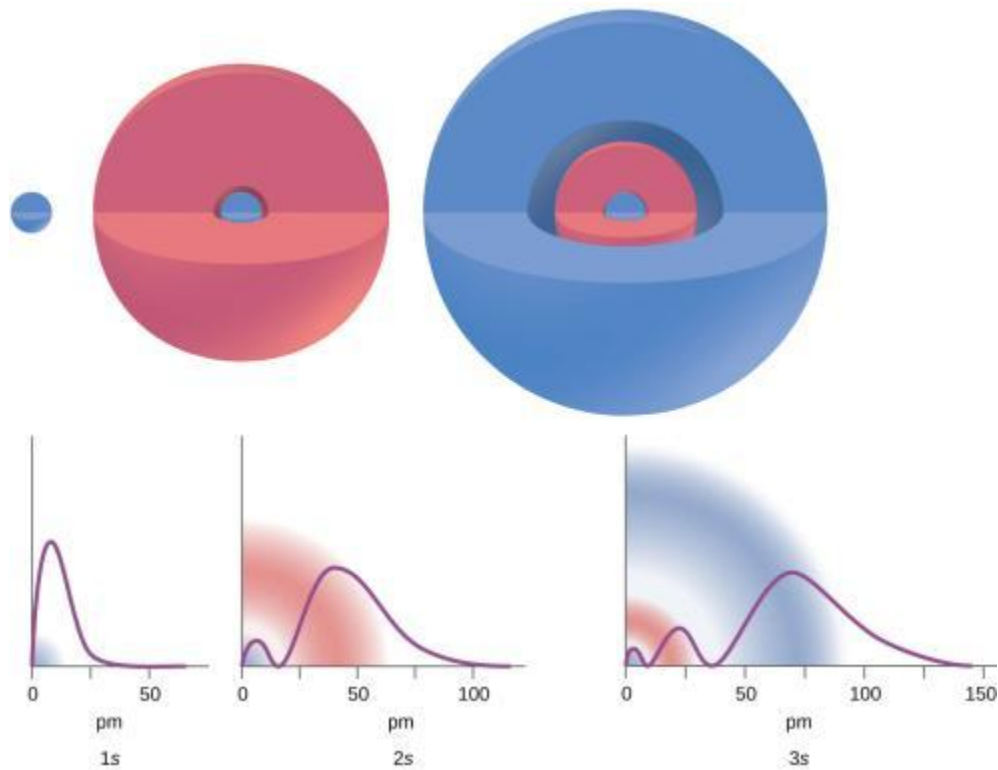
Les valeurs  $n_f$  et  $n_i$  sont les états d'énergie final et initial de l'électron. L'exemple de calcul de l'énergie et de la longueur d'onde des transitions des électrons dans un système à un électron (Bohr) dans le concept 8.2 du chapitre montre le calcul de ces changements d'énergie.

Le nombre quantique principal est l'un des trois nombres quantiques utilisés pour caractériser une orbitale. Une **orbitale atomique**, qui est distincte d'une *orbite*, est une région générale d'un atome dans laquelle il est le plus probable qu'un électron réside. Le modèle mécanique quantique spécifie la probabilité de trouver un électron dans l'espace tridimensionnel autour du noyau et se base sur les solutions de l'équation de Schrödinger. En outre, le nombre quantique principal définit l'énergie d'un électron dans un atome d'hydrogène ou de type hydrogène ou un ion (un atome ou un ion ne comportant qu'un seul électron) et la région générale dans laquelle se trouvent les niveaux d'énergie discrets des électrons dans les atomes et les ions à plusieurs électrons.

Un autre nombre quantique est  $l$  (lettre minuscule L), le **nombre quantique du moment angulaire**. Il s'agit d'un nombre entier qui définit la forme de l'orbitale et qui prend les valeurs suivantes :  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Cela signifie qu'une orbitale avec  $n = 1$  ne peut avoir qu'une seule valeur de  $l$ ,  $l = 0$ , alors que  $n = 2$  permet  $l = 0$  et  $l = 1$ , et ainsi de suite. Le nombre quantique principal définit la taille générale et l'énergie de l'orbitale. La valeur de  $l$  spécifie la forme de l'orbitale. Les orbitales ayant la même valeur de  $l$  forment une **sous-couche**. En outre, plus le nombre quantique du moment angulaire est grand, plus le moment angulaire d'un électron sur cette orbitale est grand.

Les orbitales avec  $l = 0$  sont appelées **orbitales s** (ou sous-couche *s*). La valeur  $l = 1$  correspond aux orbitales *p*. Pour un  $n$  donné, **p orbitales** constituent une sous-couche *p* (par exemple, *3p* si  $n = 3$ ). Les orbitales avec  $l = 2$  sont appelées **orbitales d**, suivies des *orbitales f*, *g*, et *h* pour  $l = 3, 4, 5$ , et il existe des valeurs supérieures que nous ne considérerons pas.

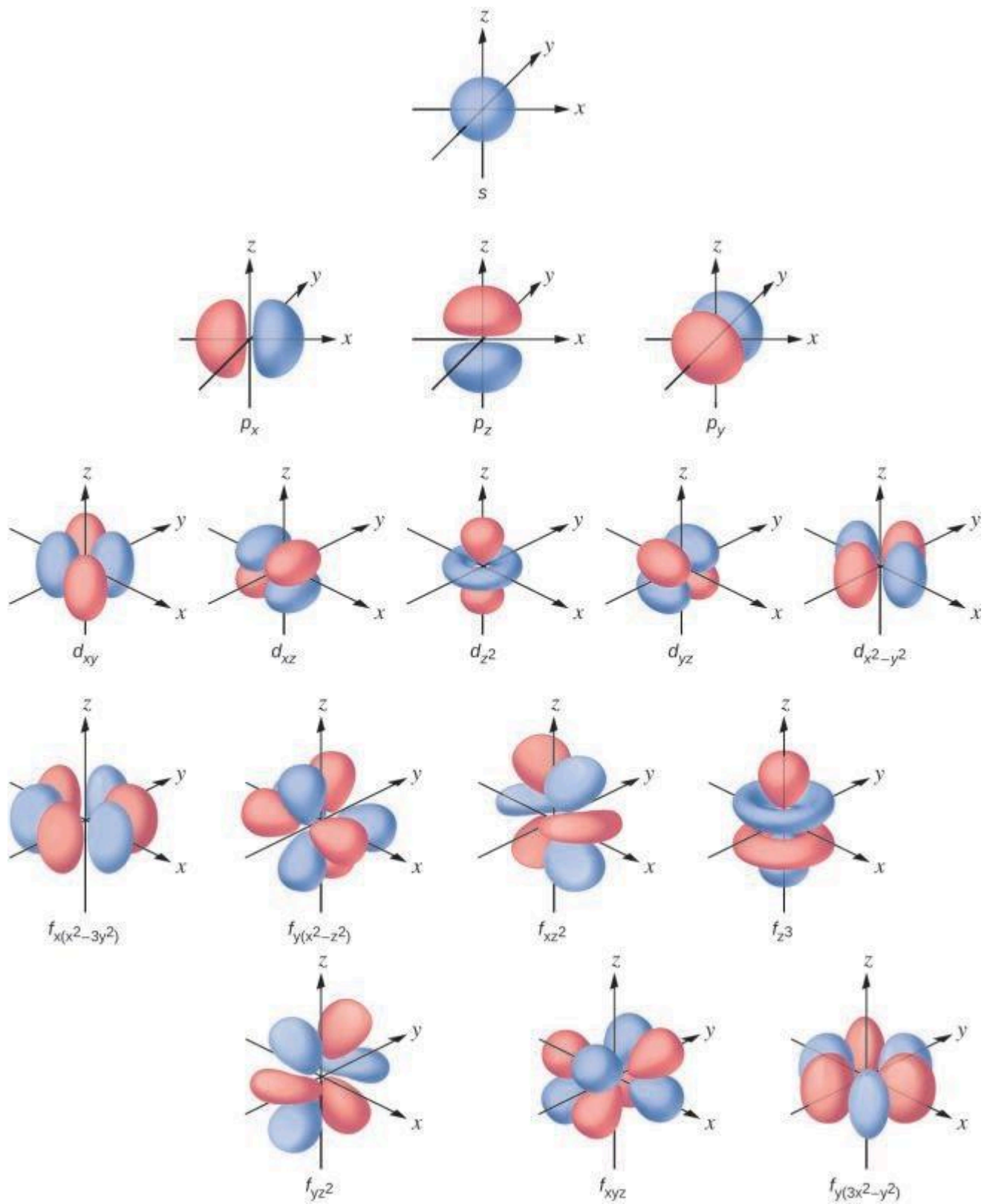
Il existe certaines distances du noyau auxquelles la densité de probabilité de trouver un électron situé sur une orbitale particulière est nulle. En d'autres termes, la valeur de la fonction d'onde  $\psi$  est nulle à cette distance pour cette orbitale. Une telle valeur de rayon  $r$  est appelée un *nœud radial*. Le nombre de nœuds radiaux dans une orbitale est  $n - l - 1$ .



**Figure 8.4.2.** Les graphiques montrent la probabilité (axe des  $y$ ) de trouver un électron pour les orbitales  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  en fonction de la distance au noyau.

Considérez les exemples de la Figure 8.4.2. Les orbitales représentées sont de type  $s$ , donc  $l = 0$  pour toutes. Les graphiques des densités de probabilité montrent qu'il existe  $1 - 0 - 1 = 0$  endroits où la densité est nulle (nœuds) pour  $1s$  ( $n = 1$ ),  $2 - 0 - 1 = 1$  nœud pour  $2s$  et  $3 - 0 - 1 = 2$  nœuds pour les orbitales  $3s$ .

La distribution de la densité électronique de la sous-couche  $s$  est sphérique et la sous-couche  $p$  a une forme d'haltère. Les orbitales  $d$  et  $f$  sont plus complexes. Ces formes représentent les régions tridimensionnelles dans lesquelles l'électron est susceptible de se trouver.

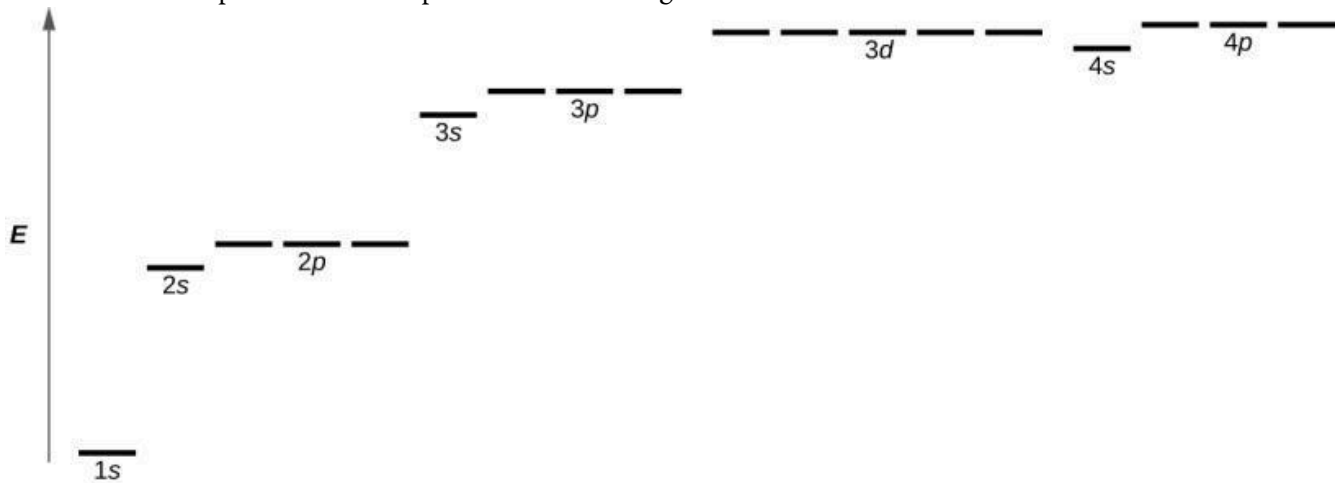


**Figure 8.4.3.** Formes des orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ .

Si un électron a un moment cinétique ( $l \neq 0$ ), alors ce vecteur peut pointer dans différentes directions. En outre, la composante  $z$  du moment cinétique peut avoir plus d'une valeur. Cela signifie que si un champ



magnétique est appliqué dans la direction  $z$ , les orbitales avec différentes valeurs de la composante  $z$  du moment cinétique auront des énergies différentes résultant de l'interaction avec le champ. Le **nombre quantique magnétique**, appelé  $m_l$ , spécifie la composante  $z$  du moment cinétique pour une orbitale particulière. Par exemple, pour une orbitale  $s$ ,  $l = 0$ , et la seule valeur de  $m_l$  est zéro. Pour les orbitales  $p$ ,  $l = 1$ , et  $m_l$  peut être égal à  $-1$ ,  $0$  ou  $+1$ . En général,  $m_l$  peut être égal à  $-l$ ,  $-(l - 1)$ , ...,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$ , ...,  $(l - 1)$ ,  $l$ . Le nombre total d'orbitales possibles avec la même valeur de  $l$  (une sous-couche) est de  $2l + 1$ . Ainsi, il existe une *orbitale*  $s$  pour  $l = 0$ , trois orbitales  $p$  pour  $l = 1$ , cinq orbitales  $d$  pour  $l = 2$ , sept orbitales  $f$  pour  $l = 3$ , et ainsi de suite. Le nombre quantique principal définit la valeur générale de l'énergie électronique. Le nombre quantique du moment angulaire détermine la forme de l'orbitale. Et le nombre quantique magnétique spécifie l'orientation de l'orbitale dans l'espace, comme on peut le voir sur la Figure 8.4.3.



**Figure 8.4.4.** Le graphique montre les énergies des orbitales électroniques dans un atome à plusieurs électrons.

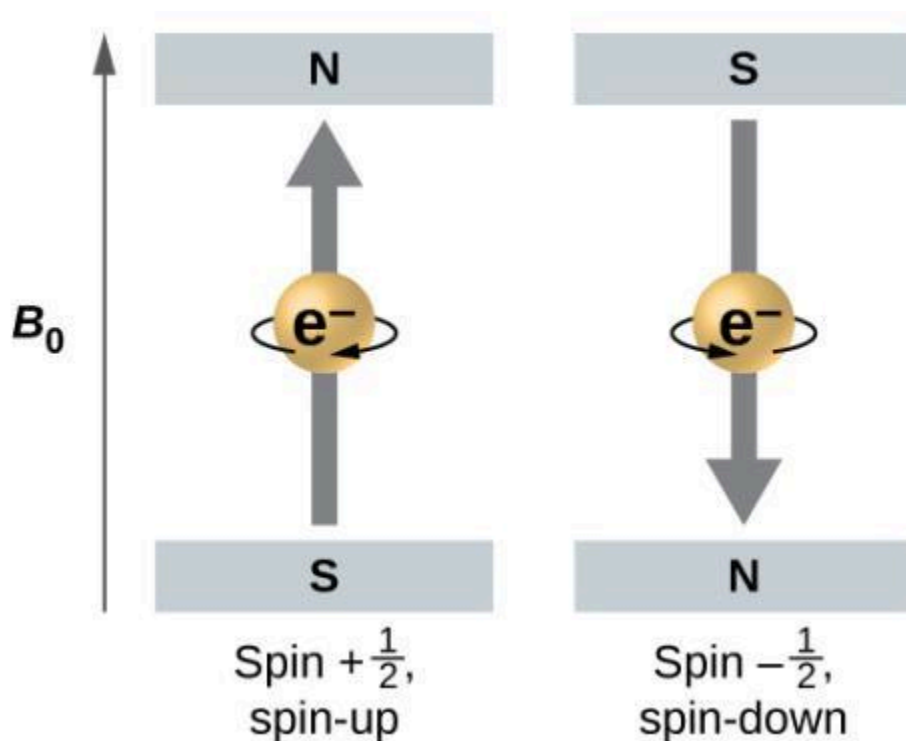
La Figure 8.4.4. illustre les niveaux d'énergie de diverses orbitales. Le nombre précédant le nom de l'orbitale (comme  $2s$ ,  $3p$ , et ainsi de suite) représente le nombre quantique principal,  $n$ . La lettre dans le nom de l'orbitale définit la sous-couche avec un nombre quantique de moment angulaire spécifique  $l = 0$  pour les orbitales  $s$ ,  $1$  pour les orbitales  $p$ ,  $2$  pour les orbitales  $d$ . Enfin, il existe plus d'une orbitale possible pour  $l \geq 1$ , chacune correspondant à une valeur spécifique de  $m_l$ . Dans le cas d'un atome d'hydrogène ou d'un ion à un électron (comme  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , et ainsi de suite), les énergies de toutes les orbitales avec le même  $n$  sont les mêmes. C'est ce qu'on appelle une dégénérescence, et les niveaux d'énergie pour le même nombre quantique principal,  $n$ , sont appelés **orbitales dégénérées**. Cependant, dans les atomes comportant plus d'un électron, cette dégénérescence est éliminée par les interactions électron-électron, et les orbitales qui appartiennent à des sous-couches différentes ont des énergies différentes, comme le montre la Figure 8.4.4. Les orbitales appartenant à la même sous-couche (par exemple  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ,  $nf$ , comme  $2p$ ,  $3s$ ) sont toujours dégénérées et ont la même énergie.

Si les trois nombres quantiques évoqués dans les paragraphes précédents fonctionnent bien pour décrire les orbitales électroniques, certaines expériences ont montré qu'ils ne suffisaient pas à expliquer tous les résultats observés. Il a été démontré dans les années 1920 que lorsque les spectres de raies de l'hydrogène sont examinés à une résolution extrêmement élevée, certaines raies ne sont pas des pics uniques mais plutôt des

paires de raies très rapprochées. C'est ce que l'on appelle la structure fine du spectre, et elle implique qu'il existe de petites différences supplémentaires dans les énergies des électrons, même lorsqu'ils sont situés sur la même orbite. Ces observations ont conduit Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck à proposer que les électrons possèdent un quatrième nombre quantique. Ils l'ont appelé le **nombre quantique de spin**, ou  $m_s$ .

Les trois autres nombres quantiques,  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ , sont des propriétés d'orbitales atomiques spécifiques qui définissent également dans quelle partie de l'espace un électron est le plus susceptible de se trouver. Les orbitales sont le résultat de la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons dans les atomes. Le spin de l'électron est un autre type de propriété. Il s'agit d'un phénomène quantique complètement différent qui n'a aucun analogue dans le domaine classique. En outre, il ne peut être dérivé de la résolution de l'équation de Schrödinger et n'est pas lié aux coordonnées spatiales normales (telles que les coordonnées cartésiennes  $x$ ,  $y$  et  $z$ ). Le spin des électrons décrit une "rotation" ou un "tournoiement" intrinsèque des électrons. Chaque électron agit comme une minuscule aimante ou un minuscule objet en rotation avec un moment angulaire, ou comme une boucle avec un courant électrique, même si cette rotation ou ce courant ne peuvent être observés en termes de coordonnées spatiales.

La magnitude du spin global de l'électron ne peut avoir qu'une seule valeur, et un électron ne peut "tourner" que dans l'un des deux états quantifiés. Pensez à une planète par exemple, quelle que soit la position ou la direction de l'axe planétaire, elle ne peut tourner que dans deux directions : "sens horaire" ou "sens antihoraire". L'un des deux états quantifiés est appelé l'état  $\alpha$ , la composante  $z$  du spin étant dans la direction positive de l'axe  $z$ . Cela correspond au nombre quantique de spin  $m_s = 1/2$ . L'autre est appelé l'état  $\beta$ , la composante  $z$  du spin étant négative et  $m_s = -1/2$ . Tout électron, quelle que soit l'orbitale atomique dans laquelle il se trouve, ne peut avoir qu'une seule de ces deux valeurs du nombre quantique de spin. Les énergies des électrons ayant  $m_s = -1/2$  et  $m_s = 1/2$  sont différentes si un champ magnétique externe est appliqué.



**Figure 8.4.5.** Électrons avec des valeurs de spin  $\pm 1/2$  dans un champ magnétique externe.

La Figure 8.4.5. illustre ce phénomène. Un électron agit comme un petit aimant. Son moment est dirigé vers le haut (dans le sens positif de l'axe  $z$ ) pour le nombre quantique de spin de  $1/2$  et vers le bas (dans la direction négative de l'axe  $z$ ) pour le nombre quantique de spin de  $-1/2$  (Remarque : les directions vers le haut et vers le bas sont totalement arbitraires, et résultent d'un accord unanime pour les désigner comme telles). Un aimant a une énergie plus faible si son moment magnétique est aligné avec le champ magnétique externe (l'électron de gauche sur la Figure 8.4.5.) et une énergie plus élevée si le moment magnétique est opposé au champ appliqué. C'est pourquoi un électron avec  $m_s = 1/2$  a une énergie légèrement inférieure dans un champ externe dans la direction  $z$  positive, et un électron avec  $m_s = -1/2$  a une énergie légèrement supérieure dans le même champ. Ceci est vrai même pour un électron occupant la même orbitale dans un atome. Une raie spectrale correspondant à une transition pour des électrons de la même orbitale mais avec des nombres quantiques de spin différents a deux valeurs possibles d'énergie ; ainsi, la raie dans le spectre montrera une division de structure fine.

### ★ Questions

1. En quoi le modèle de Bohr et le modèle de mécanique quantique de l'atome d'hydrogène sont-ils similaires ? En quoi sont-ils différents ?
2. Quelles sont les valeurs autorisées pour chacun des quatre nombres quantiques :  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$  ?
3. Décrivez les propriétés d'un électron associé à chacun des quatre nombres quantiques suivants :  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ .
4. Répondez aux questions suivantes :

- a) Sans utiliser de nombres quantiques, décrivez les différences entre les couches, les sous-couches et les orbitales d'un atome.
- b) Comment les nombres quantiques des couches, sous-couches et orbitales d'un atome diffèrent-ils ?
5. Identifiez la sous-couche dans laquelle se trouvent les électrons ayant les nombres quantiques suivants :
- a)  $n = 2, l = 1$   
 b)  $n = 4, l = 2$   
 c)  $n = 6, l = 0$
6. Lesquelles des sous-couches décrites dans la question précédente contiennent des orbitales dégénérées ? Combien d'orbitales dégénérées y a-t-il dans chacune ?
7. Identifiez la sous-couche dans laquelle se trouvent les électrons ayant les nombres quantiques suivants :
- a)  $n = 3, l = 2$   
 b)  $n = 1, l = 0$   
 c)  $n = 4, l = 3$
8. Lesquelles des sous-couches décrites dans la question précédente contiennent des orbitales dégénérées ? Combien d'orbitales dégénérées y a-t-il dans chacune ?

### Réponses

1. Les deux modèles comportent un noyau central chargé positivement et des électrons qui se déplacent autour du noyau en fonction du potentiel électrostatique de Coulomb. Le modèle de Bohr *suppose* que les électrons se déplacent sur des orbites circulaires dont les énergies, le moment angulaire et les rayons sont quantifiés et spécifiés par un seul nombre quantique,  $n = 1, 2, 3, \dots$ , mais cette quantification est une hypothèse ad hoc faite par Bohr pour incorporer la quantification dans une description de l'atome essentiellement basée sur la mécanique classique. Bohr a également supposé que les électrons en orbite autour du noyau n'émettent ou n'absorbent normalement pas de rayonnement électromagnétique, mais qu'ils le font lorsque l'électron change d'orbite. Dans le modèle de la mécanique quantique, les électrons ne se déplacent pas sur des orbites précises (de telles orbites violent le principe d'incertitude d'Heisenberg) et, à la place, une interprétation probabiliste de la position de l'électron à tout instant est utilisée, avec une fonction mathématique  $\psi$  appelée fonction d'onde qui peut être utilisée pour déterminer la distribution de probabilité spatiale de l'électron. Ces fonctions d'onde, ou orbitales, sont des ondes stationnaires tridimensionnelles qui peuvent être spécifiées par trois nombres quantiques qui découlent naturellement de leurs mathématiques sous-jacentes (aucune hypothèse ad hoc n'est requise) : le nombre quantique principal,  $n$  (le même que celui utilisé par Bohr), qui spécifie des couches telles que les orbitales ayant le même  $n$  ont toutes la même énergie et approximativement la même étendue spatiale ; le nombre quantique de moment angulaire  $l$ , qui est une mesure du moment angulaire de l'orbitale et correspond aux formes générales des orbitales, tout en spécifiant des sous-

couches telles que les orbitales ayant le même  $l$  (et  $n$ ) ont toutes la même énergie ; et le nombre quantique d'orientation  $m$ , qui est une mesure de la composante  $z$  du moment angulaire et correspond aux orientations des orbitales. Le modèle de Bohr donne la même expression pour l'énergie que l'expression de la mécanique quantique et, par conséquent, les deux expliquent correctement le spectre discret de l'hydrogène (un exemple d'une bonne réponse pour de mauvaises raisons, un phénomène avec lequel de nombreux étudiants en chimie peuvent sympathiser), mais donne une expression erronée pour le moment angulaire (les orbites de Bohr ont nécessairement toutes un moment angulaire non nul, mais certaines orbitales quantiques [orbitales  $s$ ] peuvent avoir un moment angulaire nul).

$$2. n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l = 0 \text{ à } (n-1)$$

$$m_l = -1 \text{ à } +1$$

$$m_s = -\frac{1}{2} \text{ à } +\frac{1}{2}$$

3.  $n$  détermine la plage générale pour la valeur de l'énergie et les distances probables que l'électron peut avoir par rapport au noyau.  $l$  détermine la forme de l'orbitale.  $m_l$  détermine l'orientation des orbitales de même valeur  $l$  les unes par rapport aux autres.  $m_s$  détermine le spin d'un électron.

4.

(a)

couche: ensemble d'orbitales dans le même niveau d'énergie.

sous-couche: ensemble d'orbitales ayant le même niveau d'énergie et forme (s, p, d, ou f)

orbitale: peut contenir jusqu'à 2 électrons

(b)

couche: ensemble d'orbitales dans le même niveau d'énergie.

sous-couche: ensemble d'orbitales ayant le même niveau d'énergie et forme (s, p, d, ou f)

orbitale: peut contenir jusqu'à 2 électrons

5. (a)  $2p$ ; (b)  $4d$ ; (c)  $6s$

6. (a) 3 orbitales; (b) 5 orbitales; (c) 1 orbitale

7. (a)  $3d$ ; (b)  $1s$ ; (c)  $4f$

8. (a) 5 orbitales; (b) 1 orbitale; (c) 7 orbitales

## 8.5 - CONFIGURATION DES ÉLECTRONS DANS LES ATOMES ET CARACTÉRISTIQUES

---

Un électron dans un atome est entièrement décrit par quatre nombres quantiques :  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ . Les trois premiers nombres quantiques définissent l'orbitale et le quatrième nombre quantique décrit la propriété intrinsèque de l'électron appelée spin. Le physicien autrichien Wolfgang Pauli a formulé un principe général qui donne la dernière information dont nous avons besoin pour comprendre le comportement général des électrons dans les atomes. Le **principe d'exclusion de Pauli** peut être formulé comme suit: Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir exactement le même ensemble des quatre nombres quantiques. Cela signifie que les électrons peuvent partager la même orbitale (le même ensemble de nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ ), mais seulement si leurs nombres quantiques de spin  $m_s$  ont des valeurs différentes. Comme le nombre quantique de spin ne peut avoir que deux valeurs ( $\pm 1/2$ )

), pas plus de deux électrons ne peuvent occuper la même orbitale (et si deux électrons sont situés dans la même orbitale, ils doivent avoir des spins opposés). Par conséquent, toute orbitale atomique ne peut être peuplée que par zéro, un ou deux électrons.

Les propriétés et la signification des nombres quantiques des électrons dans les atomes sont brièvement résumées dans le tableau suivant.

---

**Les nombres quantiques, leurs propriétés et leur signification**


---

Nom	Symbole	Valeurs autorisées	Signification physique
nombre quantique principal	$n$	1, 2, 3, 4, ...	la valeur générale de l'énergie pour un électron dans l'orbite
le moment angulaire ou le nombre quantique azimutal	$l$	$0 \leq l \leq n - 1$	la forme de l'orbitale
nombre quantique magnétique	$m_l$	$-l \leq m_l \leq l$	Nombre et orientation des orbitales dans la sous-couche
nombre quantique de spin	$m_s$	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	direction de la "rotation" quantique intrinsèque de l'électron

---

**Exemple 8.5.1 – Travailler avec des couches et des sous-couches**

Indiquez le nombre de sous-couches, le nombre d'orbitales dans chaque sous-couche, et les valeurs de  $l$  et  $m_l$  pour les orbitales dans la couche  $n = 4$  d'un atome.

**Solution**

Pour  $n = 4$ ,  $l$  peut prendre les valeurs 0, 1, 2 et 3. On trouve donc des sous-couches  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$  dans la couche  $n = 4$  d'un atome. Pour  $l = 0$  (la sous-couche  $s$ ),  $m_l$  ne peut être que 0. Ainsi, il n'existe qu'une seule orbitale  $4s$ . Pour  $l = 1$  (orbitales de type  $p$ ),  $m_l$  peut prendre les valeurs -1, 0, +1, on trouve donc trois orbitales  $4p$ . Pour  $l = 2$  (orbitales de type  $d$ ),  $m_l$  peut avoir les valeurs -2, -1, 0, +1, +2, nous avons donc cinq orbitales  $4d$ . Lorsque  $l = 3$  (orbitales de type  $f$ ),  $m_l$  peut avoir des valeurs de -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, et nous pouvons avoir sept orbitales  $4f$ . Ainsi, nous trouvons un total de 16 orbitales dans la couche  $n = 4$  d'un atome.

**Vérifiez votre apprentissage 8.5.1 – Travailler avec des couches et des sous-couches**

Identifiez la sous-couche dans laquelle se trouvent les électrons ayant les nombres quantiques suivants: (a)  $n = 3$ ,  $l = 1$ ; (b)  $n = 5$ ,  $l = 3$ ; (c)  $n = 2$ ,  $l = 0$ .

**Réponse**

(a)  $3p$  (b)  $5f$  (c)  $2s$

**Exemple 8.5.2 – Nombre maximal d'électrons**

Calculez le nombre maximal d'électrons qui peuvent occuper une couche avec (a)  $n = 2$ , (b)  $n = 5$ , et (c)  $n$  comme variable. Notez que vous ne regardez que les orbitales avec la valeur  $n$  spécifiée, et non celles à des énergies inférieures.

**Solution**

(a) Lorsque  $n = 2$ , il y a quatre orbitales (une seule orbitale  $2s$ , et trois orbitales étiquetées  $2p$ ). Ces quatre orbitales peuvent contenir huit électrons.

(b) Lorsque  $n = 5$ , il y a cinq sous-couches d'orbitales que nous devons additionner:

- 1 orbitale étiquetée  $5s$
- 3 orbitales étiquetées  $5p$
- 5 orbitales étiquetées  $5d$
- 7 orbitales étiquetées  $5f$
- +9 orbitales étiquetées  $5g$
- 25 orbitales totale

Là encore, chaque orbitale contient deux électrons, ce qui signifie que 50 électrons peuvent se trouver dans cette couche.

(c) Le nombre d'orbitales dans une couche  $n$  sera égal à  $n^2$ . Il peut y avoir jusqu'à deux électrons dans chaque orbitale, le nombre maximal d'électrons est donc de  $2 \times n^2$ .

**Vérifiez votre apprentissage 8.5.2 – Nombre maximal d'électrons**

Si une couche contient un maximum de 32 électrons, quel est le nombre quantique principal,  $n$ ?

**Réponse**

$n = 4$

**Exemple 8.5.3 – Travailler avec des nombres quantiques**

Complétez le tableau suivant pour les orbitales atomiques:

Orbitale	$n$	$l$	$m_l$ dégénérescence	Nœuds radiaux (no.)
4f	4	1		
	7		7	3
5d				

**Solution**

Le tableau peut être complété en utilisant les règles suivantes:



La désignation orbitale est  $nl$ , où  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  correspond à la séquence de lettres  $s, p, d, f, g, h, \dots$ ,

La dégénérescence  $m_l$  est le nombre d'orbitales dans une sous-couche  $l$ , et donc  $2l + 1$  (il y a une orbitale  $s$ , trois orbitales  $p$ , cinq orbitales  $d$ , sept orbitales  $f$ , et ainsi de suite).

Le nombre de nœuds radiaux est égal à  $n - l - 1$ .

Orbitale	$n$	$l$	$m_l$ dégénérescence	Nœuds radiaux (no.)
4f	4	3	7	0
4p	4	1	3	2
7f	7	3	7	3
5d	5	2	5	2

### Vérifiez votre apprentissage 8.5.3 – Travailler avec des nombres quantiques

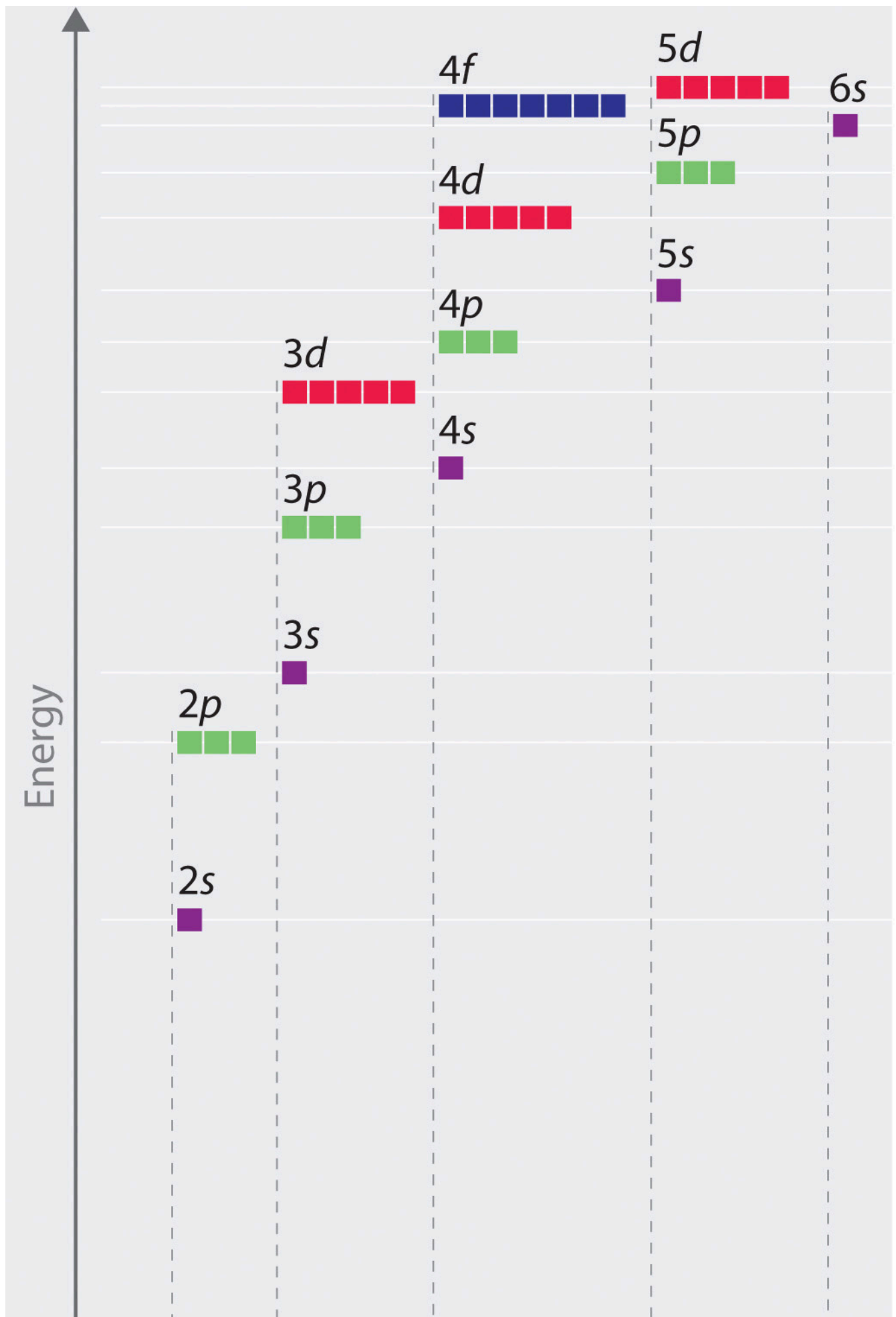
Combien d'orbitales ont  $l = 2$  et  $n = 3$ ?

#### Réponse

Les cinq orbitales  $3d$  dégénérées

### Énergies des orbitales et structure atomique

L'énergie des orbitales atomiques augmente lorsque le nombre quantique principal,  $n$ , augmente. Dans tout atome comportant deux électrons ou plus, la répulsion entre les électrons fait que les énergies des sous-couches ayant différentes valeurs de  $l$  diffèrent, de sorte que l'énergie des orbitales augmente à l'intérieur d'une couche dans l'ordre  $s < p < d < f$ . La Figure 8.5.1 illustre la relation entre ces deux tendances à l'augmentation de l'énergie. L'orbitale  $1s$ , en bas du diagramme, est l'orbitale dont les électrons ont la plus faible énergie. L'énergie augmente à mesure que l'on passe aux orbitales  $2s$ , puis  $2p$ ,  $3s$  et  $3p$ , ce qui montre que la valeur croissante de  $n$  a plus d'influence sur l'énergie que la valeur croissante de  $l$  pour les petits atomes. Cependant, ce schéma ne s'applique pas aux atomes plus grands. L'orbitale  $3d$  est plus énergétique que l'orbitale  $4s$ . De tels chevauchements continuent à se produire fréquemment à mesure que l'on monte dans le tableau.



**Figure 8.5.1.** Diagramme énergétique montrant les niveaux d'énergie relatifs approximatifs des orbitales atomiques dans un atome comportant deux électrons ou plus.

Les électrons des atomes successifs du tableau périodique ont tendance à remplir d'abord les orbitales à faible énergie. Ainsi, de nombreux élèves trouvent déroutant que, par exemple, les orbitales  $5p$  se remplissent immédiatement après les  $4d$  et immédiatement avant les  $6s$ . L'ordre de remplissage est basé sur des résultats expérimentaux observés et a été confirmé par des calculs théoriques. Lorsque le nombre quantique principal,  $n$ , augmente, la taille de l'orbitale augmente et les électrons passent plus de temps loin du noyau. Ainsi, l'attraction vers le noyau est plus faible et l'énergie associée à l'orbitale est plus élevée (moins stabilisée). Mais ce n'est pas le seul effet à prendre en compte. À l'intérieur de chaque couche, au fur et à mesure que la valeur de  $l$  augmente, les électrons sont moins pénétrants (ce qui signifie qu'il y a moins de densité électronique à proximité du noyau), dans l'ordre  $s > p > d > f$ . Les électrons qui sont plus proches du noyau repoussent légèrement les électrons qui sont plus éloignés, ce qui compense légèrement les attractions électron-noyau plus dominantes (rappelons que tous les électrons ont des charges  $-1$ , mais que les noyaux ont des charges  $+Z$ ). Ce phénomène est appelé *blindage* et sera abordé plus en détail dans la section suivante. Les électrons des orbitales qui subissent un blindage plus important sont moins stabilisés et ont donc une énergie plus élevée. Pour les petites orbitales ( $1s$  à  $3p$ ), l'augmentation de l'énergie due à  $n$  est plus importante que celle due à  $l$ ; cependant, pour les orbitales plus grandes, les deux tendances sont comparables et ne peuvent pas être simplement prédites. Nous discuterons des méthodes permettant de se souvenir de l'ordre observé.

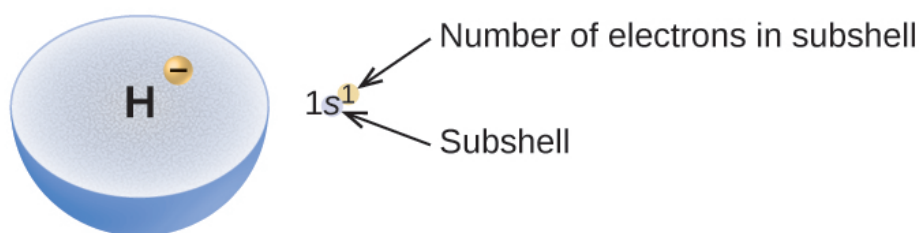
La disposition des électrons dans les orbitales d'un atome est appelée **configuration électronique** de l'atome. Nous décrivons une configuration électronique avec un symbole qui contient trois pièces d'information (Figure 8.5.2.):

Le numéro de la couche quantique principale,  $n$ ,

La lettre qui désigne le type d'orbitale (la sous-couche,  $l$ ), et

Un nombre en exposant qui désigne le nombre d'électrons dans cette sous-couche particulière.

Par exemple, la notation  $2p^4$  (lire "deux-p-quatre") indique quatre électrons dans une sous-couche  $p$  ( $l = 1$ ) avec un nombre quantique principal ( $n$ ) de 2. La notation  $3d^8$  (lire "trois-d-huit") indique huit électrons dans la sous-couche  $d$  (c'est-à-dire  $l = 2$ ) de la couche principale pour laquelle  $n = 3$ .

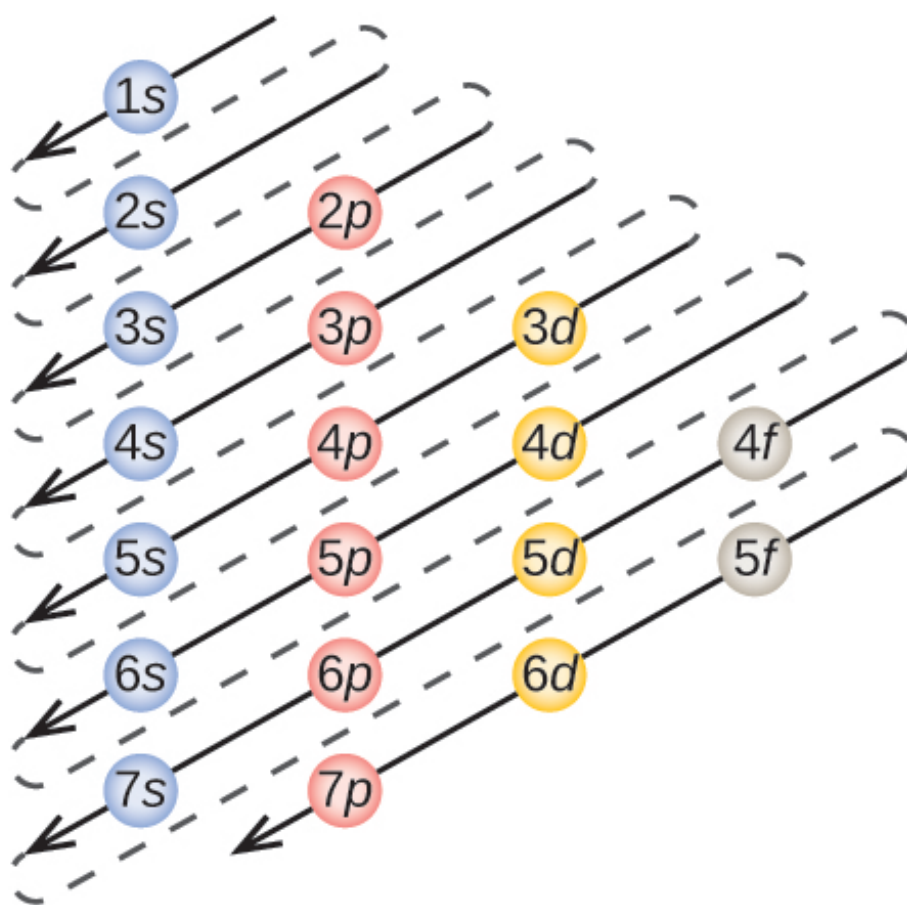


**Figure 8.5.2.** Le diagramme d'une configuration électronique précise la sous-couche (valeur  $n$  et  $l$ , avec symbole lettre) et le nombre d'électrons en exposant.

### Le principe d'Aufbau

Pour déterminer la configuration électronique d'un atome particulier, nous pouvons "construire" les structures dans l'ordre des numéros atomiques. En commençant par l'hydrogène, et en continuant à

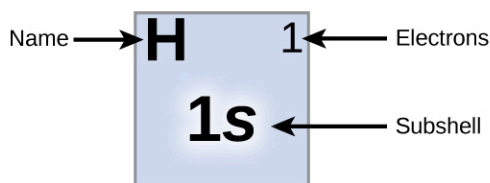
travers les périodes du tableau périodique, nous ajoutons un proton à la fois au noyau et un électron à la sous-couche appropriée jusqu'à ce que nous ayons décrit les configurations électroniques de tous les éléments. Cette procédure est appelée le **principe d'Aufbau**, du mot allemand *Aufbau* ("construire"). Chaque électron ajouté occupe la sous-couche de plus basse énergie disponible (dans l'ordre indiqué à la Figure 8.5.1.), sous réserve des limitations imposées par les nombres quantiques autorisés selon le principe d'exclusion de Pauli. Les électrons ne pénètrent dans les sous-couches d'énergie supérieure que lorsque les sous-couches d'énergie inférieures ont été remplies à pleine capacité. La Figure 8.5.3. illustre la manière traditionnelle de se souvenir de l'ordre de remplissage des orbitales atomiques. Comme la disposition du tableau périodique est basée sur les configurations électroniques, la Figure 8.5.4. fournit une méthode alternative pour déterminer la configuration électronique. L'ordre de remplissage commence simplement à l'hydrogène et inclut chaque sous-couche au fur et à mesure que l'on progresse dans l'ordre  $Z$  croissant. Par exemple, après avoir rempli le bloc  $3p$  jusqu'à Ar, nous voyons que l'orbitale sera  $4s$  (K, Ca), suivie des orbitales  $3d$ .



**Figure 8.5.3.** La flèche traverse chaque sous-couche dans l'ordre de remplissage approprié pour les configurations électroniques. Ce tableau est très simple à construire. Il suffit de créer une colonne pour toutes les orbitales  $s$  et de placer chaque couche  $n$  sur une ligne distincte. Répétez l'opération pour les orbitales  $p$ ,  $d$  et  $f$ . Veillez à n'inclure que les orbitales autorisées par les nombres quantiques (pas de  $1p$  ou  $2d$ , etc.). Enfin, tracez des lignes diagonales de haut en bas, comme indiqué.

**Electron Configuration Table**

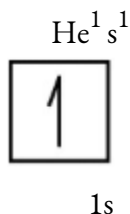
Period	Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1		H 1 1s																	He 1 1s
2		Li 1 2s	Be 2											B 1 2p	C 2	N 3	O 4	F 5	Ne 6
3		Na 1 3s	Mg 2											Al 1 3p	Si 2	P 3	S 4	Cl 5	Ar 6
4		K 1 4s	Ca 2	Sc 1 3d	Ti 2	V 3	Cr 4	Mn 5	Fe 6	Co 7	Ni 8	Cu 9	Zn 10	Ga 1 4p	Ge 2	As 3	Se 4	Br 5	Kr 6
5		Rb 1 5s	Sr 2	Y 1 4d	Zr 2	Nb 3	Mo 4	Tc 5	Ru 6	Rh 7	Pd 8	Ag 9	Cd 10	In 1 5p	Sn 2	Sb 3	Te 4	I 5	Xe 6
6		Cs 1 6s	Ba 2	La *1 5d	Hf 2	Ta 3	W 4	Re 5	Os 6	Ir 7	Pt 8	Au 9	Hg 10	Tl 1 6p	Pb 2	Bi 3	Po 4	At 5	Rn 6
7		Fr 1 7s	Ra 2	Ac**1 6d	Rf 2	Db 3	Sg 4	Bh 5	Hs 6	Mt 7	Ds 8	Rg 9	Cn 10	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
				* Ce 1 4f	Pr 2	Nd 3	Pm 4	Sm 5	Eu 6	Gd 7	Tb 8	Dy 9	Ho 10	Er 11	Tm 12	Yb 13	Lu 14		
				** Th 1 5f	Pa 2	U 3	Np 4	Pu 5	Am 6	Cm 7	Bk 8	Cf 9	Es 10	Fm 11	Md 12	No 13	Lr 14		



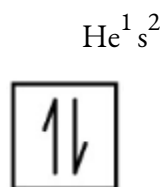
**Figure 8.5.4.** Ce tableau périodique indique la configuration électronique de chaque sous-couche. En “construisant” à partir de l’hydrogène, ce tableau peut être utilisé pour déterminer la configuration électronique de n’importe quel atome du tableau périodique.

Nous allons maintenant construire la configuration électronique de l’état fondamental et le diagramme orbital pour une sélection d’atomes des première et deuxième période du tableau périodique. Les **diagrammes orbitaux** sont des représentations picturales de la configuration électronique, montrant les orbitales individuelles et la disposition des électrons par paires. Nous commençons par un seul atome d’hydrogène (numéro atomique 1), composé d’un proton et d’un électron. En nous référant à la Figure 8.5.3. ou à la Figure 8.5.4., nous nous attendons à trouver l’électron dans l’orbitale 1s. Par convention, la valeur  $m_s = +1/2$

est généralement remplie en premier. La configuration électronique et le diagramme orbital sont:



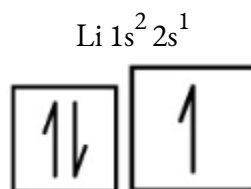
Après l'hydrogène se trouve l'hélium, un gaz noble dont le numéro atomique est 2. L'atome d'hélium contient deux protons et deux électrons. Le premier électron possède les quatre mêmes nombres quantiques que l'électron de l'atome d'hydrogène ( $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$ ,  $m_s = +1/2$ ). Le deuxième électron va également dans l'orbitale  $1s$  et remplit cette orbitale. Le deuxième électron possède les mêmes nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ , mais doit avoir le nombre quantique de spin opposé, soit  $m_s = -1/2$ . Ceci est en accord avec le principe d'exclusion de Pauli: deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir le même ensemble de quatre nombres quantiques. Pour les diagrammes orbitaux, cela signifie que deux flèches vont dans chaque case (représentant deux électrons dans chaque orbitale) et que les flèches doivent pointer dans des directions opposées (représentant des spins appariés). La configuration électronique et le diagramme orbital de l'hélium sont les suivants:



$1s$

La couche  $n = 1$  est complètement remplie dans un atome d'hélium.

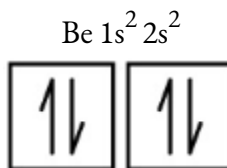
L'atome suivant est le lithium, un métal alcalin dont le numéro atomique est 3. Les deux premiers électrons du lithium occupent l'orbitale  $1s$  et possèdent les mêmes ensembles de quatre nombres quantiques que les deux électrons de l'hélium. L'électron restant doit occuper l'orbitale immédiatement inférieure en énergie, l'orbitale  $2s$  (Figure 8.5.3. ou Figure 8.5.4.). Ainsi, la configuration électronique et le diagramme orbital du lithium sont:



$1s \ 2s$

Un atome de béryllium, métal alcalino-terreux de numéro atomique 4, contient quatre protons dans le noyau et quatre électrons entourant le noyau. Le quatrième électron remplit l'espace restant dans l'orbitale

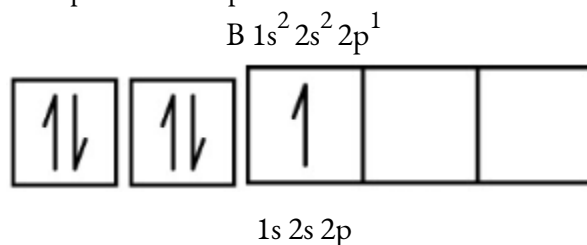
$2s$ .



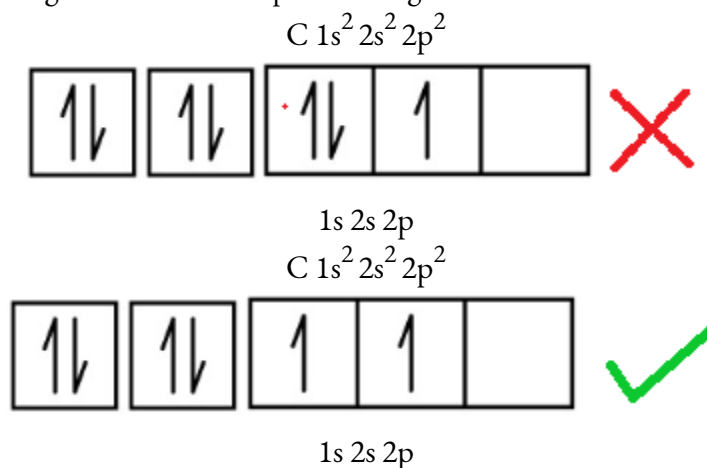
$1s \ 2s$

Un atome de bore (numéro atomique 5) contient cinq électrons. La couche  $n = 1$  est remplie de deux électrons et trois électrons occuperont la couche  $n = 2$ . Comme toute sous-couche  $s$  ne peut contenir que deux

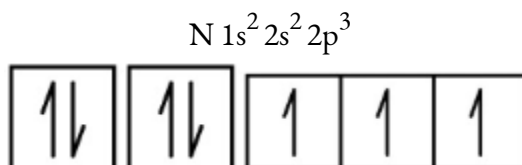
électrons, le cinquième électron doit occuper le niveau d'énergie suivant, qui sera une orbitale  $2p$ . Il existe trois orbitales  $2p$  dégénérées ( $m_l = -1, 0, +1$ ) et l'électron peut occuper l'une quelconque de ces orbitales  $p$ . Lorsque nous dessinons des diagrammes d'orbitaux, nous incluons des cases vides pour représenter toute orbitale vide dans la même sous-couche que celle que nous remplissons.

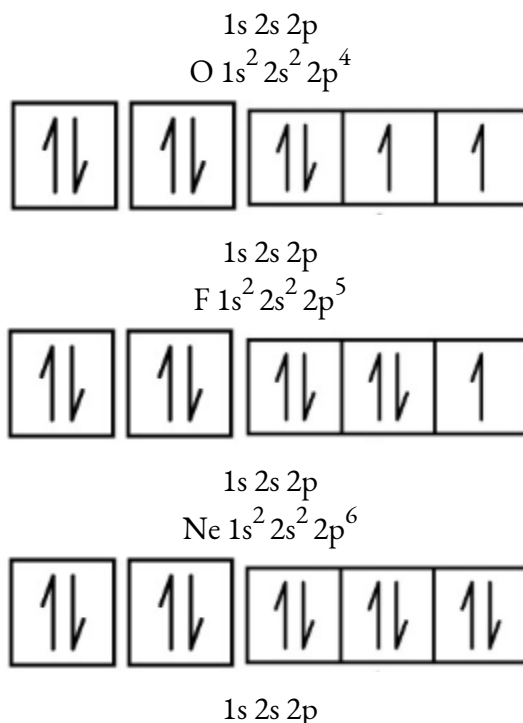


Le carbone (numéro atomique 6) possède six électrons. Quatre d'entre eux occupent les orbitales  $1s$  et  $2s$ . Les deux électrons restants occupent la sous-couche  $2p$ . Nous avons maintenant le choix entre remplir l'une des orbitales  $2p$  et appairer les électrons ou laisser les électrons non-liants dans deux orbitales  $p$  différentes, mais dégénérées. Les orbitales sont remplies comme décrit par la  **règle de Hund**: la configuration la plus basse en énergie pour un atome avec des électrons dans un ensemble d'orbitales dégénérées est celle ayant le nombre maximum d'électrons non-liants. Ainsi, les deux électrons des orbitales  $2p$  du carbone ont des nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m_s$  identiques et diffèrent par leur nombre quantique  $m_l$  (conformément au principe d'exclusion de Pauli). La configuration électronique et le diagramme orbital du carbone sont les suivants:

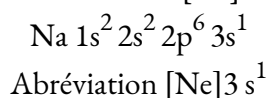


L'azote (numéro atomique 7) remplit les sous-couches  $1s$  et  $2s$  et possède un électron dans chacune des trois orbitales  $2p$ , conformément à la règle de Hund. Ces trois électrons ont des spins non-liants. L'oxygène (numéro atomique 8) possède une paire d'électrons dans l'une des orbitales  $2p$  (les électrons ont des spins opposés) et un électron unique dans chacune des deux autres. Le fluor (numéro atomique 9) possède une seule orbitale  $2p$  contenant un électron non-liant. Tous les électrons du gaz noble néon (numéro atomique 10) sont liés, et toutes les orbitales des couches  $n=1$  et  $n=2$  sont remplies. Les configurations électroniques et les diagrammes orbitaux de ces quatre éléments sont les suivants:





Le sodium, métal alcalin (numéro atomique 11), possède un électron de plus que l'atome de néon. Cet électron doit aller dans la sous-couche la moins énergétique disponible, l'orbitale  $3s$ , ce qui donne une configuration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Les électrons qui occupent la ou les orbitales les plus extérieures de la couche (valeur la plus élevée de  $n$ ) sont appelés **électrons de valence**, et ceux qui occupent les orbitales intérieures de la couche sont appelés **électrons de noyau** (Figure 8.5.5.). Comme les orbitales de noyau correspondent aux configurations électroniques des gaz rares, nous pouvons abréger les configurations électroniques en écrivant le gaz rare qui correspond à la configuration électronique de noyau, ainsi que les électrons de valence dans un format condensé. Pour notre exemple du sodium, le symbole [Ne] représente les électrons de noyau, ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) et notre configuration abrégée ou condensée est  $[\text{Ne}]3s^1$ .



Électrons de noyau    Électrons de valence

**Figure 8.5.5.** Une configuration électronique abrégée du noyau (à droite) remplace les électrons du noyau par le symbole du gaz noble dont la configuration correspond à celle des électrons du noyau de l'autre élément.

De même, la configuration abrégée du lithium peut être représentée par  $[\text{He}]2s^1$ , où [He] représente la configuration de l'atome d'hélium, qui est identique à celle de la couche interne remplie du lithium. Cette façon d'écrire les configurations met en évidence la similitude des configurations du lithium et du sodium.



Ces deux atomes, qui font partie de la famille des métaux alcalins, ne possèdent qu'un seul électron dans une sous-couche de valence  $s$  dehors d'un ensemble de couches internes remplies.

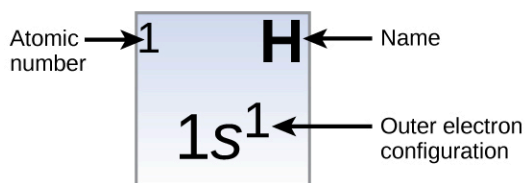


Le magnésium, métal alcalino-terreux (numéro atomique 12), avec ses 12 électrons en configuration  $[\text{Ne}]3s^2$ , est analogue au béryllium,  $[\text{He}]2s^2$ , membre de sa famille. Les deux atomes ont une sous-couche  $s$  remplie à l'extérieur de leur couche interne remplie. L'aluminium (numéro atomique 13), avec 13 électrons et la configuration électronique  $[\text{Ne}]3s^23p^1$ , est analogue au bore,  $[\text{He}]2s^22p^1$ , membre de sa famille.

Les configurations électroniques du silicium (14 électrons), du phosphore (15 électrons), du soufre (16 électrons), du chlore (17 électrons) et de l'argon (18 électrons) sont analogues, en ce qui concerne les configurations électroniques de leurs couches externes, à celles des membres correspondants de leur famille, à savoir le carbone, l'azote, l'oxygène, le fluor et le néon, respectivement, sauf que le nombre quantique principal de la couche externe des éléments les plus lourds a augmenté d'une unité pour atteindre  $n = 3$ . La Figure 8.5.6. montre la configuration électronique la plus basse, ou état fondamental, de ces éléments ainsi que celle des atomes de chacun des éléments connus.

**Electron Configuration Table**

Period	Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1		1 H $1s^1$																	2 He $1s^2$
2		3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^22p^1$	6 C $2s^22p^2$	7 N $2s^22p^3$	8 O $2s^22p^4$	9 F $2s^22p^5$	10 Ne $2s^22p^6$
3		11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$											13 Al $3s^23p^1$	14 Si $3s^23p^2$	15 P $3s^23p^3$	16 S $3s^23p^4$	17 Cl $3s^23p^5$	18 Ar $3s^23p^6$
4		19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $4s^23d^1$	22 Ti $4s^23d^2$	23 V $4s^23d^3$	24 Cr $4s^13d^5$	25 Mn $4s^23d^5$	26 Fe $4s^23d^6$	27 Co $4s^23d^7$	28 Ni $4s^23d^8$	29 Cu $4s^13d^{10}$	30 Zn $4s^23d^{10}$	31 Ga $4s^23d^{10}4p^1$	32 Ge $4s^23d^{10}4p^2$	33 As $4s^23d^{10}4p^3$	34 Se $4s^23d^{10}4p^4$	35 Br $4s^23d^{10}4p^5$	36 Kr $4s^23d^{10}4p^6$
5		37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $5s^24d^1$	40 Zr $5s^24d^2$	41 Nb $5s^14d^4$	42 Mo $5s^14d^5$	43 Tc $5s^14d^6$	44 Ru $5s^14d^7$	45 Rh $5s^14d^8$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $5s^14d^{10}$	48 Cd $5s^24d^{10}$	49 In $5s^24d^{10}5p^1$	50 Sn $5s^24d^{10}5p^2$	51 Sb $5s^24d^{10}5p^3$	52 Te $5s^24d^{10}5p^4$	53 I $5s^24d^{10}5p^5$	54 Xe $5s^24d^{10}5p^6$
6		55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La* $6s^25d^1$	72 Hf $6s^24f^{14}5d^2$	73 Ta $6s^24f^{14}5d^3$	74 W $6s^24f^{14}5d^4$	75 Re $6s^24f^{14}5d^5$	76 Os $6s^24f^{14}5d^6$	77 Ir $6s^24f^{14}5d^7$	78 Pt $6s^14f^{14}5d^9$	79 Au $6s^14f^{14}5d^{10}$	80 Hg $6s^24f^{14}5d^{10}$	81 Tl $6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$	82 Pb $6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$	83 Bi $6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$	84 Po $6s^24f^{14}5d^{10}6p^4$	85 At $6s^24f^{14}5d^{10}6p^5$	86 Rn $6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$
7		87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac** $7s^26d^1$	104 Rf $7s^25f^{14}6d^2$	105 Db $7s^25f^{14}6d^3$	106 Sg $7s^25f^{14}6d^4$	107 Bh $7s^25f^{14}6d^5$	108 Hs $7s^25f^{14}6d^6$	109 Mt $7s^25f^{14}6d^7$	110 Ds $7s^25f^{14}6d^8$	111 Rg $7s^25f^{14}6d^9$	112 Cn $7s^25f^{14}6d^{10}$	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
				* 58 Ce $6s^24f^2$	59 Pr $6s^24f^3$	60 Nd $6s^24f^4$	61 Pm $6s^24f^5$	62 Sm $6s^24f^6$	63 Eu $6s^24f^7$	64 Gd $6s^24f^75d^1$	65 Tb $6s^24f^9$	66 Dy $6s^24f^{10}$	67 Ho $6s^24f^{11}$	68 Er $6s^24f^{12}$	69 Tm $6s^24f^{13}$	70 Yb $6s^24f^{14}$	71 Lu $6s^24f^{14}5d^1$		
				** 90 Th $7s^26d^2$	91 Pa $7s^25f^66d^1$	92 U $7s^25f^66d^2$	93 Np $7s^25f^66d^3$	94 Pu $7s^25f^6$	95 Am $7s^25f^7$	96 Cm $7s^25f^76d^1$	97 Bk $7s^25f^86d^1$	98 Cf $7s^25f^{10}$	99 Es $7s^25f^{11}$	100 Fm $7s^25f^{12}$	101 Md $7s^25f^{13}$	102 No $7s^25f^{14}$	103 Lr $7s^25f^{14}6d^1$		



**Figure 8.5.6.** Cette version du tableau périodique montre la configuration électronique de la couche externe de chaque élément. Notez que dans chaque groupe, la configuration est souvent similaire.

Lorsque nous arrivons à l'élément suivant du tableau périodique, le métal alcalin potassium (numéro atomique 19), nous pourrions nous attendre à ce que nous commençons à ajouter des électrons à la sous-couche  $3d$ . Cependant, toutes les preuves chimiques et physiques disponibles indiquent que le potassium est comme le lithium et le sodium, et que l'électron suivant n'est pas ajouté au niveau  $3d$  mais plutôt au niveau  $4s$  (Figure 8.5.6.). Comme nous l'avons vu précédemment, l'orbitale  $3d$  sans nœuds radiaux a une énergie plus élevée car elle est moins pénétrante et plus protégée du noyau que la  $4s$ , qui a trois nœuds radiaux. Ainsi, le potassium a une configuration électronique de  $[\text{Ar}]4s^1$ . Par conséquent, le potassium correspond à Li et à Na dans la configuration de sa couche de valence. L'électron suivant est ajouté pour compléter la sous-couche  $4s$  et le calcium a une configuration électronique de  $[\text{Ar}]4s^2$ . Cela donne au calcium une configuration électronique de la couche externe correspondant à celle du béryllium et du magnésium.

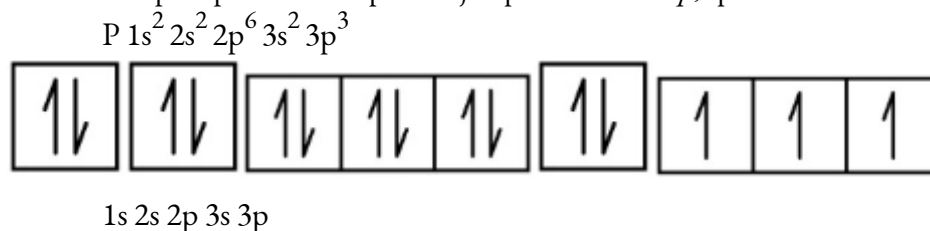
En commençant par le métal de transition scandium (numéro atomique 21), des électrons supplémentaires sont ajoutés successivement à la sous-couche  $3d$ . Cette sous-couche est remplie jusqu'à sa capacité de 10 électrons (rappelez-vous que pour  $l = 2$  [orbitales  $d$ ], il y a  $2l + 1 = 5$  valeurs de  $m_l$ , ce qui signifie qu'il y a cinq orbitales  $d$  qui ont une capacité combinée de 10 électrons). La sous-couche  $4p$  se remplit ensuite. Notez que pour trois séries d'éléments, du scandium (Sc) au cuivre (Cu), de l'yttrium (Y) à l'argent (Ag), et du lutécium (Lu) à l'or (Au), un total de 10 électrons  $d$  sont successivement ajoutés à l'orbite  $(n - 1)$  à côté de l'orbite  $n$  pour porter cette orbite  $(n - 1)$  de 8 à 18 électrons. Pour deux séries, du lanthane (La) au lutécium (Lu) et de l'actinium (Ac) au lawrencium (Lr), 14 électrons  $f$  ( $l = 3$ ,  $2l + 1 = 7$  valeurs  $m_l$ ; donc sept orbitales avec une capacité combinée de 14 électrons) sont successivement ajoutés à la couche  $(n - 2)$  pour porter cette couche de 18 électrons à un total de 32 électrons.

#### Exemple 8.5.4 – Nombres quantiques et configurations des électrons

Quelle est la configuration électronique et le diagramme orbital d'un atome de phosphore?  
Quels sont les quatre nombres quantiques du dernier électron ajouté?

#### Solution

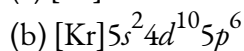
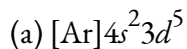
Le numéro atomique du phosphore est 15. Ainsi, un atome de phosphore contient 15 électrons. L'ordre de remplissage des niveaux d'énergie est  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, \dots$ . Les 15 électrons de l'atome de phosphore se rempliront jusqu'à l'orbitale  $3p$ , qui contiendra trois électrons:



Le dernier électron ajouté est un électron  $3p$ . Par conséquent,  $n = 3$  et, pour une orbitale de type  $p$ ,  $l = 1$ . La valeur de  $m_l$  pourrait être  $-1, 0$  ou  $+1$ . Les trois orbitales  $p$  sont dégénérées, donc n'importe laquelle de ces valeurs  $m_l$  est correcte. Pour les électrons non-liants, la convention attribue la valeur de  $+1/2$  pour le nombre quantique de spin; ainsi,  $m_s = +1/2$ .

#### Vérifiez votre apprentissage 8.5.4 – Nombres quantiques et configurations des électrons

Identifiez les atomes à partir des configurations électroniques données:

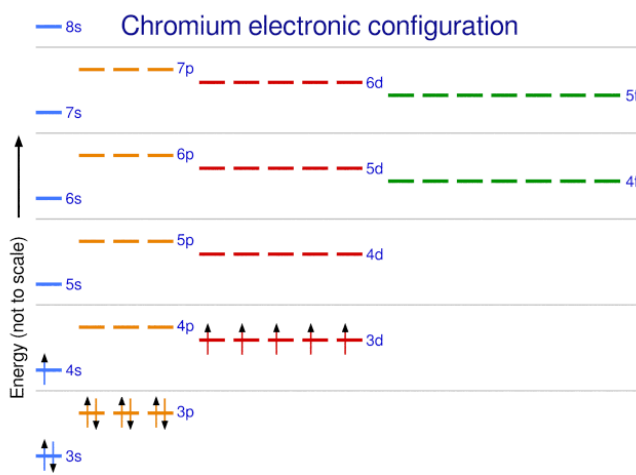


### Réponse

(a) Mn (b) Xe

Le tableau périodique peut être un outil puissant pour prédire la configuration électronique d'un élément. Cependant, nous trouvons des exceptions à l'ordre de remplissage des orbitales qui sont illustrées dans la Figure 8.5.3. ou la Figure 8.5.4. Par exemple, les configurations électroniques (illustrées à la Figure 8.5.6.) des métaux de transition chrome (Cr; numéro atomique 24) et cuivre (Cu; numéro atomique 29), entre autres, ne sont pas celles auxquelles nous nous attendons. En général, de telles exceptions impliquent des sous-couches d'énergie très similaire, et de petits effets peuvent entraîner des changements dans l'ordre de remplissage.

Dans le cas de Cr et Cu, nous constatons que les sous-couches à moitié remplies et complètement remplies représentent apparemment des conditions de stabilité préférée.



**Figure 8.5.7** Configuration électronique du chrome illustrant les exceptions au remplissage de la sous-couche.

Cette stabilité est telle qu'un électron passe de l'orbitale  $4s$  à l'orbitale  $3d$  pour obtenir la stabilité supplémentaire d'une sous-couche  $3d$  à moitié remplie (dans le Cr) ou d'une sous-couche  $3d$  remplie (dans le Cu). D'autres exceptions existent également. Par exemple, le niobium (Nb, numéro atomique 41) est censé avoir la configuration électronique  $[\text{Kr}]5s^24d^3$ . Expérimentalement, nous observons que sa configuration électronique à l'état fondamental est en fait  $[\text{Kr}]5s^14d^4$ . Nous pouvons rationaliser cette observation en disant que les répulsions électron-électron subies par l'appariement des électrons dans l'orbitale  $5s$  sont plus importantes que l'écart d'énergie entre les orbitales  $5s$  et  $4d$ . Il n'existe pas de méthode simple pour prédire les exceptions pour les atomes où l'ampleur des répulsions entre électrons est plus grande que les petites différences d'énergie entre les sous-couches.

### Configurations des électrons et le tableau périodique

Comme nous l'avons décrit précédemment, le tableau périodique classe les atomes en fonction de

leur numéro atomique croissant, de sorte que les éléments ayant les mêmes propriétés chimiques reviennent périodiquement. Lorsque leurs configurations électroniques sont ajoutées au tableau (Figure 8.5.6.), nous constatons également une récurrence périodique de configurations électroniques similaires dans les couches externes de ces éléments. Parce qu'ils se trouvent dans les couches extérieures d'un atome, les électrons de valence jouent le rôle le plus important dans les réactions chimiques. Les électrons extérieurs ont l'énergie la plus élevée des électrons d'un atome et sont plus facilement perdus ou partagés que les électrons du noyau. Les électrons de valence sont également le facteur déterminant de certaines propriétés physiques des éléments.

Les éléments d'un même groupe (ou d'une même colonne) ont le même nombre d'électrons de valence; les métaux alcalins que sont le lithium et le sodium n'ont chacun qu'un seul électron de valence, les métaux alcalino-terreux que sont le béryllium et le magnésium en ont chacun deux, et les halogènes que sont le fluor et le chlore ont chacun sept électrons de valence. La similitude des propriétés chimiques entre les éléments d'un même groupe est due au fait qu'ils ont le même nombre d'électrons de valence. C'est la perte, le gain ou le partage des électrons de valence qui définit la réaction des éléments.

Il est important de se rappeler que le tableau périodique a été élaboré sur la base du comportement chimique des éléments, bien avant que l'on ait une idée de leur structure atomique. Nous pouvons maintenant comprendre pourquoi le tableau périodique présente la disposition qu'il a – la disposition place les éléments dont les atomes ont le même nombre d'électrons de valence dans le même groupe. Cette disposition est mise en évidence dans la Figure 8.5.6, qui montre sous forme de tableau périodique la configuration électronique de la dernière sous-couche à être remplie par le principe d'Aufbau. Les sections colorées de la Figure 8.5.6. montrent les trois catégories d'éléments classées selon les orbitales remplies: éléments du groupe principal, de transition et de transition interne. Ces classifications déterminent quelles orbitales sont comptées dans la **couche de valence**, ou orbitales du niveau d'énergie le plus élevé d'un atome.

Les *éléments du groupe principal* (parfois appelés *éléments représentatifs*) sont ceux dans lesquels le dernier électron ajouté entre dans une orbitale *s* ou *p* dans la couche la plus externe, représentée en bleu et en rouge sur la Figure 8.5.6. Cette catégorie comprend tous les éléments non métalliques, ainsi que de nombreux métaux et les métalloïdes. Les électrons de valence des éléments du groupe principal sont ceux qui ont le niveau *n* le plus élevé. Par exemple, le gallium (Ga, numéro atomique 31) a la configuration électronique  $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^1$ , qui contient trois électrons de valence (soulignés). Les orbitales *d* complètement remplies comptent comme des électrons de noyau et non de valence.

*Éléments de transition* ou *métaux de transition*. Ce sont des éléments métalliques dans lesquels le dernier électron ajouté entre dans une orbitale *d*. Les électrons de valence (ceux ajoutés après la dernière configuration de gaz noble) de ces éléments comprennent les électrons *ns* et  $(n - 1) d$ . La définition officielle de l'UICPA des éléments de transition spécifie ceux dont les orbitales *d* sont partiellement remplies. Ainsi, les éléments dont les orbitales sont complètement remplies (Zn, Cd, Hg, ainsi que Cu, Ag et Au dans la Figure 8.5.6.) ne sont pas techniquement des éléments de transition. Cependant, le terme est fréquemment utilisé pour désigner l'ensemble du bloc *d* (coloré en jaune dans la Figure 8.5.6.), et nous adopterons cet usage dans ce manuel.

Les *éléments de transition internes* sont des éléments métalliques dans lesquels le dernier électron ajouté occupe une orbitale *f*. Ils sont représentés en vert sur la Figure 8.5.6. Ils sont représentés en vert sur la Figure 8.5.6. Les couches de valence des éléments à transition interne sont constituées des couches  $(n - 2)f$ ,  $(n - 1)d$  et  $ns$ . Il existe deux séries de transition interne:

La série des lanthanides: du lanthanide (La) au lutécium (Lu)

La série des actinides de l'actinide (Ac) au lawrencium (Lr)

Le lanthane et l'actinium, en raison de leurs similitudes avec les autres membres de la série, sont inclus et utilisés pour nommer la série, même s'il s'agit de métaux de transition sans électrons *f*.

### Configuration des électrons des ions

Nous avons vu que les ions se forment lorsque les atomes gagnent ou perdent des électrons. Un cation (ion chargé positivement) se forme lorsqu'un ou plusieurs électrons sont retirés d'un atome parent. Les électrons de la couche ayant la plus grande valeur de  $n$  sont retirés en premier. Rappelons que le nombre quantique  $n$  indique la taille de l'orbitale (une valeur  $n$  plus élevée indique une orbitale plus grande). Ces électrons sont donc les plus éloignés du noyau et, par conséquent, les premiers à être éliminés. Cela explique pourquoi les électrons  $4s$  sont éliminés avant les électrons  $3d$ . Un anion (ion chargé négativement) se forme lorsqu'un ou plusieurs électrons sont ajoutés à un atome parent. Les électrons ajoutés remplissent l'ordre prédit par le principe d'Aufbau.

#### Exemple 8.5.5 – Prédire les configurations électroniques des ions

Quelle est la configuration électronique de:

(a)  $\text{Na}^+$

(b)  $\text{P}^{3-}$

(c)  $\text{Al}^{2+}$

(d)  $\text{Fe}^{2+}$

(e)  $\text{Sm}^{3+}$

#### Solution

Tout d'abord, écrivez la configuration électronique de chaque atome parent. Nous avons choisi de montrer les configurations complètes, non abrégées, afin de fournir plus de pratique aux élèves qui le souhaitent, mais la liste des configurations électroniques abrégées du noyau est également acceptable.

Ensuite, déterminez si un électron est gagné ou perdu. Rappelez-vous que les électrons sont chargés négativement, donc les ions ayant une charge positive ont *perdu* un électron. Pour les éléments du groupe principal, la dernière orbitale gagne ou perd un électron. Pour les métaux de transition, la dernière orbitale *s* perd un électron avant les orbitales *d*.

(a) Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Le cation sodium perd un électron, donc  $\text{Na}^+$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 = \text{Na}^+$ :  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

(b) P:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ . Le trianion phosphore gagne trois électrons, donc  $\text{P}^{3-}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

(c) Al:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . Le dication d'aluminium perd deux électrons  $Al^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 = Al^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .

(d) Fe:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ . Le fer (II) perd deux électrons et, comme il s'agit d'un métal de transition, ils sont retirés de l'orbitale  $4s$   $Fe^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ .

(e). Sm:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^6$ . La trication du samarium perd trois électrons. Les deux premiers sont perdus sur l'orbitale  $6s$ , et le dernier est retiré de l'orbitale  $4f$ .  $Sm^{3+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^6 = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^5$ .

### Vérifiez votre apprentissage 8.5.5 – Prédire les configurations électroniques des ions

Quel ion de charge +2 a la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5$ ? Quel ion de charge +3 a cette configuration?

#### Réponse

$Tc^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$

### ★ Questions

1. En utilisant la notation complète des sous-couches ( $1s^2 2s^2 2p^6$ , et ainsi de suite), prédisez la configuration électronique de chacun des atomes suivants:

- N
- Si
- Fe
- Te
- Tb

2. les informations supplémentaires avons-nous besoin pour répondre à la question “Quel ion a la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ”?

3. Utilisez un diagramme orbital pour décrire la configuration électronique de la couche de valence de chacun des atomes suivants:

- N
- Si
- Fe
- Te
- Mo

4. Quel atome a la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$ ?

5. Quel ion de charge +1 a la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ ? Quel ion de charge -2 a cette configuration?

6. Lequel des éléments suivants possède deux électrons non-liants?

- Mg
- Si
- S
- Both Mg and S

e) Both Si and S.

7. Quel atome devrait avoir une sous-couche  $4s$  à moitié remplie?

8. Le thallium a été utilisé comme poison dans le roman policier d'Agatha Christie "Le cheval pâle". Le thallium a deux formes cationiques possibles, +1 et +3. Les composés +1 sont les plus stables. Écrivez la structure électronique du cation +1 du thallium.

9. Le cobalt-60 et l'iode-131 sont des isotopes radioactifs couramment utilisés en médecine nucléaire. Combien de protons, de neutrons et d'électrons y a-t-il dans les atomes de ces isotopes? Écrivez la configuration électronique complète de chaque isotope.

10. Donnez deux ensembles possibles de quatre nombres quantiques pour l'électron dans un atome H.

11. Combien de sous-couches sont complètement remplies d'électrons pour Na? Combien de sous-couches sont non remplies?

12. Quel est le nombre maximum d'électrons dans l'ensemble de la couche  $n = 2$ ?

13. Écrivez la configuration électronique complète de chaque atome.

a) Si, 14 électrons

b) Sc, 21 électrons

14. Écrivez la configuration électronique complète de chaque atome.

a) Cd, 48 électrons

b) Mg, 12 électrons

15. Écrivez la configuration électronique abrégée de chaque atome de la Question 13.

16. Écrivez la configuration électronique abrégée de chaque atome de la Question 14.

17. Dessinez le diagramme d'énergie de la configuration électronique du potassium.

### Réponses

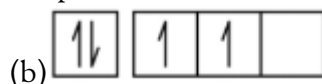
1. (a)  $1s^2 2s^2 2p^3$ ; (b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ; (c)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ; (d)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$ ; (e)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^9$

2. La charge de l'ion

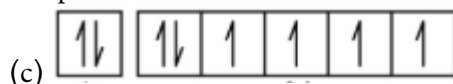
3.



2s 2p

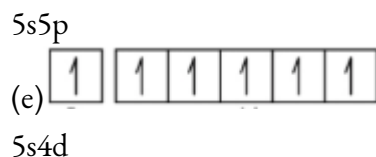


3s 3p



4s 3d





4. Zr

5.  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Se}^{2-}$ 

6. Bien que les points b) et c) soient tous deux corrects, le point e) englobe les deux et constitue la meilleure réponse.

7. K

8.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$ 

9. Le Co a 27 protons, 27 électrons et 33 neutrons:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ , le I a 53 protons, 53 électrons et 78 neutrons :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$ .

10. 1, 0, 0,  $\frac{1}{2}$  et 1, 0, 0,  $-\frac{1}{2}$ 

11. Trois sous-couches ( $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ) sont complètement remplies, et une couche ( $3s$ ) est partiellement remplie.

12. 8 électrons

13.

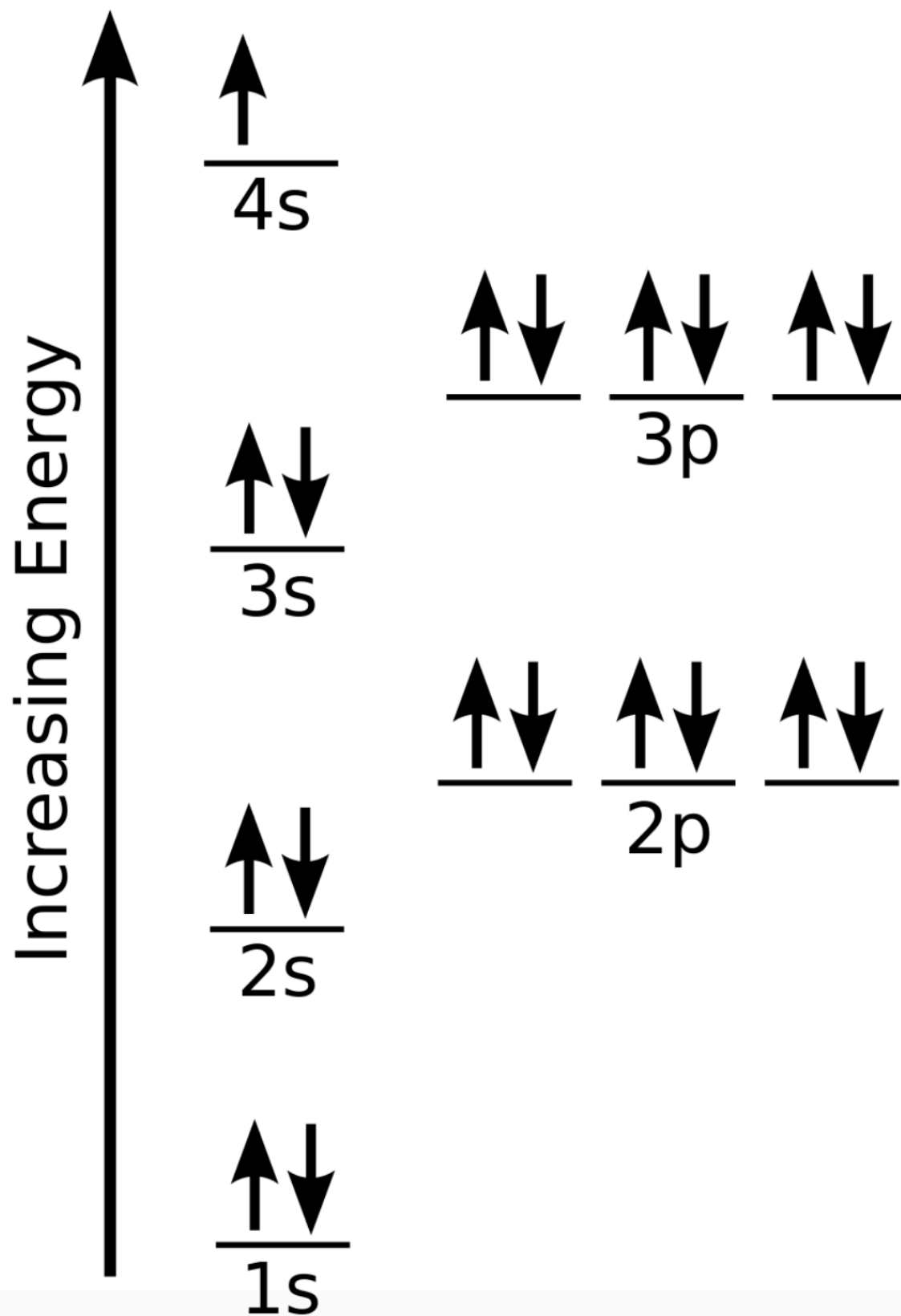
a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ 

14.

a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$ b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 15.  $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$ 16.  $[\text{Ar}]4s^2 3d^1$ 

17.





## 8.6 - PROPRIÉTÉS ATOMIQUES GÉNÉRALES

Dans de nombreux cas, les éléments qui appartiennent au même groupe (colonne verticale) du tableau périodique forment des ions ayant la même charge parce qu'ils ont le même nombre d'électrons de valence. Ainsi, le tableau périodique devient un outil permettant de se souvenir des charges de nombreux ions. Par exemple, tous les ions fabriqués à partir de métaux alcalins, la première colonne du tableau périodique, ont une charge de 1+. Les ions fabriqués à partir de métaux alcalino-terreux, le deuxième groupe du tableau périodique, ont une charge 2+. De l'autre côté du tableau périodique, dans l'avant-dernière colonne, les halogènes forment des ions ayant une charge 1. La Figure 8.6.1. montre comment la charge de nombreux ions peut être prédite par l'emplacement d'un élément dans le tableau périodique. Notez la convention qui consiste à écrire d'abord le nombre puis le signe d'un ion à charge multiple. Le cation barium s'écrit  $\text{Ba}^{2+}$ , et non  $\text{Ba}^{+2}$ .

1A							8A
$\text{H}^+$		2A					
$\text{Li}^+$							
$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$						
$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$						
$\text{Rb}^+$	$\text{Sr}^{2+}$						

3A	4A	5A	6A	7A	8A
		$\text{N}^{3-}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{F}^-$	
$\text{Al}^{3+}$		$\text{P}^{3-}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{Cl}^-$	
			$\text{Se}^{2-}$	$\text{Br}^-$	
				$\text{I}^-$	

**Figure 8.6.1.** Prédiction des charges ioniques. La charge qu'un atome acquiert lorsqu'il devient un ion est liée à la structure du tableau périodique. Dans un groupe (famille) d'éléments, les atomes forment des ions d'une certaine charge.

### Propriétés magnétiques

Le **moment magnétique** d'un système mesure la force et la direction de son magnétisme. Le terme lui-même fait généralement référence au **moment du dipôle magnétique**. Tout ce qui est magnétique, comme un barreau aimanté ou une boucle de courant électrique, possède un moment magnétique. Un moment magnétique est une quantité vectorielle, avec une magnitude et une direction. Un électron possède un moment dipolaire magnétique électronique, généré par la propriété de spin intrinsèque de l'électron, qui en fait une

charge électrique en mouvement. Il existe de nombreuses formes magnétiques différentes : le paramagnétisme, le diamagnétisme, le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Seuls le paramagnétisme et le diamagnétisme sont abordés ici.

### Paramagnétisme

Le **paramagnétisme** désigne l'état magnétique d'un atome comportant un ou plusieurs électrons non appariés. Les électrons non appariés sont attirés par un champ magnétique dû aux moments de dipôle magnétique des électrons. La règle de Hund stipule que les électrons doivent occuper chaque orbitale individuellement avant qu'une orbitale ne soit doublement occupée. Cela peut laisser l'atome avec de nombreux électrons non appariés. Comme les électrons non appariés peuvent s'orienter dans les deux sens, ils présentent des moments magnétiques qui peuvent s'aligner avec un aimant. Cette capacité permet aux atomes paramagnétiques d'être attirés par les champs magnétiques. L'oxygène diatomique,  $O_2$ , est un bon exemple de paramagnétisme (que l'on comprend mieux avec la théorie des orbitales moléculaires). La vidéo suivante montre de l'oxygène liquide attiré dans un champ magnétique créé par un aimant puissant.

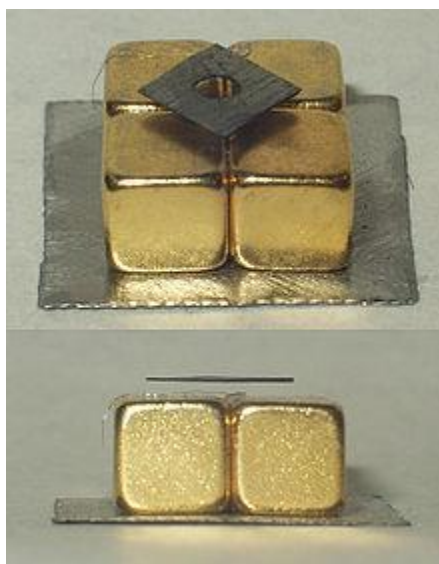
Comme le montre la vidéo, l'oxygène moléculaire,  $O_2$ , étant paramagnétique, il est attiré par l'aimant. En revanche, l'azote moléculaire,  $N_2$ , n'a pas d'électrons non appariés et est diamagnétique (voir ci-dessous) ; il n'est donc pas affecté par l'aimant.

Remarque: Le paramagnétisme est une forme de magnétisme par laquelle les matériaux sont *attirés* par un champ magnétique appliqué de l'extérieur.

Il existe quelques exceptions à la règle du paramagnétisme; celles-ci concernent certains métaux de transition, dans lesquels l'électron non apparié ne se trouve pas dans une orbitale *d*. Parmi ces métaux, on peut citer  $Sc^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cu^+$ . Ces métaux ne sont pas définis comme paramagnétiques: ils sont considérés comme diamagnétiques car tous les électrons *d* sont appariés. Les composés paramagnétiques présentent parfois des propriétés magnétiques globales dues à l'agglomération des atomes métalliques. Ce phénomène est connu sous le nom de *ferromagnétisme*, mais cette propriété n'est pas abordée ici.

### Diamagnétisme

Les substances **diamagnétiques** sont caractérisées par des électrons appariés – sauf dans le cas précédemment discuté des métaux de transition, il n'y a pas d'électrons non appariés. Selon le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons identiques ne peuvent prendre le même état quantique au même moment, les spins des électrons sont orientés dans des directions opposées. Les champs magnétiques des électrons s'annulent donc ; il n'y a pas de moment magnétique net, et l'atome ne peut pas être attiré dans un champ magnétique. En fait, les substances diamagnétiques sont faiblement *repoussées* par un champ magnétique, comme le démontre la feuille de carbone pyrolytique de la Figure 8.6.2.



**Figure 8.6.2.** Carbone pyrolytique en lévitation : Un petit morceau (~6 mm) de graphite pyrolytique en lévitation au-dessus d'un réseau d'aimants permanents au néodyme (cubes de 5 mm sur une pièce d'acier). Notez que les pôles des aimants sont alignés verticalement et alternent (deux avec le nord vers le haut, et deux avec le sud vers le haut, en diagonale). Image utilisée avec la permission de Wikipedia.

Remarque : les matériaux diamagnétiques sont *repoussés* par le champ magnétique appliqué.

Le diamagnétisme, à un degré plus ou moins élevé, est une propriété de tous les matériaux et contribue toujours faiblement à la réponse du matériau à un champ magnétique. Pour les matériaux qui présentent une autre forme de magnétisme (comme le paramagnétisme), la contribution diamagnétique devient négligeable.

### Comment savoir si une substance est diamagnétique ou paramagnétique ?

La forme magnétique d'une substance peut être déterminée en examinant sa configuration électronique : si elle présente des électrons non appariés, la substance est paramagnétique ; si tous les électrons sont appariés, la substance est diamagnétique. Ce processus peut être décomposé en quatre étapes :

Trouvez la configuration des électrons

Dessinez les orbitales de valence

Rechercher des électrons non appariés

Déterminer si la substance est paramagnétique (un ou plusieurs électrons non appariés) ou diamagnétique (tous les électrons sont appariés).

#### Exemple 8.6.1 – Atomes de chlore

Les atomes de chlore sont-ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?

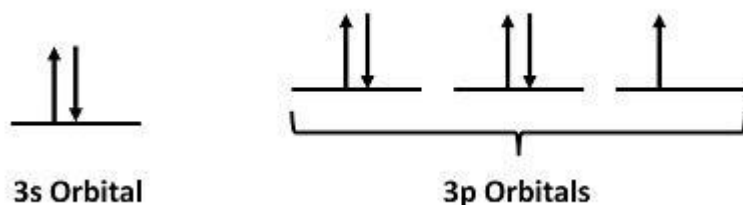
#### Solution

*Étape 1 : trouver la configuration des électrons*

Pour les atomes de Cl, la configuration électronique est  $3s^2 3p^5$

*Étape 2 : Dessiner les orbitales de valence*

Ignorez les électrons de noyau et concentrez-vous uniquement sur les électrons de valence.



*Étape 3 : Recherche d'électrons non appariés*

Il y a un électron non apparié.

*Étape 4 : Déterminer si la substance est paramagnétique ou diamagnétique.*

Comme il y a un électron non apparié, les atomes de Cl sont paramagnétiques (mais faiblement puisqu'un seul électron est non apparié).

### Vérifiez votre apprentissage 8.6.1- Atomes de bore

Indiquez si les atomes de bore sont paramagnétiques ou diamagnétiques.

#### Réponse

L'atome B a pour configuration électronique  $2s^2 2p^1$ . Comme il possède un électron non apparié, il est paramagnétique.

### Exemple 8.6.2 – Atomes de zinc

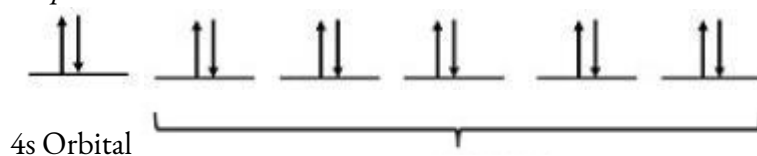
Les atomes de zinc sont-ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?

#### Solution

*Étape 1 : trouver la configuration des électrons*

Pour les atomes de Zn, la configuration électronique est  $4s^2 3d^{10}$

*Étape 2 : Dessiner les orbitales de valence*



*Étape 3 : Recherche d'électrons non appariés*

Il n'y a pas d'électrons non appariés.

*Étape 4 : Déterminer si la substance est paramagnétique ou diamagnétique.*

Comme il n'y a pas d'électrons non appariés, les atomes de Zn sont diamagnétiques.

### Vérifiez votre apprentissage 8.6.2 – Atomes de zinc

Indiquez si les ions  $F^-$  sont paramagnétiques ou diamagnétiques.

#### Réponse

L'ion  $F^-$  a pour configuration électronique  $2s^2 2p^6$ . Comme il n'a pas d'électrons non appariés, il est diamagnétique.

### ★ Questions

1. Une molécule ayant un nombre impair d'électrons peut-elle jamais être diamagnétique ? Expliquez pourquoi ou pourquoi pas.
2. Parmi les molécules diatomiques homonucléaires de la période 2, lesquelles sont censées être paramagnétiques ?
3. Combien d'électrons non appariés trouve-t-on dans les atomes d'oxygène ?
4. Combien d'électrons non appariés trouve-t-on dans les atomes de brome ?
5. Indiquez si les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont paramagnétiques ou diamagnétiques.

### Réponses

1. Un nombre impair d'électrons ne peut jamais être apparié, quelle que soit la disposition des orbitales moléculaires. Il sera toujours paramagnétique.
2. Oxygène
3. La configuration électronique de l'atome de O est  $2s^2 2p^4$ . Par conséquent, O possède 2 électrons non appariés.
4. L'atome Br a une configuration électronique de  $4s^2 3d^{10} 4p^5$ . Par conséquent, Br possède 1 électron non apparié.
5. La configuration électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est  $3d^6$ . Comme il possède 4 électrons non appariés, il est paramagnétique.

## 8.7 - TENDANCES PÉRIODIQUES ET VARIATION DES PROPRIÉTÉS

---

Les éléments des groupes (colonnes verticales) du tableau périodique présentent un comportement chimique similaire. Cette similitude est due au fait que les membres d'un groupe ont le même nombre et la même répartition d'électrons dans leur couche de valence. Cependant, il existe également d'autres modèles de propriétés chimiques dans le tableau périodique. Par exemple, plus on descend dans un groupe, plus le caractère métallique des atomes augmente. L'oxygène, en haut du groupe 16 (6A), est un gaz incolore ; au milieu du groupe, le sélénium est un solide semi-conducteur ; et, vers le bas, le polonium est un solide gris argenté qui conduit l'électricité.

En traversant une période de gauche à droite, nous ajoutons un proton au noyau et un électron à la couche de valence à chaque élément successif. En descendant les éléments d'un groupe, le nombre d'électrons dans la couche de valence reste constant, mais le nombre quantique principal augmente d'une unité à chaque fois. La compréhension de la structure électronique des éléments nous permet d'examiner certaines des propriétés qui régissent leur comportement chimique. Ces propriétés varient périodiquement en fonction de l'évolution de la structure électronique des éléments. Ce sont (1) la taille (rayon) des atomes et des ions, (2) les énergies d'ionisation et (3) les affinités électroniques.

Explorez les visualisations des tendances périodiques abordées dans cette section (et de nombreuses autres tendances). En quelques clics, vous pouvez créer des versions tridimensionnelles du tableau périodique montrant la taille des atomes ou des graphiques des énergies d'ionisation de tous les éléments mesurés.

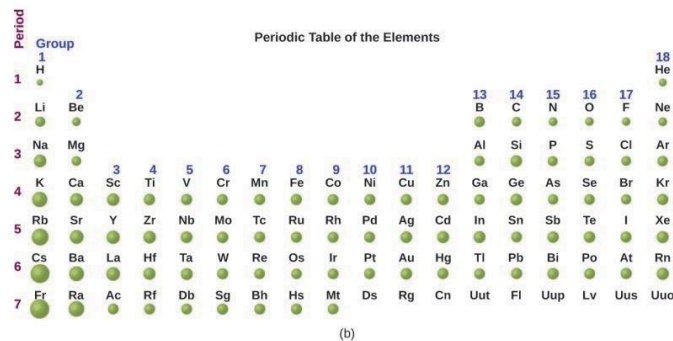
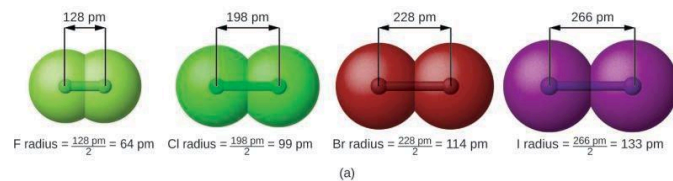
### Variation du rayon covalent

L'image de la mécanique quantique rend difficile l'établissement d'une taille précise d'un atome. Cependant, il existe plusieurs façons pratiques de définir le rayon des atomes et, ainsi, de déterminer leurs tailles relatives qui donnent des valeurs à peu près similaires. Nous utiliserons le **rayon covalent** (Figure 8.7.1.), qui est défini comme la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes identiques lorsqu'ils sont reliés par une liaison covalente (cette mesure est possible car les atomes au sein des molécules conservent une grande partie de leur identité atomique). Nous savons qu'à mesure que nous descendons dans un groupe, le nombre quantique principal,  $n$ , augmente d'une unité pour chaque élément. Ainsi, les électrons sont ajoutés à une région de l'espace qui est de plus en plus éloignée du noyau. Par conséquent, la taille de l'atome (et son rayon covalent) doit augmenter au fur et à mesure que la distance entre les électrons les plus éloignés et le noyau augmente. Cette tendance est illustrée pour les rayons covalents des halogènes dans le tableau suivant et la Figure 8.7.1. Les tendances pour l'ensemble du tableau périodique sont illustrées à la Figure 8.7.1.

## Rayons covalents des éléments du groupe des halogènes

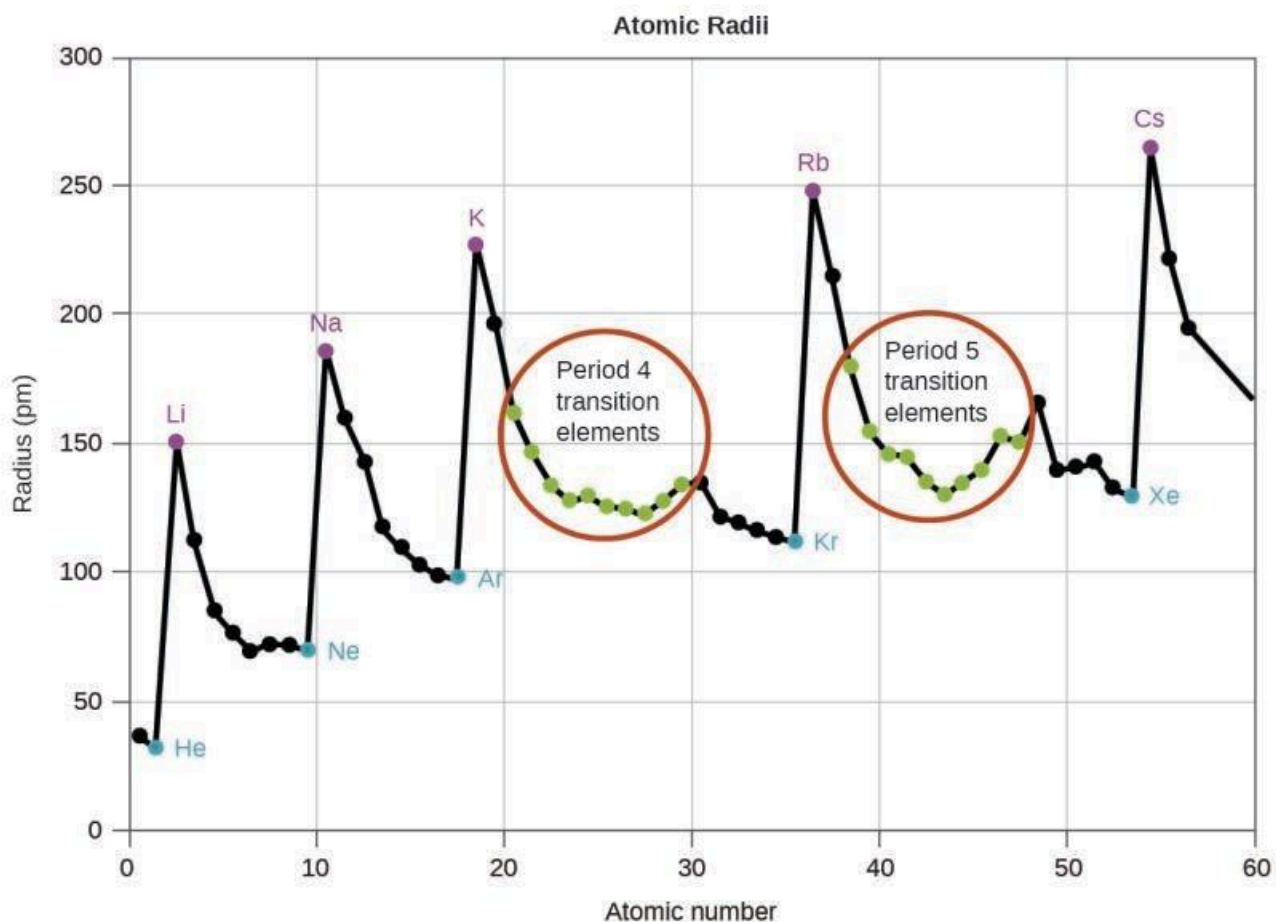
Atom	Rayon covalent (pm)	Charge nucléaire
F	64	+9
Cl	99	+17
Br	114	+35
I	133	+53
Sur	148	+85

Tableau 8.7.1 Rayons covalents des éléments du groupe des halogènes



**Figure 8.7.1.** (a) Le rayon covalent d'un atome est défini comme la moitié de la distance entre les noyaux dans une molécule constituée de deux atomes identiques reliés par une liaison covalente. Le rayon atomique des halogènes augmente vers le bas du groupe à mesure que  $n$  augmente. (b) Les rayons covalents des éléments sont représentés à l'échelle. La tendance générale est que les rayons augmentent en bas d'un groupe et diminuent à travers une période.





**Figure 8.7.2.** Au sein de chaque période, la tendance du rayon atomique diminue lorsque  $Z$  augmente ; par exemple, de K à Kr. Au sein de chaque groupe (par exemple, les métaux alcalins représentés en violet), la tendance est que le rayon atomique augmente lorsque  $Z$  augmente.

Comme le montre la Figure 8.7.2, lorsque l'on parcourt une période de gauche à droite, on constate généralement que chaque élément a un rayon covalent plus petit que l'élément qui le précède. Cela peut sembler contre-intuitif, car cela implique que les atomes ayant plus d'électrons ont un rayon atomique plus petit. Cela peut s'expliquer par le concept de **charge nucléaire effective,  $Z_{\text{eff}}$** . Il s'agit de l'attraction exercée sur un électron spécifique par le noyau, en tenant compte des éventuelles répulsions électron-électron. Pour l'hydrogène, il n'y a qu'un seul électron et donc la charge nucléaire ( $Z$ ) et la charge nucléaire effective ( $Z_{\text{eff}}$ ) sont égales. Pour tous les autres atomes, les électrons internes *protègent* (blindage) partiellement les électrons externes de la force d'attraction du noyau :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \text{blindage}$$

Le **blindage** est déterminé par la probabilité qu'un autre électron se trouve entre l'électron en question et le noyau, ainsi que par les répulsions électron-électron que l'électron en question rencontre. Les électrons du noyau sont adeptes du blindage, tandis que les électrons de la même couche de valence ne bloquent pas aussi efficacement l'attraction nucléaire qu'ils subissent. Ainsi, chaque fois que nous passons d'un élément à l'autre

sur une période,  $Z$  augmente d'une unité, mais le blindage n'augmente que légèrement. Ainsi,  $Z_{\text{eff}}$  augmente lorsque l'on se déplace de gauche à droite sur une période. L'attraction plus forte (charge nucléaire effective plus élevée) subie par les électrons du côté droit du tableau périodique les rapproche du noyau, rendant les rayons covalents plus petits.

Ainsi, comme on pouvait s'y attendre, les électrons les plus externes ou de valence sont les plus faciles à éliminer car ils ont les énergies les plus élevées, sont davantage protégés et sont les plus éloignés du noyau. En règle générale, lorsque les éléments représentatifs forment des cations, ils le font par la perte des électrons  $ns$  ou  $np$  qui ont été ajoutés en dernier dans le processus Aufbau. Les éléments de transition, en revanche, perdent les électrons  $ns$  avant de commencer à perdre les électrons  $(n-1)d$ , même si les électrons  $ns$  sont ajoutés en premier, selon le principe d'Aufbau.

### Exemple 8.7.1 – Tri des rayons atomiques

Prédisez l'ordre d'augmentation du rayon covalent pour Ge, Fl, Br, Kr.

#### Solution

Le rayon augmente lorsqu'on descend dans le groupe, donc  $\text{Ge} < \text{Fl}$  (Remarque : Fl est le symbole du flerovium, l'élément 114, PAS le fluor). Le rayon diminue lorsqu'on traverse une période, donc  $\text{Kr} < \text{Br} < \text{Ge}$ . En mettant les tendances ensemble, on obtient  $\text{Kr} < \text{Br} < \text{Ge} < \text{Fl}$ .

### Vérifiez votre apprentissage 8.7.1 – Tri des rayons atomiques

Donnez un exemple d'un atome dont la taille est plus petite que celle du fluor.

#### Réponse

Ne ou He

### Variation des rayons atomiques

Le rayon ionique est la mesure utilisée pour décrire la taille d'un ion. Un cation possède toujours moins d'électrons et le même nombre de protons que l'atome parent ; il est plus petit que l'atome dont il est dérivé (Figure 8.7.3.). Par exemple, le rayon covalent d'un atome d'aluminium ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ) est de 118 pm, alors que le rayon ionique d'un cation  $\text{Al}^{3+}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) est de 68 pm. Lorsque des électrons sont retirés de la couche de valence extérieure, les électrons du noyau restants, qui occupent des couches plus petites, subissent une charge nucléaire effective  $Z_{\text{eff}}$  plus importante (comme nous l'avons vu) et sont attirés encore plus près du noyau.



**Figure 8.7.3.** Le rayon d'un cation est plus petit que celui de l'atome parent (Al), en raison des électrons perdus ; le rayon d'un anion est plus grand que celui de l'atome parent (S), en raison des électrons gagnés.

Les cations de plus grande charge sont plus petits que les cations de plus petite charge (par exemple,  $\text{V}^{2+}$  a un rayon ionique de 79 pm, alors que celui de  $\text{V}^{3+}$  est de 64 pm). Si l'on descend dans les groupes du

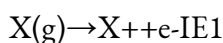
tableau périodique, on constate que les cations d'éléments successifs ayant la même charge ont généralement des rayons plus grands, ce qui correspond à une augmentation du nombre quantique principal,  $n$ .

Un anion (ion chargé négativement) est formé par l'ajout d'un ou plusieurs électrons à la couche de valence d'un atome. Il en résulte une plus grande répulsion entre les électrons et une diminution du  $Z_{\text{eff}}$  par électron. Ces deux effets (l'augmentation du nombre d'électrons et la diminution de  $Z_{\text{eff}}$ ) font que le rayon d'un anion est plus grand que celui de l'atome parent (Figure 8.7.3.). Par exemple, un atome de soufre ( $[\text{Ne}]3s^23p^4$ ) a un rayon covalent de 104 pm, alors que le rayon ionique de l'anion sulfure ( $[\text{Ne}]3s^23p^6$ ) est de 170 pm. Pour les éléments consécutifs qui descendent dans un groupe, les anions ont des nombres quantiques principaux plus grands et, par conséquent, des rayons plus grands.

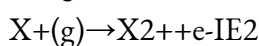
Les atomes et les ions qui ont la même configuration électronique sont dits **iso-électroniques**. Des exemples d'espèces iso-électroniques sont  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  ( $1s^22s^22p^6$ ). Une autre série iso-électronique est  $\text{P}^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sc}^{3+}$  ( $[\text{Ne}]3s^23p^6$ ). Pour les atomes ou les ions qui sont iso-électroniques, le nombre de protons détermine la taille. Plus la charge nucléaire est grande, plus le rayon est petit dans une série d'ions et d'atomes iso-électroniques.

### Variation des énergies d'ionisation

La quantité d'énergie nécessaire pour enlever l'électron le plus faiblement lié d'un atome gazeux dans son état fondamental est appelée sa première **énergie d'ionisation** ( $\text{IE}_1$ ). La première énergie d'ionisation d'un élément, X, est l'énergie requise pour former un cation en phase gazeuse avec une charge de +1 :



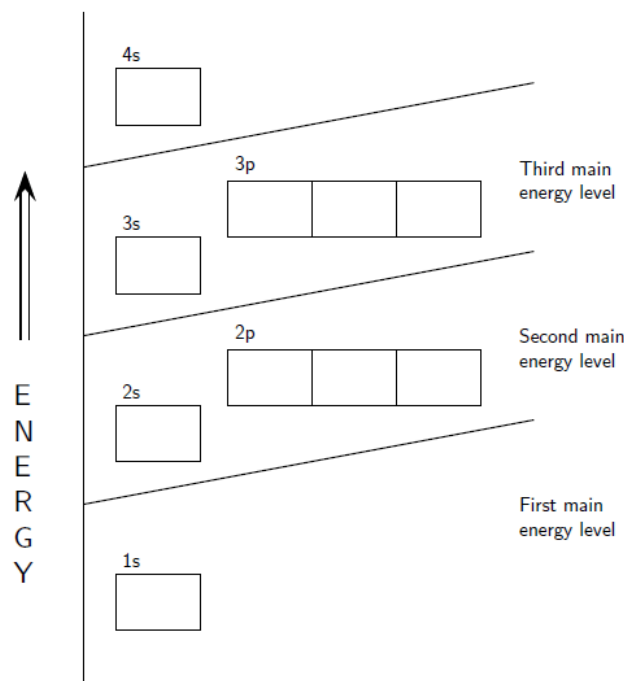
L'énergie nécessaire pour enlever le deuxième électron le plus faiblement lié est appelée deuxième énergie d'ionisation ( $\text{IE}_2$ ).



L'énergie requise pour enlever le troisième électron est la troisième énergie d'ionisation, et ainsi de suite. De l'énergie est toujours nécessaire pour retirer les électrons des atomes ou des ions, les processus d'ionisation sont donc *endothermiques* et les valeurs IE sont toujours *positives*. Pour les atomes plus grands, l'électron le moins lié est situé plus loin du noyau et est donc plus facile à enlever. Ainsi, plus la taille (rayon atomique) augmente, plus l'énergie d'ionisation devrait diminuer. En reliant cette logique à ce que nous venons d'apprendre sur les rayons, nous devrions nous attendre à ce que les premières énergies d'ionisation diminuent dans un groupe et augmentent dans une période.

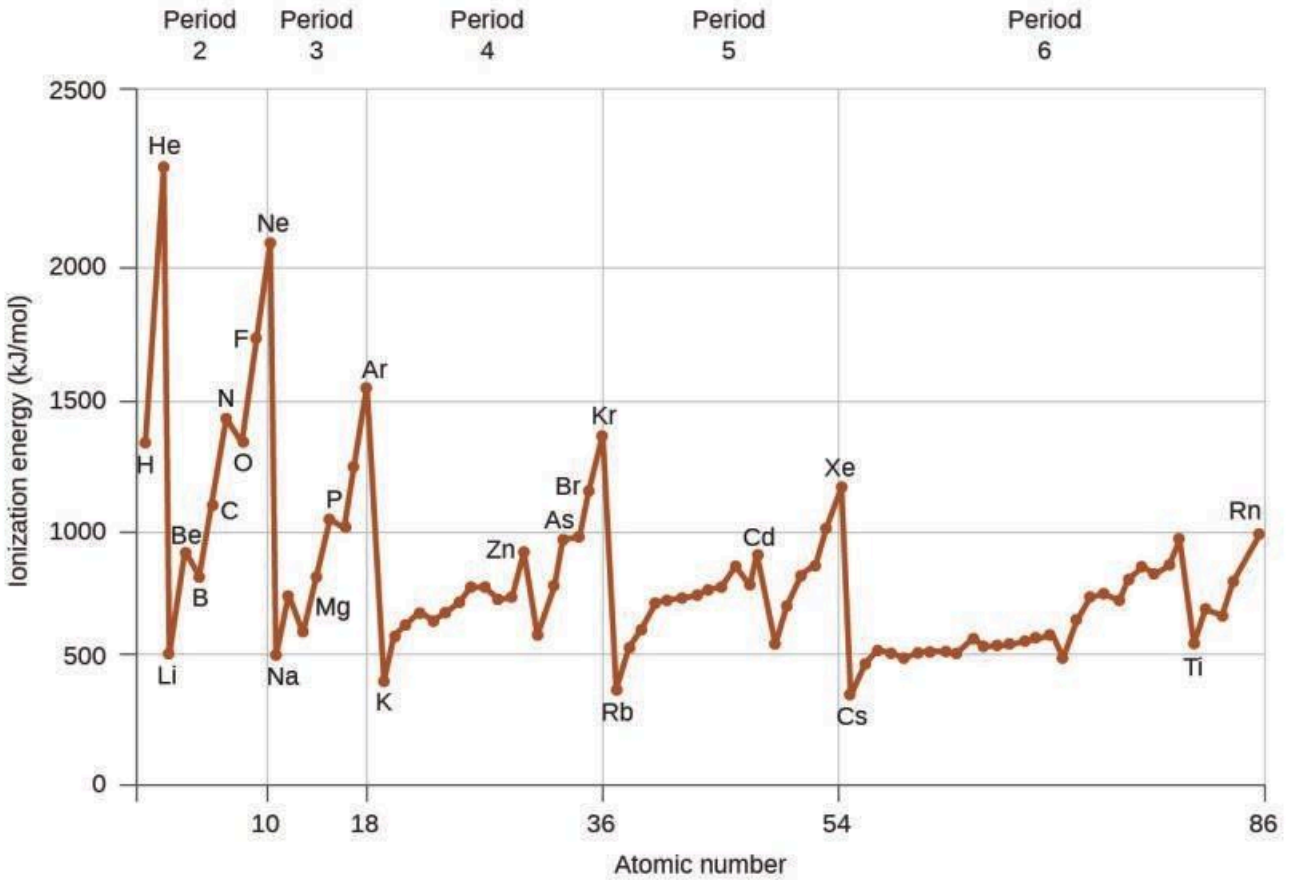
La Figure 8.7.5. représente graphiquement la relation entre l'énergie de première ionisation et le numéro atomique de plusieurs éléments. Les valeurs de l'énergie de première ionisation pour les éléments sont données à la Figure 8.7.5. À l'intérieur d'une période, la valeur de l' $\text{IE}_1$  augmente généralement avec l'augmentation de  $Z$ . À l'intérieur d'un groupe, la valeur de l' $\text{IE}_1$  diminue généralement avec l'augmentation de  $Z$ . Il y a cependant quelques déviations systématiques de cette tendance. Notez que l'énergie d'ionisation du bore (numéro atomique 5) est inférieure à celle du béryllium (numéro atomique 4) même si la charge nucléaire du bore est supérieure d'un proton. Cela s'explique par le fait que l'énergie des sous-couches augmente avec

l'augmentation de  $l$ , en raison de la pénétration et du blindage (comme nous l'avons vu précédemment dans ce chapitre). Dans une même couche, les électrons  $s$  sont moins énergétiques que les électrons  $p$ .



**Figure 8.7.4.** Diagramme du niveau d'énergie

Cela signifie qu'un électron  $s$  est plus difficile à retirer d'un atome qu'un électron  $p$  dans la même couche. L'électron retiré lors de l'ionisation du béryllium ( $[\text{He}]2s^2$ ) est un électron  $s$ , alors que l'électron retiré lors de l'ionisation du bore ( $[\text{He}]2s^2 2p^1$ ) est un électron  $p$  ; il en résulte une première énergie d'ionisation plus faible pour le bore, même si sa charge nucléaire est supérieure d'un proton. Ainsi, nous observons une petite déviation par rapport à la tendance prédite à chaque fois qu'une nouvelle sous-couche commence.



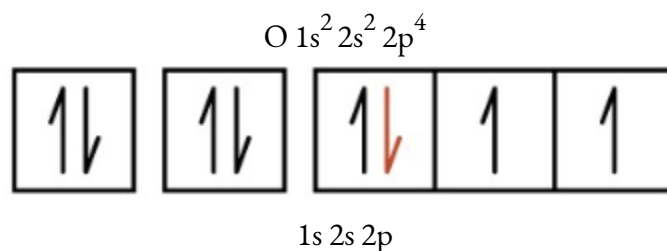
**Figure 8.7.5.** L'énergie de première ionisation des éléments des cinq premières périodes est tracée en fonction de leur numéro atomique.

**First Ionization Energies of Some Elements (kJ/mol)**

Period	Group 1	Group 2	Group 13	Group 14	Group 15	Group 16	Group 17	Group 18										
1	H 1310							He 2370										
2	Li 520	Be 900	B 800	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080										
3	Na 490	Mg 730	Al 580	Si 780	P 1060	S 1000	Cl 1250	Ar 1520										
4	K 420	Ca 590	Sc 630	Ti 660	V 650	Cr 660	Mn 710	Fe 760	Co 760	Ni 730	Cu 740	Zn 910	Ga 580	Ge 780	As 960	Se 950	Br 1140	Kr 1350
5	Rb 400	Sr 550	Y 620	Zr 660	Nb 670	Mo 680	Tc 700	Ru 710	Rh 720	Pd 800	Ag 730	Cd 870	In 560	Sn 700	Sb 830	Te 870	I 1010	Xe 1170
6	Cs 380	Ba 500	La 540	Hf 700	Ta 760	W 770	Re 760	Os 840	Ir 890	Pt 870	Au 890	Hg 1000	Tl 590	Pb 710	Bi 800	Po 810	At ...	Rn 1030
7	Fr ...	Ra 510																

**Figure 8.7.6.** Cette version du tableau périodique montre la première énergie d'ionisation ( $IE_1$ ), en kJ/mol, de certains éléments.

Une autre déviation se produit lorsque les orbitales sont remplies à plus de la moitié. La première énergie d'ionisation de l'oxygène est légèrement inférieure à celle de l'azote, malgré la tendance à l'augmentation des valeurs de  $IE_1$  sur une période. En observant le diagramme orbital de l'oxygène, nous pouvons voir que le retrait d'un électron élimine la répulsion électron-électron causée par l'appariement des électrons dans l'orbitale  $2p$  et donne lieu à une orbitale à moitié remplie (ce qui est énergétiquement favorable). Des changements analogues se produisent dans les périodes suivantes (notez le creux pour le soufre après le phosphore dans la Figure 8.7.6.).



Il est plus difficile de retirer un électron d'un cation que d'un atome neutre, car l'attraction électrostatique vers le cation est plus importante. De même, enlever un électron d'un cation ayant une charge positive plus élevée est plus difficile que d'enlever un électron d'un ion ayant une charge plus faible. Ainsi, les *énergies d'ionisation successives d'un élément augmentent toujours*. Comme on le voit dans le tableau ci-dessous, on observe une forte augmentation des énergies d'ionisation pour chaque élément. Ce saut correspond à l'élimination des électrons de noyau, qui sont plus difficiles à éliminer que les électrons de valence. Par exemple, le Sc et le Ga ont tous deux trois électrons de valence, de sorte que l'augmentation rapide de l'énergie d'ionisation se produit après la troisième ionisation.

Énergies d'ionisation successives pour certains éléments (kJ/mol)							
Élément	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7
K	418.8	3051.8	4419.6	5876.9	7975.5	9590.6	11343
Ca	589.8	1145.4	4912.4	6490.6	8153.0	10495.7	12272.9
Sc	633.1	1235.0	2388.7	7090.6	8842.9	10679.0	13315.0
Ga	578.8	1979.4	2964.6	6180	8298.7	10873.9	13594.8
Ge	762.2	1537.5	3302.1	4410.6	9021.4	Non disponible	Non disponible
Comme	944.5	1793.6	2735.5	4836.8	6042.9	12311.5	Non disponible

**Tableau 8.7.2** Énergies d'ionisation successives pour certains éléments (kJ/mol)**Exemple 8.7.2 – Classement des énergies d'ionisation**

Prédisez l'ordre d'augmentation de l'énergie pour les processus suivants :  $IE_1$  pour Al,  $IE_1$  pour Tl,  $IE_2$  pour Na,  $IE_3$  pour Al.

**Solution**

Il est plus facile de retirer l'électron  $6p^1$  de Tl que de retirer l'électron  $3p^1$  de Al, car l'orbitale  $n$  la plus élevée est plus éloignée du noyau, donc  $IE_1(\text{Tl}) < IE_1(\text{Al})$ . L'ionisation du troisième électron de Al ( $\text{Al}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + e^-$ ) nécessite plus d'énergie car le cation  $\text{Al}^{2+}$  exerce une plus forte attraction sur l'électron que l'atome neutre de Al, donc  $IE_1(\text{Al}) < IE_3(\text{Al})$ . La deuxième énergie d'ionisation du sodium élimine un électron de noyau, ce qui est un processus beaucoup plus énergétique que l'élimination des électrons de valence. En mettant tout cela ensemble, on obtient :  $IE_1(\text{Tl}) < IE_1(\text{Al}) < IE_3(\text{Al}) < IE_2(\text{Na})$ .

**Vérifiez votre apprentissage 8.7.2 – Classement des énergies d'ionisation**

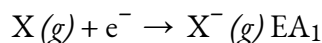
Lequel a la valeur la plus faible pour  $IE_1$  : O, Po, Pb ou Ba ?

**Réponse**

Ba

**Variation des affinités des électrons**

L'**affinité électronique (EA)** est le changement d'énergie pour le processus d'*ajout* d'un électron à un atome gazeux pour former un anion (ion négatif).



Ce processus peut être endothermique ou exothermique, selon l'élément. La Figure 8.7.7 présente l'EA de certains éléments. Vous pouvez voir que beaucoup de ces éléments ont des valeurs négatives d'EA, ce qui signifie que de l'énergie est libérée lorsque l'atome gazeux accepte un électron. Cependant, pour certains éléments, de l'énergie est nécessaire pour que l'atome devienne chargé négativement et la valeur de leur EA est positive. Comme pour l'énergie d'ionisation, les valeurs ultérieures de l'EA sont associées à la formation d'ions plus chargés. La deuxième EA est l'énergie associée à l'ajout d'un électron à un anion pour former un ion -2, et ainsi de suite.

Comme on pouvait le prévoir, il devient plus facile d'ajouter un électron à travers une série d'atomes lorsque la charge nucléaire effective des atomes augmente. Nous constatons qu'en allant de gauche à droite dans une période, les charges nucléaires effectives ont tendance à devenir plus négatives. Les exceptions trouvées parmi les éléments du groupe 2 (2A), du groupe 15 (5A) et du groupe 18 (8A) peuvent être comprises sur la base de la structure électronique de ces groupes. Les gaz nobles, groupe 18 (8A), ont une couche complètement remplie et l'électron entrant doit être ajouté à un niveau  $n$  plus élevé, ce qui est plus difficile à faire. Le groupe 2 (2A) a une sous-couche  $ns$  remplie, et donc l'électron suivant ajouté va dans le  $np$  d'énergie plus élevée, donc, encore une fois, la valeur EA observée n'est pas celle que la tendance aurait prédite. Enfin, le groupe 15 (5A) a

une sous-couche  $np$  à moitié remplie et l'électron suivant doit être apparié avec un électron  $np$  existant. Dans tous ces cas, la stabilité relative initiale de la configuration électronique perturbe la tendance de l'EA.

Nous pourrions également nous attendre à ce que l'atome situé au sommet de chaque groupe ait l'EA la plus importante ; leurs premiers potentiels d'ionisation suggèrent que ces atomes ont les charges nucléaires effectives les plus importantes. Cependant, à mesure que l'on descend dans un groupe, on constate que le deuxième élément du groupe a le plus souvent la plus grande EA. La réduction de l'EA du premier élément peut être attribuée à la petite taille de la couche  $n = 2$  et aux grandes répulsions électron-électron qui en résultent. Par exemple, le chlore, avec une valeur d'EA de  $-348$  kJ/mol, présente la valeur négative la plus importante (et libère donc le plus d'énergie) de tous les éléments du tableau périodique. L'EA du fluor est de  $-322$  kJ/mol. Lorsque nous ajoutons un électron à un atome de fluor pour former un anion fluorure ( $F^-$ ), nous ajoutons un électron à la couche  $n = 2$ . L'électron est attiré par le noyau, mais il subit également une répulsion importante de la part des autres électrons déjà présents dans cette petite couche de valence. L'atome de chlore a la même configuration électronique dans la couche de valence, mais comme l'électron entrant va dans la couche  $n = 3$ , il occupe une région d'espace considérablement plus grande et les répulsions électron-électron sont réduites. L'électron entrant ne subit pas autant de répulsion et l'atome de chlore accepte plus facilement un électron supplémentaire.

**Electron Affinity Values for Selected Elements (kJ/mol)**

Period	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5	Group 6	Group 7	Group 8	Group 9	Group 10	Group 11	Group 12	Group 13	Group 14	Group 15	Group 16	Group 17	Group 18
1	H -72																	He +20*
2	Li -60	Be +240*											B -23	C -123	N 0	O -141	F -322	Ne -30
3	Na -53	Mg +230*											Al -44	Si -120	P -74	S -20	Cl -348	Ar +35*
4	K -48	Ca +150*	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga -40*	Ge -115	As -7	Se -195	Br -324	Kr +40*
5	Rb -46	Sr +160*	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In -40*	Sn -121	Sb -101	Te -190	I -295	Xe +40*
6	Cs -45	Ba +50*	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl -50	Pb -101	Bi -101	Po -170	At -270*	Rn +40*
7	Fr	Ra																

\* Calculated value

**Figure 8.7.7.** Cette version du tableau périodique affiche les valeurs d'affinité électronique (en kJ/mol) pour certains éléments.

Les propriétés abordées dans cette section (taille des atomes et des ions, charge nucléaire effective, énergies d'ionisation et affinités électroniques) sont essentielles pour comprendre la réactivité chimique. Par exemple, comme le fluor a une EA énergétiquement favorable et une grande barrière énergétique à l'ionisation (IE), il est beaucoup plus facile de former des anions fluorés que des cations. Les propriétés métalliques, notamment la conductivité et la malléabilité (la capacité à être transformé en feuilles), dépendent de la présence



d'électrons qui peuvent être facilement retirés. Ainsi, le caractère métallique augmente au fur et à mesure que l'on descend dans un groupe et diminue à travers une période, selon la même tendance que celle observée pour la taille atomique, car il est plus facile d'enlever un électron qui est plus éloigné du noyau.

### Variation des électronégativités

Les éléments ayant les énergies d'ionisation les plus élevées sont généralement ceux ayant les affinités électroniques les plus négatives, qui sont situés vers le coin supérieur droit du tableau périodique. Inversement, les éléments ayant les énergies d'ionisation les plus faibles sont généralement ceux qui ont les affinités électroniques les moins négatives et sont situés dans le coin inférieur gauche du tableau périodique.

La tendance d'un élément à gagner ou à perdre des électrons étant très importante pour déterminer sa composition chimique, diverses méthodes ont été mises au point pour décrire quantitativement cette tendance. La méthode la plus importante utilise une mesure appelée électronégativité, définie comme la capacité *relative* d'un atome à attirer des électrons vers lui *dans un composé chimique* (son effet sur la liaison chimique est examiné plus en détail dans la Section 9.3). Les éléments à électronégativité élevée ont tendance à acquérir des électrons dans les réactions chimiques et se trouvent dans le coin supérieur droit du tableau périodique. Les éléments à faible électronégativité ont tendance à perdre des électrons dans les réactions chimiques et se trouvent sur le côté gauche du tableau périodique.

Contrairement à l'énergie d'ionisation ou à l'affinité électronique, l'électronégativité d'un atome n'est pas une propriété simple et fixe qui peut être mesurée directement dans une seule expérience. En fait, l'électronégativité d'un atome devrait dépendre dans une certaine mesure de son environnement chimique, car les propriétés d'un atome sont influencées par ses voisins dans un composé chimique. Néanmoins, lorsque l'on compare différentes méthodes de mesure de l'électronégativité d'un atome, elles tendent toutes à attribuer des valeurs relatives similaires à un élément donné. Par exemple, toutes les échelles prédisent que le fluor a l'électronégativité la plus élevée et le césium la plus faible des éléments stables, ce qui suggère que toutes les méthodes mesurent la même propriété fondamentale.

L'électronégativité est définie comme la capacité d'un atome dans une molécule particulière à attirer les électrons vers lui. Plus la valeur est élevée, plus l'attrait pour les électrons est grand.

L'électronégativité est une fonction de :

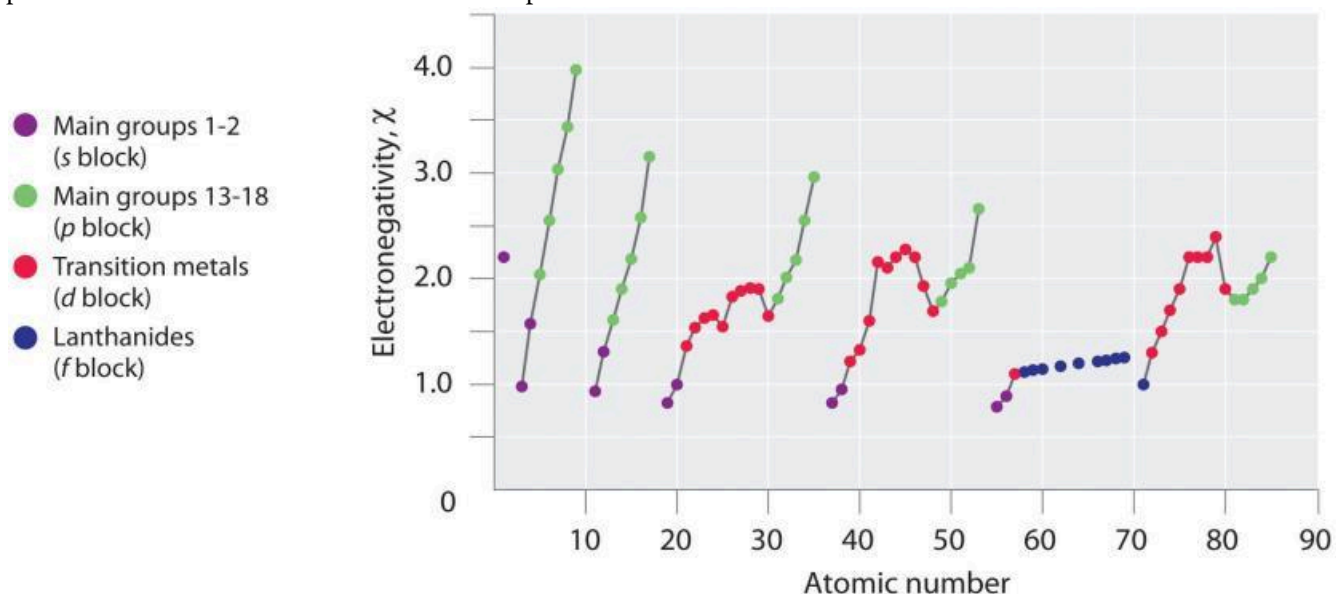
l'*énergie d'ionisation* de l'atome (la force avec laquelle l'atome s'accroche à ses propres électrons), et  
l'*affinité électronique* de l'atome (la force avec laquelle l'atome attire les autres électrons).

Il s'agit dans les deux cas de propriétés de l'atome *isolé*. Un élément sera *fortement électronégatif* s'il a une grande affinité électronique (négative) et une énergie d'ionisation élevée (toujours endothermique, ou positive pour les atomes neutres). Ainsi, il attirera les électrons d'autres atomes et résistera à l'attraction de ses propres électrons.

### L'échelle d'électronégativité de Pauling

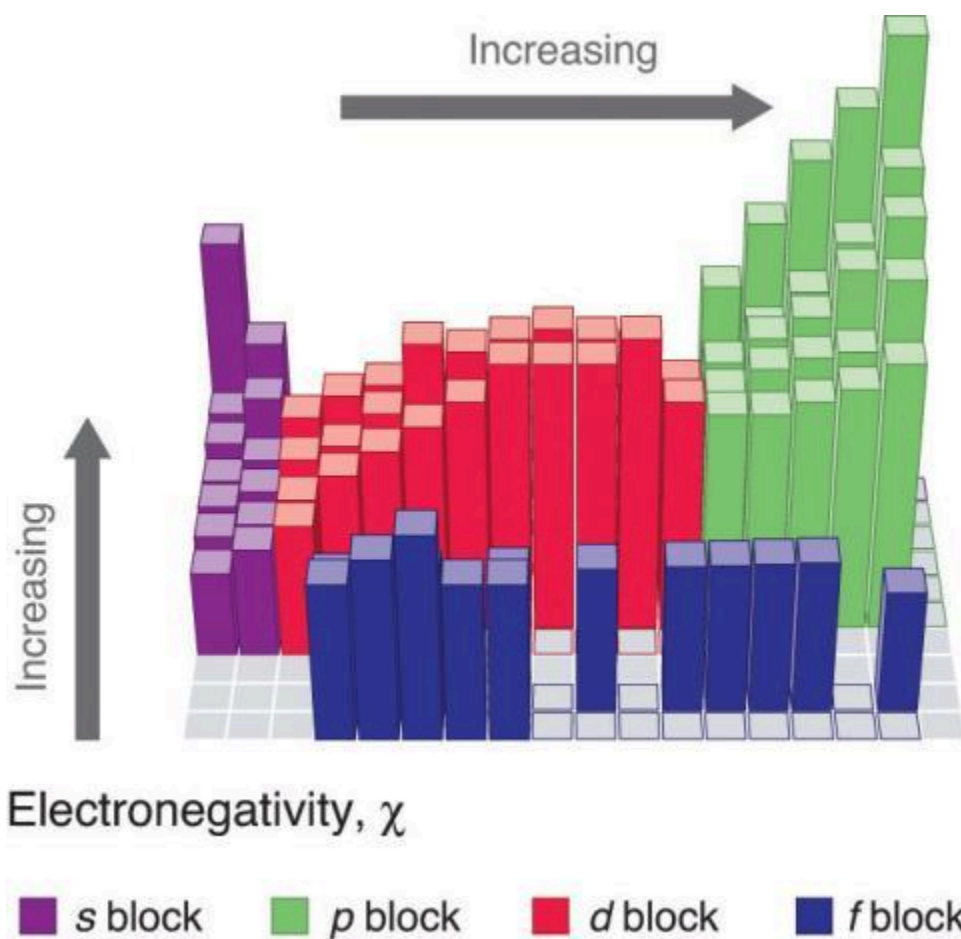
L'échelle d'électronégativité originale, développée dans les années 1930 par Linus Pauling (1901- 1994), était basée sur des mesures de la force des liaisons covalentes entre différents éléments. Pauling a arbitrairement

fixé l'électronégativité du fluor à 4,0 (bien qu'aujourd'hui elle ait été affinée à 3,98), créant ainsi une échelle dans laquelle tous les éléments ont des valeurs comprises entre 0 et 4,0.



**Figure 8.7.8.** Représentation graphique de la variation périodique de l'électronégativité en fonction du numéro atomique pour les six premières rangées du tableau périodique.

Les variations périodiques des valeurs d'électronégativité de Pauling sont illustrées dans les Figures 8.8.7 et 8.8.8. Si l'on ignore les gaz inertes et les éléments pour lesquels aucun isotope stable n'est connu, on constate que le fluor ( $\chi = 3,98$ ) est l'élément le plus électronégatif et que le césium est l'élément non radioactif le moins électronégatif ( $\chi = 0,79$ ). Comme les électronégativités augmentent généralement en diagonale du coin inférieur gauche au coin supérieur droit du tableau périodique, les éléments situés sur les diagonales allant du coin supérieur gauche au coin inférieur droit ont tendance à avoir des valeurs comparables (par exemple, O et Cl et N, S et Br).



**Figure 8.7.9.** Valeurs de l'électronégativité de Pauling des éléments des blocs s-, p-, d- et f-. Les valeurs pour la plupart des actinides sont approximatives. Les éléments pour lesquels aucune donnée n'est disponible sont représentés en gris. Source : Données tirées de L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3e éd. (1960).

1																	18	
1	H 2.20											He						
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 2.10	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe
6	Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.10	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup			
	Lanthanides		Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm	Sm 1.17	Eu	Gd 1.20	Tb	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb	Lu 1.0		
	Actinides		Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np 1.3	Pu 1.3	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Figure 8.7.10.** Valeurs d'électronégativité de Pauling sur le tableau périodique.

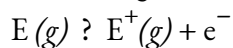
La méthode de Pauling est limitée par le fait que de nombreux éléments ne forment pas de composés covalents stables avec d'autres éléments ; leurs électronégativités ne peuvent donc pas être mesurées par sa méthode. D'autres définitions ont depuis été élaborées pour résoudre ce problème, par exemple les échelles d'électronégativité de Mulliken, Allred-Rochow et Allen. L'électronégativité de Mulliken d'un élément est la moyenne de son énergie de première ionisation et de la valeur absolue de son affinité électronique, ce qui montre la relation entre l'électronégativité et ces autres propriétés périodiques.

### ★ Questions

1. En fonction de leur position dans le tableau périodique, prédisez lequel a le plus petit rayon atomique : Mg, Sr, Si, Cl, I.
2. D'après leur position dans le tableau périodique, prédisez lequel a la plus grande énergie de première ionisation : Mg, Ba, B, O, Te.
3. En fonction de leur position dans le tableau périodique, classez les atomes suivants par ordre croissant de première énergie d'ionisation : F, Li, N, Rb
4. Les atomes de quel groupe du tableau périodique ont une configuration électronique de la couche de valence de  $ns^2np^3$ ?
5. En fonction de leur position dans le tableau périodique, énumérez les atomes suivants par ordre croissant de rayon : Mg, Ca, Rb, Cs.
6. En fonction de leur position dans le tableau périodique, énumérez les ions suivants par ordre croissant de rayon :  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ .
7. Quel atome et/ou ion est (sont) iso-électronique(s) avec  $Br^+$  :  $Se^{2+}$ , Se,  $As^-$ , Kr,  $Ga^{3+}$ ,  $Cl^-$  ?

8. Comparez le nombre de protons et d'électrons présents dans chacun d'eux pour classer les ions suivants par ordre croissant de rayon :  $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

9. Parmi les cinq éléments Sn, Si, Sb, O, Te, lequel a la réaction la plus endothermique ? (E représente un atome.) Quel nom donne-t-on à l'énergie de la réaction ?



10. Quel atome du groupe principal devrait avoir la plus faible énergie de seconde ionisation ?

11. Sur la base de leur position dans le tableau périodique, classez Ge, N, O, Rb et Zr par ordre croissant d'électronégativité et classez chacun d'eux comme un métal, un non-métal ou un métalloïde.

### Réponses

1. Cl

2. O

3.  $\text{Rb} < \text{Li} < \text{N} < \text{F}$

4. 15 (5A)

5.  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Rb} < \text{Cs}$

6.  $\text{Si}^{4+} < \text{Al}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+$

7. Se,  $\text{As}^-$

8.  $\text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Br}^- < \text{As}^{3-}$

9. O,  $\text{IE}_1$

10. Ra

11.  $\text{Rb} < \text{Zr} < \text{Ge} < \text{N} < \text{O}$  ; métaux (Rb, Zr) ; métalloïde (Ge) ; non-métal (N, O)



# CHAPITRE 9





# 9.1 - PROPRIÉTÉS ATOMIQUES DES LIAISONS CHIMIQUES

---

Pourquoi certaines substances sont-elles des molécules chimiquement liées et d'autres une association d'ions ? La réponse à cette question dépend des structures électroniques des atomes et de la nature des forces chimiques au sein des composés – le sujet de discussion de ce chapitre.

## Types de liaisons chimiques

Bien qu'il n'existe pas de frontières bien définies, les liaisons chimiques sont généralement classées en trois types principaux : les liaisons ioniques, les liaisons covalentes et les liaisons métalliques. Dans ce chapitre, chaque type de liaison sera abordé, ainsi que les propriétés générales que l'on retrouve dans les substances typiques dans lesquelles chaque type de liaison apparaît.

Les liaisons ioniques résultent des *forces électrostatiques qui existent entre des ions de charge opposée*. Ces liaisons impliquent généralement la liaison d'un atome métallique avec un atome non-métallique.

Les liaisons covalentes *résultent du partage des électrons entre deux atomes*. Ces liaisons impliquent généralement qu'un élément non-métallique se lie à un autre.

Les liaisons métalliques se trouvent dans les métaux solides (cuivre, fer, aluminium), où les atomes métalliques forment une structure en treillis et où les électrons de liaison sont libres de se déplacer dans la structure tridimensionnelle.

Dans ce texte, les liaisons ioniques sont traitées dans la Section 9.2 tandis que les liaisons covalentes sont expliquées dans la Section 9.3. Cependant, les liaisons métalliques seront abordées plus en détail dans vos futurs cours de chimie (tels que le cours CHM2353 : Chimie Inorganique Descriptive) et ne seront donc pas traitées dans ce livre.

## Structures de Lewis

Au début du 20<sup>e</sup> siècle, le chimiste américain G. N. Lewis (1875-1946) a conçu un système de symboles – aujourd'hui appelés **structures de points d'électrons de Lewis** (souvent abrégés en **structures de Lewis**) – qui peut être utilisé pour prédire le nombre de liaisons formées par la plupart des éléments dans leurs composés. Chaque structure de Lewis est constituée du symbole chimique d'un élément entouré de points qui représentent ses électrons de valence.

Les structures de Lewis :

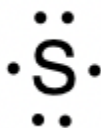
- sont une représentation pratique des électrons de valence

- vous permettent de suivre les électrons de valence pendant la formation des liaisons

- sont constitués du symbole chimique de l'élément et un point pour chaque électron de valence

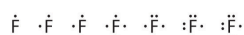
Pour écrire la structure de Lewis d'un élément, nous plaçons les points représentant ses électrons de valence, un par un, autour du symbole chimique de l'élément. Jusqu'à quatre points sont placés au-dessus, au-

dessous, à gauche et à droite du symbole (dans n'importe quel ordre, à condition que les éléments ayant quatre électrons de valence ou moins n'aient pas plus d'un point dans chaque position). Les points suivants, pour les éléments ayant plus de quatre électrons de valence, sont également distribués un par un, chacun étant associé à l'un des quatre premiers. Par exemple, la configuration électronique du soufre atomique est  $[\text{Ne}]3s^23p^4$ , il y a donc *six* électrons de valence. Sa structure de Lewis serait donc :



Le fluor, par exemple, avec la configuration électronique  $[\text{He}]2s^22p^5$ , possède sept électrons de valence, de sorte que sa structure de Lewis est construite comme suit :

Le nombre de points dans la structure de Lewis est le même que le nombre d'électrons de valence, qui est le même que le dernier chiffre du numéro de groupe de l'élément dans le tableau périodique. Les structures de Lewis des éléments de la période 3 sont donnés à la Figure 9.1.1.



Lewis a utilisé les points non-liants pour prédire le nombre de liaisons qu'un élément formera dans un composé. Considérez la structure du phosphore de la Figure 9.1.1. La structure de Lewis explique pourquoi le phosphore, qui possède trois électrons de valence non-liés, a tendance à former des composés dans lesquels il partage les électrons non-liés pour former trois liaisons. L'aluminium, dont la structure de Lewis comporte également trois électrons de valence non-liés, a également tendance à former des composés à trois liaisons, tandis que le silicium, dont la structure de Lewis comporte quatre électrons de valence non-liés, a tendance à partager tous ses électrons de valence non-liés en formant des composés à quatre liaisons.

Atomes	Configuration des électrons	Lewis Symbol
sodium	$[\text{Ne}] 3s^1$	$\text{Na} \cdot$
magnésium	$[\text{Ne}] 3s^2$	$\cdot \text{Mg} \cdot$
aluminium	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{Al}} \cdot$
silicium	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	$\cdot \underset{\cdot}{\text{Si}} \cdot$
phosphore	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	$\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{P}}} \cdot$
soufre	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	$\begin{array}{c} \cdot \cdot \\ \cdot \text{S} \cdot \\ \cdot \end{array}$
chlore	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	$\begin{array}{c} \cdot \cdot \\ \cdot \text{Cl} \cdot \\ \cdot \end{array}$
argon	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	$\begin{array}{c} \cdot \cdot \\ \cdot \text{Ar} \cdot \\ \cdot \end{array}$

**Figure 9.1.1.** Structures de Lewis illustrant le nombre d'électrons de valence pour chaque élément de la troisième période du tableau périodique.

## 9.2 - LES LIAISONS IONIQUES

---

Comme vous l'avez appris, les ions sont des atomes ou des molécules portant une charge électrique. Un cation (un ion positif) se forme lorsqu'un atome neutre perd un ou plusieurs électrons de sa couche de valence, et un anion (un ion négatif) se forme lorsqu'un atome neutre gagne un ou plusieurs électrons dans sa couche de valence.

Les composés formés d'ions sont appelés composés ioniques (ou sels), et leurs ions constitutifs sont maintenus ensemble par des liaisons ioniques : des forces électrostatiques d'attraction entre des cations et des anions de charge opposée. Les propriétés des composés ioniques nous éclairent sur la nature des liaisons ioniques. Les solides ioniques présentent une structure cristalline et ont tendance à être rigides et cassants ; ils ont également tendance à avoir des points de fusion et d'ébullition élevés, ce qui suggère que les liaisons ioniques sont très fortes. Les solides ioniques sont également de mauvais conducteurs d'électricité pour la même raison : la force des liaisons ioniques empêche les ions de se déplacer librement à l'état solide. Cependant, la plupart des solides ioniques se dissolvent facilement dans l'eau. Une fois dissous ou fondus, les composés ioniques sont d'excellents conducteurs d'électricité et de chaleur car les ions peuvent se déplacer librement.

Les atomes neutres et les ions qui leur sont associés ont des propriétés physiques et chimiques très différentes. Les *atomes* de sodium forment le sodium métallique, un métal mou, blanc argenté, qui brûle vigoureusement dans l'air et réagit de manière explosive avec l'eau. Les *atomes* de chlore forment du chlore gazeux,  $\text{Cl}_2$ , un gaz jaune-vert qui est extrêmement corrosif pour la plupart des métaux et très toxique pour les animaux et les plantes. La réaction vigoureuse entre les éléments sodium et chlore forme le composé blanc et cristallin qu'est le chlorure de sodium, le sel de table commun, qui contient des *cations* sodium et des *anions* chlorure (Figure 9.2.1). Le composé constitué de ces ions présente des propriétés entièrement différentes de celles des éléments sodium et chlore. Le chlore est toxique, mais le chlorure de sodium est essentiel à la vie; les atomes de sodium réagissent vigoureusement avec l'eau, mais le chlorure de sodium se dissout simplement dans l'eau.



(a)



(b)

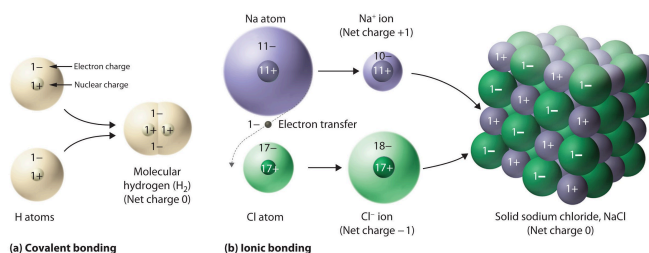


(c)

**Figure 9.2.1.** (a) Le sodium est un métal mou qui doit être stocké dans une huile minérale pour éviter toute réaction avec l'air ou l'eau. (b) Le chlore est un gaz jaune-vert pâle. (c) Lorsqu'ils sont combinés, ils forment des cristaux blancs de chlorure de sodium (sel de table). (Crédit a : modification de l'œuvre de "Jurii"/Wikimedia Commons)

Il est important de noter, cependant, que la formule d'un composé ionique *ne* représente *pas* l'arrangement physique de ses ions. Il est incorrect de parler de la "molécule" de chlorure de sodium (NaCl) car il n'existe pas de liaison ionique unique, en soi, entre une paire spécifique d'ions sodium et chlorure. Les forces d'attraction entre les ions sont isotropes, c'est-à-dire qu'elles sont les mêmes dans toutes les directions, ce qui signifie qu'un ion donné est également attiré par tous les ions voisins de charge opposée. Il en résulte que les ions s'arrangent pour former une structure tridimensionnelle en treillis étroitement liée. Le chlorure de sodium, par exemple, consiste en un arrangement régulier d'un nombre égal de cations  $\text{Na}^+$  et d'anions  $\text{Cl}^-$  (Figure 9.2.2). Par conséquent, puisqu'il est impossible de définir une "molécule" d'un composé ionique, nous utilisons une *formule empirique* (par exemple: NaCl) au lieu d'une *formule moléculaire* pour représenter la cellule unitaire, et donc le rapport le plus simple en nombre entier des éléments présents dans le réseau cristallin.

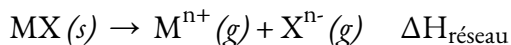
**Figure 9.2.2.** Le composé ionique NaCl se forme lorsque les électrons des atomes de sodium sont transférés aux atomes de chlore. Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  qui en résultent forment un solide tridimensionnel maintenu par des interactions électrostatiques attractives.



La forte attraction électrostatique entre les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  les maintient fermement ensemble dans le NaCl solide. Dans la section suivante, nous examinerons cette force d'attraction en détail.

### Force de la liaison ionique et énergie de réseau

Un composé ionique est stable en raison de l'attraction électrostatique entre ses ions positifs et négatifs. L'énergie de réseau d'un composé est une mesure de la force de cette attraction. L'**énergie de réseau** ( $\Delta H_{\text{réseau}}$ ) d'un composé ionique est définie comme l'énergie requise pour séparer une mole du solide en ses ions gazeux constitutifs. Pour le solide ionique MX, l'énergie de réseau est le changement d'enthalpie du processus :



Notez que nous utilisons la convention où le solide ionique est séparé en ions, donc nos énergies de réseau seront endothermiques (valeurs positives). Certains textes utilisent une convention équivalente mais opposée, définissant l'énergie de réseau comme l'énergie *libérée* lorsque des ions séparés se combinent pour former un réseau et donnant des valeurs négatives (exothermiques). Par conséquent, si vous recherchez les énergies de

réseau dans une autre référence, assurez-vous de vérifier quelle définition est utilisée. Dans les deux cas, une magnitude plus élevée pour l'énergie de réseau indique un composé ionique plus stable. Pour le chlorure de sodium,  $\Delta H_{\text{réseau}} = 769 \text{ kJ}$ . Ainsi, il faut 769 kJ pour séparer une mole de NaCl solide en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  gazeux. Lorsqu'une mole de chacun des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  gazeux forme le NaCl solide, 769 kJ de chaleur sont libérés.

L'énergie de réseau  $\Delta H_{\text{réseau}}$  d'un cristal ionique peut être exprimée par l'équation suivante (dérivée de la loi de Coulomb, régissant les forces entre les charges électriques) :

$$\Delta H_{\text{réseau}} = C(Z^+)(Z^-)R_0$$

### Équation 9.2.1 Énergie de réseau d'un cristal ionique

dans laquelle C est une constante qui dépend du type de structure cristalline ;  $Z^+$  et  $Z^-$  sont les charges des ions; et  $R_0$  est la distance interionique (la somme des rayons des ions positifs et négatifs). *Ainsi, l'énergie de réseau d'un cristal ionique augmente rapidement lorsque les charges des ions augmentent et que la taille des ions diminue.* Lorsque tous les autres paramètres sont maintenus constants, le fait de doubler la charge du cation et de l'anion quadruple l'énergie du réseau. Par exemple, l'énergie du réseau de LiF ( $Z^+$  et  $Z^- = 1$ ) est de 1023 kJ/mol, tandis que celle de MgO ( $Z^+$  et  $Z^- = 2$ ) est de 3900 kJ/mol ( $R_0$  est presque le même – environ 200 pm pour les deux composés).

Des distances interatomiques différentes produisent des énergies de réseau différentes. Par exemple, nous pouvons comparer l'énergie de réseau de  $\text{MgF}_2$  (2957 kJ/mol) à celle de  $\text{MgI}_2$  (2327 kJ/mol) pour observer l'effet sur l'énergie de réseau de la plus petite taille ionique de  $\text{F}^-$  par rapport à  $\text{I}^-$ .

#### Exemple 9.2.1 – Comparaisons d'énergie de réseau

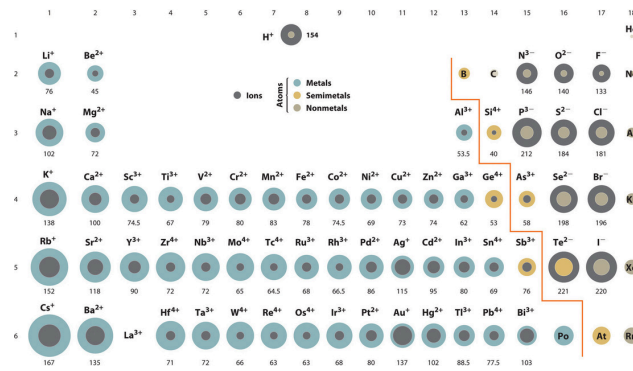
Le rubis, pierre précieuse, est un oxyde d'aluminium,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , contenant des traces de  $\text{Cr}^{3+}$ . Le composé  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  est utilisé dans la fabrication de certains dispositifs semi-conducteurs. Lequel a la plus grande énergie de réseau,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{Se}_3$ ?

#### Solution

Dans ces deux composés ioniques, les charges  $Z^+$  et  $Z^-$  sont les mêmes, donc la différence d'énergie de réseau dépendra de  $R_0$ . L'ion  $\text{O}^{2-}$  est plus petit que l'ion  $\text{Se}^{2-}$ . Ainsi,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aurait une distance interionique plus courte que  $\text{Al}_2\text{Se}_3$ , et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aurait une énergie de réseau plus grande.

#### Vérifiez votre apprentissage 9.2.1 – Comparaisons d'énergie de réseau

L'oxyde de zinc,  $\text{ZnO}$ , est une crème solaire très efficace. Comment l'énergie de réseau du  $\text{ZnO}$  se compare-t-elle à celle du  $\text{NaCl}$ ? Reportez-vous à la figure ci-dessous des rayons ioniques pour vous aider à répondre à cette question.



**Figure 9.2.3.** Tableau périodique avec les rayons ioniques des états ioniques les plus courants des éléments, les régions grises indiquant les rayons ioniques et les régions colorées les rayons neutres.

### Réponse

Le ZnO aurait la plus grande énergie de réseau parce que les valeurs  $Z$  du cation et de l'anion dans le ZnO sont plus grandes, et la distance interionique du ZnO est plus petite que celle du NaCl.

### ★ Questions

- Un cation gagne-t-il des protons pour former une charge positive ou perd-il des électrons ?
- Parmi les atomes suivants, lesquels devraient former des ions négatifs dans des composés ioniques binaires et lesquels devraient former des ions positifs : P, I, Mg, Cl, In, Cs, O, Pb, Co ?
- Prédisez la charge des ions monoatomiques formés à partir des atomes suivants dans des composés ioniques binaires :
  - P
  - Mg
  - Al
  - O
  - Cl
  - Cs
- Écrivez la configuration électronique de chacun des ions suivants :
  - $\text{As}^{3-}$
  - $\text{I}^-$
  - $\text{Be}^{2+}$
  - $\text{Cd}^{2+}$
  - $\text{O}^{2-}$
  - $\text{Ga}^{3+}$
  - $\text{Li}^+$
  - $\text{N}^{3-}$
  - $\text{Sn}^{2+}$

- j)  $\text{Co}^{2+}$
- k)  $\text{Fe}^{2+}$
- l)  $\text{As}^{3+}$

5. Pourquoi est-il incorrect de parler d'une molécule de NaCl solide ?

6. Pour laquelle des substances suivantes faut-il le moins d'énergie pour convertir une mole du solide en ions séparés ?

- a) MgO
- b) SrO
- c) KF
- d) CsF
- e)  $\text{MgF}_2$

### ★★ Questions

7. L'énergie de réseau du LiF est de 1023 kJ/mol, et la distance Li-F est de 201 pm. Le MgO se cristallise dans la même structure que le LiF mais avec une distance Mg-O de 205 pm. Laquelle des valeurs suivantes se rapproche le plus de l'énergie de réseau du MgO : 256 kJ/mol, 512 kJ/mol, 1023 kJ/mol, 2046 kJ/mol ou 4008 kJ/mol ? Expliquez votre choix.

8. Quel composé dans chacune des paires suivantes possède la plus grande énergie de réseau? Remarque :  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  ont des rayons similaires;  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  ont des rayons similaires. Expliquez vos choix.

- a)  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$
- b)  $\text{K}_2\text{S}$  ou BaS
- c) KCl ou BaS
- d) BaS ou  $\text{BaCl}_2$

### Réponses

1. Les protons du noyau ne changent pas au cours des réactions chimiques normales. Seuls les électrons extérieurs se déplacent. Des charges positives se forment lorsque des électrons sont perdus.

2. P, I, Cl et O formeraient des anions car ce sont des non-métaux. Mg, In, Cs, Pb et Co formeraient des cations parce qu'ils sont des métaux.

3. (a)  $\text{P}^{3-}$ ; (b)  $\text{Mg}^{2+}$ ; (c)  $\text{Al}^{3+}$ ; (d)  $\text{O}^{2-}$ ; (e)  $\text{Cl}^-$ ; (f)  $\text{Cs}^+$ .

4. (a)  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6$ ; (b)  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$  (c)  $1s^2$  (d)  $[\text{Kr}]4d^{10}$ ; (e)  $[\text{He}]2s^22p^6$ ; (f)  $[\text{Ar}]3d^{10}$ ; (g)  $1s^2$  (h)  $[\text{He}]2s^22p^6$  (i)  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$  (j)  $[\text{Ar}]3d^7$  (k)  $[\text{Ar}]3d^6$ , (l)  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$

5. Le NaCl est constitué d'ions discrets disposés dans un réseau cristallin, et non de molécules liées de manière covalente.

6. d)

7. 4008 kJ/mol; les deux ions de MgO ont une charge deux fois plus élevée que celle des ions de LiF; la longueur des liaisons est très similaire et les deux ont la même structure; on s'attend à un quadruplement de l'énergie d'après l'équation de l'énergie de réseau



8. (a)  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}^+$  a un rayon plus petit que  $\text{K}^+$ ; (b)  $\text{BaS}$ ; Ba a une charge plus grande que K; (c)  $\text{BaS}$ ; Ba et S ont des charges plus grandes; (d)  $\text{BaS}$ ; S a une charge plus grande.

## 9.3 - LES LIAISONS COVALENTES

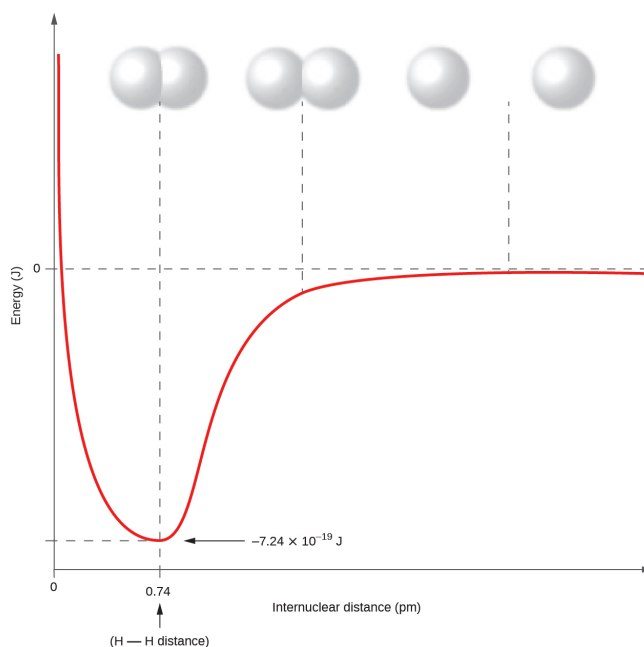
---

La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique d'ions de charge opposée qui sont généralement produits par le transfert d'électrons entre des atomes métalliques et non-métalliques. Un autre type de liaison résulte de l'attraction mutuelle des atomes pour une paire "partagée" d'électrons. Ces liaisons sont appelées liaisons covalentes.

Les composés qui contiennent des liaisons covalentes présentent des propriétés physiques différentes de celles des composés ioniques. Comme l'attraction *entre* les molécules, qui sont électriquement neutres, est plus faible que celle entre les ions chargés électriquement, les composés covalents ont généralement des points de fusion et d'ébullition beaucoup plus bas que les composés ioniques. En fait, de nombreux composés covalents sont des liquides ou des gaz à température ambiante et, à l'état solide, ils sont généralement beaucoup plus mous que les solides ioniques. En outre, lorsque des composés ioniques sont dissous dans l'eau, ils produisent une solution aqueuse qui est un bon conducteur d'électricité (en raison de la dissociation des cations et des anions). En revanche, lorsque des composés covalents sont dissous dans l'eau, ils ont tendance à s'ioniser peu ou pas du tout, ce qui donne des solutions aqueuses de très faible conductivité. En tant que substances pures, étant donné qu'ils sont électriquement neutres, ils sont de mauvais conducteurs d'électricité, quel que soit leur état (liquide pur, solide ou gaz).

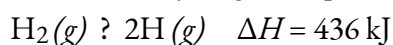
### Formation des liaisons covalentes

Les atomes non-métalliques forment fréquemment des liaisons covalentes avec d'autres atomes non-métalliques. Par exemple, la molécule d'hydrogène,  $H_2$ , contient une liaison covalente entre ses deux atomes d'hydrogène. La Figure 9.3.1 illustre la raison pour laquelle cette liaison est formée. En partant de l'extrême droite, nous avons deux atomes d'hydrogène distincts avec une énergie potentielle particulière, indiquée par la ligne rouge. L'*axe des x* représente la distance entre les deux atomes. Lorsque les deux atomes se rapprochent l'un de l'autre (en se déplaçant vers la gauche le long de l'*axe des x*), leurs orbitales atomiques commencent à se chevaucher. Les électrons célibataires de chaque atome d'hydrogène interagissent alors avec les deux noyaux atomiques, occupant l'espace autour des deux atomes. La forte attraction de chaque électron partagé vers les deux noyaux stabilise le système, et l'énergie potentielle diminue à mesure que la distance de liaison diminue. Si les atomes continuent à se rapprocher l'un de l'autre, les charges positives des deux noyaux commencent à se repousser, et l'énergie potentielle augmente. La longueur de la liaison est déterminée par la distance à laquelle l'énergie potentielle est la plus faible.

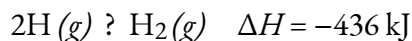


**Figure 9.3.1.** L'énergie potentielle de deux atomes d'hydrogène séparés (à droite) diminue lorsqu'ils se rapprochent l'un de l'autre, et les électrons uniques de chaque atome sont partagés pour former une liaison covalente. La longueur de la liaison est la distance internucléaire à laquelle l'énergie potentielle est la plus faible. Ces graphiques, où l'énergie potentielle est représentée en fonction de la distance internucléaire, sont connus sous le nom de *courbes de Morse*.

Il est essentiel de se rappeler qu'il faut ajouter de l'énergie pour briser les liaisons chimiques (processus endothermique), alors que la formation de liaisons chimiques libère de l'énergie (processus exothermique). Dans le cas de  $\text{H}_2$ , la liaison covalente est très forte; une grande quantité d'énergie, 436 kJ, doit être ajoutée pour briser les liaisons dans une mole de molécules d'hydrogène et provoquer la séparation des atomes :



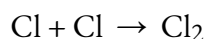
Inversement, la même quantité d'énergie est libérée lorsqu'une mole de molécules de  $\text{H}_2$  se forme à partir de deux moles d'atomes de H :



### Liaisons covalentes pures et polaires

Si les atomes qui forment une liaison covalente sont identiques, comme dans  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  et d'autres molécules diatomiques, les électrons de la liaison doivent être partagés de manière égale. Nous appelons cela une **liaison covalente pure** (ou **liaison covalente non-polaire**). Les électrons partagés dans les liaisons covalentes pures ont une probabilité égale de se trouver près de chaque noyau.

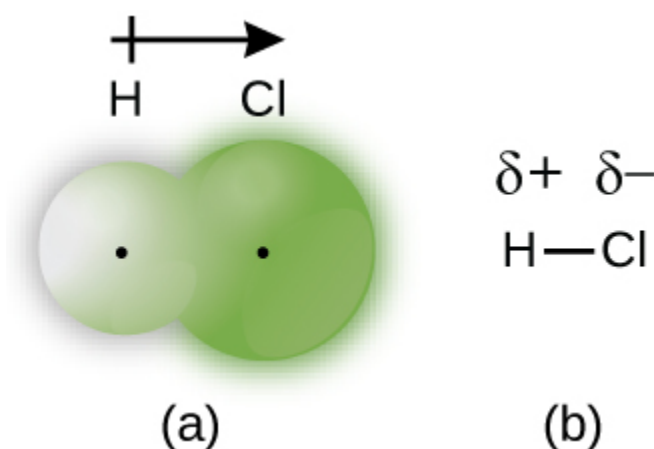
Dans le cas de  $\text{Cl}_2$ , chaque atome possède au départ sept électrons de valence, et chaque Cl partage un électron avec l'autre, formant ainsi une liaison covalente :



Le nombre total d'électrons autour de chaque atome individuel se compose de six électrons non-liants

et de deux électrons partagés (c'est-à-dire liants) pour un total de huit électrons, ce qui correspond au nombre d'électrons de valence du gaz noble argon. Comme les atomes de liaison sont identiques,  $\text{Cl}_2$  présente également une liaison covalente pure.

Lorsque les atomes liés par une liaison covalente sont d'éléments différents, les électrons de liaison peuvent encore être partagés, mais plus de manière égale. Au contraire, les électrons de liaison sont plus attirés par un atome que par l'autre, ce qui entraîne un déplacement de la densité électronique vers cet atome. Cette répartition inégale des électrons est connue sous le nom de **liaison covalente polaire**, caractérisée par une charge positive *partielle* sur un atome et une charge négative *partielle* sur l'autre. L'atome qui attire le plus fortement les électrons acquiert la charge négative partielle et vice versa. Par exemple, les électrons de la liaison H-Cl d'une molécule de chlorure d'hydrogène passent plus de temps près de l'atome de chlore que de l'atome d'hydrogène. Ainsi, dans une molécule de HCl, l'atome de chlore porte une charge négative partielle et l'atome d'hydrogène une charge positive partielle. La Figure 9.3.2 montre la distribution des électrons dans la liaison H-Cl. Notez que la zone ombragée autour de Cl est beaucoup plus grande que celle autour de H. Comparez ce résultat à celui de la Figure 9.3.1, qui montre la répartition uniforme des électrons dans la liaison non-polaire  $\text{H}_2$ .



**Figure 9.3.2.** (a) La distribution de la densité électronique dans la molécule de HCl est inégale. La densité électronique est plus importante autour du noyau de chlore. Les petits points noirs indiquent l'emplacement des noyaux d'hydrogène et de chlore dans la molécule. (b) Les symboles  $\delta+$  et  $\delta-$  indiquent la polarité de la liaison H-Cl.

Nous désignons parfois les atomes positifs et négatifs d'une liaison covalente polaire en utilisant la lettre grecque minuscule "delta",  $\delta$ , avec un signe plus ou moins pour indiquer si l'atome a une charge positive partielle ( $\delta+$ ) ou une charge négative partielle ( $\delta-$ ). Ce symbolisme est illustré pour la molécule H-Cl dans la Figure 9.3.2.

### Électronégativité

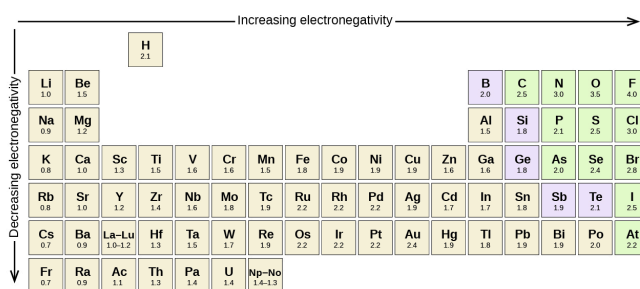
Le caractère non-polaire ou polaire d'une liaison covalente est déterminé par une propriété des atomes liants appelée **électronégativité**. L'électronégativité (EN) est une mesure de la tendance d'un atome à attirer

les électrons (ou densité électronique) vers lui. Elle détermine la façon dont les électrons partagés sont répartis entre les deux atomes d'une liaison. Plus un atome attire fortement les électrons dans ses liaisons, plus son électronégativité est grande. Les électrons d'une liaison covalente polaire sont déplacés vers l'atome le plus électronégatif; ainsi, l'atome le plus électronégatif est celui qui a la charge négative partielle. Plus la différence d'électronégativité est grande, plus la distribution des électrons est polarisée et plus les charges partielles des atomes sont importantes.

La Figure 9.3.4 montre les valeurs d'électronégativité des éléments telles que proposées par l'un des chimistes les plus célèbres du vingtième siècle: Linus Pauling (Figure 9.3.3). En général, l'électronégativité augmente de gauche à droite dans une période du tableau périodique et diminue dans un groupe. Ainsi, les non-métaux, qui se trouvent en haut à droite, ont tendance à avoir les électronégativités les plus élevées, le fluor étant l'élément le plus électronégatif de tous ( $EN = 4,0$ ). Les métaux ont tendance à être des éléments moins électronégatifs, et les métaux du groupe 1 ont les électronégativités les plus faibles. Notez que les gaz nobles sont exclus de cette figure car ces atomes ne partagent généralement pas d'électrons avec d'autres atomes puisqu'ils ont une couche de valence rempli. (Bien que les composés de gaz nobles tels que  $XeO_2$  existent, ils ne peuvent être formés que dans des conditions extrêmes, et ne s'intègrent donc pas parfaitement au modèle général d'électronégativité).



**Figure 9.3.3.** Linus Pauling (1901-1994) a apporté de nombreuses contributions importantes au domaine de la chimie. Il était également un activiste de premier plan, faisant connaître les problèmes liés à la santé et aux armes nucléaires.



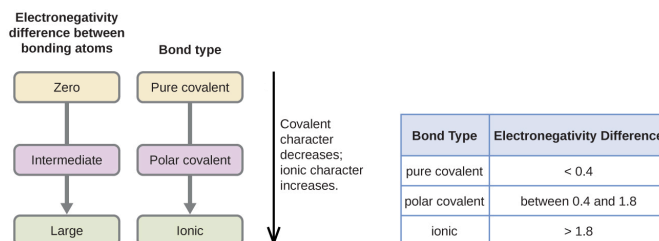
**Figure 9.3.4.** Les valeurs d'électronégativité dérivées par Pauling suivent des tendances périodiques prévisibles, les électronégativités les plus élevées se situant vers la partie supérieure droite du tableau périodique.

### Électronégativité et affinité électronique

Il faut veiller à ne pas confondre électronégativité et affinité électronique. L'affinité électronique d'un élément est une *quantité physique mesurable*, à savoir l'énergie libérée ou absorbée lorsqu'un atome isolé en phase gazeuse acquiert un électron, mesurée en kJ/mol (ce point est abordé en détail dans la Section 8.7). L'électronégativité, quant à elle, décrit la force avec laquelle un atome attire les électrons dans une *liaison*. Il s'agit d'une quantité sans dimension qui est calculée et non mesurée. Pauling a obtenu les premières valeurs d'électronégativité en comparant les quantités d'énergie nécessaires pour rompre différents types de liaisons. Il a choisi une échelle relative arbitraire, avec des valeurs allant de 0 à 4. Vous pouvez rencontrer d'autres tableaux de valeurs d'électronégativité qui peuvent être légèrement différents de ceux dérivés par Pauling, en raison de différences dans la façon dont ces valeurs ont été déterminées. En général, cependant, les tendances périodiques décrites ci-dessus restent vraies, quelle que soit la façon dont les valeurs d'électronégativité sont définies.

### Électronégativité et type de liaison

La valeur absolue de la *différence d'électronégativité* ( $\Delta EN$ ) de deux atomes liés donne une mesure approximative de la polarité à attendre dans la liaison et, par conséquent, du type de liaison. Lorsque la différence est très faible ou nulle, la liaison est covalente et non-polaire. Lorsqu'elle est importante, la liaison est polaire, covalente ou ionique. Les valeurs absolues des différences d'électronégativité entre les atomes dans les liaisons H-H, H-Cl et Na-Cl sont respectivement de 0 (non-polaire), 0,9 (covalente polaire) et 2,1 (ionique). Le degré de partage des électrons entre les atomes varie de complètement égal (liaison covalente pure) à pas du tout (liaison ionique). La Figure 9.3.5 montre la relation entre la différence d'électronégativité et le type de liaison.



**Figure 9.3.5.** Lorsque la différence d'électronégativité augmente entre deux atomes, la liaison devient plus ionique.

La Figure 9.3.5 présente une approximation des différences d'électronégativité associées aux liaisons covalentes, covalentes polaires et ioniques. Il est important de noter que ce tableau n'est qu'un guide général pour déterminer le type de liaison entre les atomes – il existe de nombreuses exceptions. Par exemple, les atomes H et F de HF ont une différence d'électronégativité de 1,9, et les atomes N et H de NH<sub>3</sub> une différence de 0,9, mais ces deux composés forment des liaisons considérées comme covalentes polaires. De même, les atomes Na et Cl de NaCl ont une différence d'électronégativité de 2,1, et les atomes Mn et I de MnI<sub>2</sub> ont une différence de 1,0, mais ces deux substances forment des composés ioniques.

Par conséquent, gardez à l'esprit qu'en fin de compte, le meilleur guide pour déterminer le caractère covalent ou ionique d'une liaison est de considérer les types d'atomes impliqués et leurs positions relatives dans le tableau périodique. Les liaisons entre deux non-métaux sont généralement covalentes; les liaisons entre un métal et un non-métal sont souvent ioniques.

### Exemple 9.3.1 – Électronégativité et polarité des liaisons

Les polarités des liaisons jouent un rôle important dans la détermination de la structure des protéines. À l'aide des valeurs d'électronégativité de la Figure 9.3.4, classez les liaisons covalentes suivantes – toutes couramment présentes dans les acides aminés – par ordre de polarité croissante. Désignez ensuite les atomes positifs et négatifs à l'aide des symboles  $\delta^+$  et  $\delta^-$  :

C-H, C-N, C-O, N-H, O-H, S-H

#### Solution

La polarité de ces liaisons augmente à mesure que la valeur absolue de la différence d'électronégativité augmente. L'atome avec la désignation  $\delta^-$  est le plus électronégatif des deux. Le tableau ci-dessous présente ces liaisons par ordre de polarité croissante.

Différence de polarité et d'électronégativité des liaisons		
Liaison	$\Delta EN$	Polarité
C-H	0,4	$\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$
S-H	0,4	$\overset{\delta-}{\text{S}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$
C-N	0,5	$\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{N}}$
N-H	0,9	$\overset{\delta-}{\text{N}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$
C-O	1,0	$\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{O}}$
O-H	1,4	$\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$

**Tableau 9.3.1** Différence de polarité et d'électronégativité des liaisons

**Vérifiez votre apprentissage 8.3.1 – Électronégativité et polarité des liaisons**

Les silicones sont des composés polymère contenant, entre autres, les types de liaisons covalentes suivants : Si-O, Si-C, C-H et C-C. En utilisant les valeurs d'électronégativité de la Figure 9.3.4, classez les liaisons par ordre de polarité croissante et désignez les atomes positifs et négatifs à l'aide des symboles  $\delta+$  et  $\delta-$ .

**Réponse :**

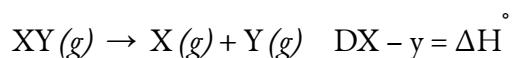


Liaison	Différence d'électronégativité	Polarité
C-C	0,0	Non-polaire
C-H	0,4	$\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \\ \text{C} - \text{H} \end{array}$
Si-C	0,7	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \text{Si} - \text{C} \end{array}$
Si-O	1,7	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \text{Si} - \text{O} \end{array}$

### La force des liaisons : Liaisons covalentes

Les molécules stables existent parce que des liaisons covalentes maintiennent les atomes ensemble. Nous mesurons la force d'une liaison covalente par l'énergie nécessaire pour la briser, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour séparer les atomes liés. La séparation de toute paire d'atomes liés nécessite de l'énergie (voir la discussion précédente sur la "Formation des liaisons covalentes"). Plus une liaison est forte, plus l'énergie nécessaire à sa rupture est importante.

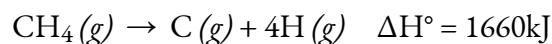
L'énergie requise pour briser une liaison covalente spécifique dans une mole de molécules gazeuses est appelée **énergie de liaison** ou **énergie de dissociation de liaison (EDL)**. L'énergie de liaison pour une molécule diatomique,  $D_{X-Y}$ , est définie comme le changement d'enthalpie standard pour la réaction endothermique :



Par exemple, l'énergie de liaison de la liaison H-H covalente pure,  $D_{H-H}$ , est de 436 kJ par mole de liaisons H-H brisées :



Les molécules comportant trois atomes ou plus ont deux liaisons ou plus. La somme de toutes les énergies de liaison dans une telle molécule est égale au changement d'enthalpie standard de la réaction endothermique qui brise toutes les liaisons de la molécule. Par exemple, la somme des énergies des quatre liaisons C-H dans  $CH_4$ , 1660 kJ, est égale au changement d'enthalpie standard de la réaction :



L'énergie moyenne de la liaison C-H,  $D_{C-H}$ , est de  $1660/4 = 415$  kJ/mol car il y a quatre moles de liaisons C-H brisées par mole de la réaction. Bien que les quatre liaisons C-H soient équivalentes dans la molécule d'origine, elles ne nécessitent pas toutes la même énergie pour être brisées; une fois la première liaison

brisée (qui nécessite 439 kJ/mol), les autres liaisons sont plus faciles à briser. La valeur de 415 kJ/mol est l'énergie moyenne des liaisons, et non la valeur exacte requise pour briser une liaison donnée.

La force d'une liaison entre deux atomes augmente lorsque le nombre de paires d'électrons dans la liaison augmente. En général, lorsque la force de la liaison augmente, la longueur de la liaison diminue. Ainsi, on constate que les liaisons triples sont plus fortes et plus courtes que les liaisons doubles entre les deux mêmes atomes; de même, les liaisons doubles sont plus fortes et plus courtes que les liaisons simples entre les deux mêmes atomes. Les énergies de liaison moyennes pour certaines liaisons courantes, avec une comparaison des longueurs et des forces de liaison, figurent dans le tableau ci-dessous. Lorsqu'un atome se lie à plusieurs atomes d'un groupe, la force de la liaison diminue généralement à mesure que l'on descend dans le groupe. Par exemple, C-F est de 439 kJ/mol, C-Cl de 330 kJ/mol et C-Br de 275 kJ/mol.

**Longueurs et énergies moyennes des liaisons pour certaines liaisons courantes**

Liaison	Longueur de la liaison (Å)	Énergie de liaison (kJ/mol)
C-C	1,54	345
C=C	1,34	611
C≡C	1,20	837
C-N	1,43	290
C=N	1,38	615
C≡N	1,16	891
C-O	1,43	350
C=O	1,23	741
C≡O	1,13	1080

**Tableau 9.3.2** Longueurs et énergies de liaison moyennes pour certaines liaisons courantes

### ★ Questions

1. Quelles informations pouvez-vous utiliser pour prédire si une liaison entre deux atomes est covalente ou ionique?

2. Prédire lesquels des composés suivants sont ioniques et lesquels sont covalents, en fonction de l'emplacement de leurs atomes constitutifs dans le tableau périodique:

- a)  $\text{Cl}_2\text{CO}$
- b)  $\text{MnO}$
- c)  $\text{NCl}_3$
- d)  $\text{CoBr}_2$
- e)  $\text{K}_2\text{S}$
- d)  $\text{CO}$
- f)  $\text{CaF}_2$
- g)  $\text{HI}$
- h)  $\text{CaO}$
- i)  $\text{IBr}$
- j)  $\text{CO}_2$

3. D'après sa position dans le tableau périodique, déterminez quel atome de chaque paire est le plus électronégatif:

- a) Br or Cl
- b) N or O
- c) S or O
- d) P or S
- e) Si or N
- f) Ba or P
- g) N or K

4. À partir de leur position dans le tableau périodique, classez les atomes de chacune des séries suivantes par ordre d'électronégativité croissante:

- a) C, F, H, N, O
- b) Br, Cl, F, H, I
- c) F, H, O, P, S
- d) Al, H, Na, O, P
- e) Ba, H, N, O, As

5. Quels atomes peuvent se lier au soufre de manière à produire une charge partielle positive sur l'atome de soufre?

6. Identifiez la liaison la plus polaire dans chacune des paires de liaisons suivantes:

- a) HF or HCl
- b) NO or CO
- c) SH or OH
- d) PCl or SCl
- e) CH or NH

f) SO or PO

g) CN or NN

7. Quelle est la liaison la plus forte dans chacune des paires de liaisons suivantes?

a) C-C or C=C

b) C-N or C≡N

c) C≡O or C=O

d) H-F or H-Cl

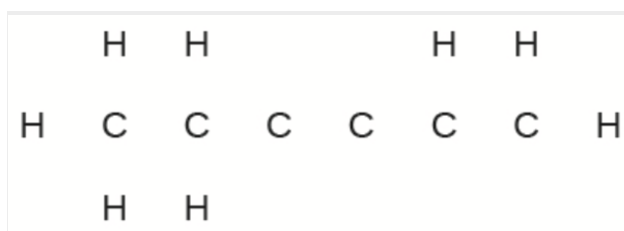
e) C-H or O-H

f) C-N or C-O

8. En utilisant les données d'enthalpie standard de formation de l'annexe, montrez comment l'enthalpie standard de formation de  $\text{HCl}(g)$  peut être utilisée pour déterminer l'énergie de liaison (en kJ).

9. En utilisant les données d'enthalpie standard de formation en annexe, déterminez quelle liaison est la plus forte : la liaison S-F dans  $\text{SF}_4(g)$  ou dans  $\text{SF}_6(g)$ ?

10. Complétez la structure de Lewis suivante en ajoutant les liaisons (et non les atomes), puis indiquez la liaison la plus longue:



## Réponses

1. Les indices qui peuvent être utilisés pour déterminer si une molécule est ionique ou covalente comprennent l'emplacement des éléments et la différence d'électronégativité. Plus les molécules sont éloignées les unes des autres, plus la différence d'électronégativité sera élevée, ce qui indique le caractère de la liaison. De même, le calcul de la différence d'électronégativité indique si le comportement de la molécule est ionique ou covalent. Plus la valeur est élevée, plus la liaison est ionique et plus les valeurs sont faibles, plus la liaison est covalente.

2. Ionique: (b), (d), (e), (g), et (i); covalent: (a), (c), (f), (h), (j) et (k).

3. (a) Cl; (b) O; (c) O; (d) S; (e) N; (f) P; (g) N

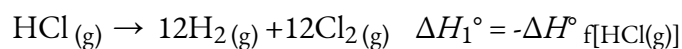
4. (a) H, C, N, O, F; (b) H, I, Br, Cl, F; (c) H, P, S, O, F; (d) Na, Al, H, P, O; (e) Ba, H, As, N, O

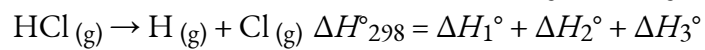
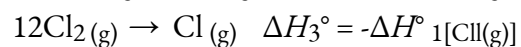
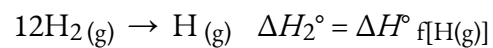
5. N, O, F et Cl

6. (a) HF; (b) CO; (c) OH; (d) PCl; (e) NH; (f) PO; (g) CN

7. (a) C=C; (b) C≡N; (c) C≡O; (d) H-F; (e) O-H; (f) C-O

8.





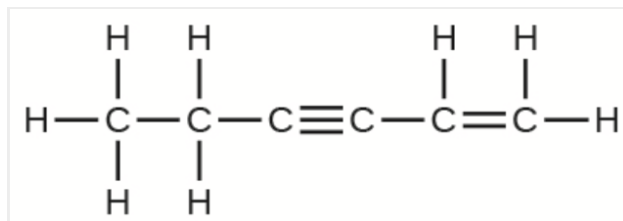
$$D_{\text{HCl}} = \Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{HCl}(\text{g})] + \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{Cl}(\text{g})]$$

$$= -(-92.307 \text{ kJ}) + 217.97 \text{ kJ} + 121.3 \text{ kJ}$$

$$= 431.6 \text{ kJ}$$

9. La liaison S-F dans le SF<sub>4</sub> est plus forte.

10. Les liaisons simples C-C sont les plus longues.



# 9.4 - REPRÉSENTER DES MOLÉCULES ET DES IONS AVEC DES STRUCTURES DE LEWIS

Jusqu'à présent dans ce chapitre, nous avons discuté des différents types de liaisons qui se forment entre les atomes et/ou les ions. Dans tous les cas, ces liaisons impliquent le partage ou le transfert d'électrons de la couche de valence entre les atomes. Dans cette section, nous allons explorer la méthode typique de représentation des liaisons et des structures chimiques, à savoir les structures de Lewis pour les composés ioniques et les structures de Lewis pour les composés moléculaires.

## Structures de Lewis – Composés ioniques

Rappelez-vous que les structures de Lewis peuvent être utilisés pour illustrer la formation de cations à partir d'atomes, comme indiqué ici pour le sodium et le calcium :



De même, ils peuvent être utilisés pour montrer la formation d'anions à partir d'atomes, comme ici pour le chlore et le soufre :



La Figure 9.4.1 montre l'utilisation des structures de Lewis pour illustrer le transfert d'électrons lors de la formation de composés ioniques.

Metal		Nonmetal		Ionic Compound
$\text{Na}\cdot$ sodium atom	+	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{Cl}\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{chlorine} \\ \text{atom} \end{array}$	$\longrightarrow$	$\text{Na}^+ \left[ \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{Cl}: \\ \cdot\cdot \end{array} \right]^-$ sodium chloride (sodium ion and chloride ion)
$\cdot\text{Mg}\cdot$ magnesium atom	+	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{O}\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{oxygen} \\ \text{atom} \end{array}$	$\longrightarrow$	$\text{Mg}^{2+} \left[ \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{O}: \\ \cdot\cdot \end{array} \right]^{2-}$ magnesium oxide (magnesium ion and oxide ion)
$\cdot\text{Ca}\cdot$ calcium atom	+	$2 \cdot \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{F}\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{fluorine} \\ \text{atoms} \end{array}$	$\longrightarrow$	$\text{Ca}^{2+} \left[ \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{F}: \\ \cdot\cdot \end{array} \right]_2^-$ calcium fluoride (calcium ion and two fluoride ions)

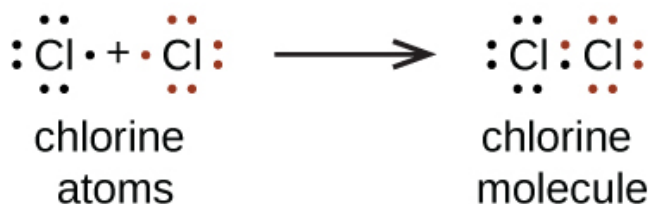
**Figure 9.4.1.** Les cations se forment lorsque les atomes perdent des électrons, représentés par des points de

Lewis moins nombreux, tandis que les anions se forment lorsque les atomes gagnent des électrons. Le nombre total d'électrons ne change pas.

### Structures de Lewis – Composés moléculaires

Nous utilisons également les structures de Lewis pour indiquer la formation de liaisons covalentes, qui sont représentées dans les **structures de Lewis**, des dessins qui décrivent les liaisons dans les molécules et les ions polyatomiques. Par exemple, lorsque deux atomes de chlore forment une molécule de chlore, ils partagent une paire d'électrons :

La structure de Lewis indique que chaque atome de Cl possède trois paires d'électrons qui ne sont pas utilisées dans la liaison (appelées **paires solitaires**) et une paire d'électrons partagée (écrite entre les atomes). Un tiret (ou un trait) est parfois utilisé pour indiquer une paire d'électrons partagée :

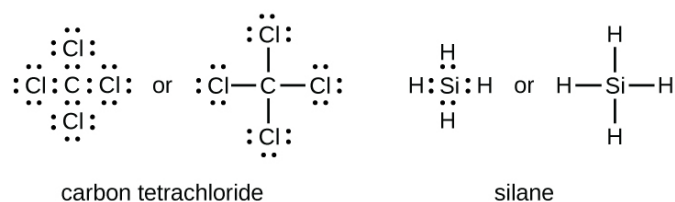


Une seule paire d'électrons partagée est appelée une **liaison simple**. Chaque atome de Cl interagit avec huit électrons de valence: les six dans les paires solitaires et les deux dans la liaison simple.

### La règle de l'octet

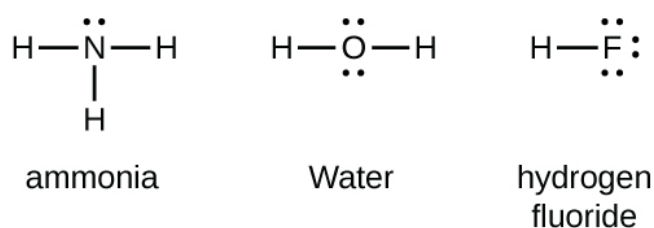
Les autres molécules halogènes ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  et  $\text{At}_2$ ) forment des liaisons comme celles de la molécule de chlore: une liaison simple entre les atomes et trois paires d'électrons solitaires par atome. Cela permet à chaque atome d'halogène d'avoir une configuration électronique de gaz noble. La tendance des atomes du groupe principal à former suffisamment de liaisons pour obtenir huit électrons de valence est connue sous le nom de **règle de l'octet**.

Le nombre de liaisons qu'un atome peut former peut souvent être prédit à partir du nombre d'électrons nécessaires pour atteindre un octet (huit électrons de valence); cela est particulièrement vrai pour les non-métaux de la deuxième période du tableau périodique (C, N, O et F). Par exemple, chaque atome d'un élément du groupe 14 possède quatre électrons dans sa couche la plus externe et a donc besoin de quatre électrons supplémentaires pour atteindre un octet. Ces quatre électrons peuvent être obtenus en formant quatre liaisons covalentes, comme illustré ci-dessous pour le carbone dans le  $\text{CCl}_4$  (tétrachlorure de carbone) et le silicium dans le  $\text{SiH}_4$  (silane). Comme l'hydrogène n'a besoin que de deux électrons pour remplir sa couche de valence, il constitue une exception à la règle de l'octet. Les éléments de transition, les lanthanides et les actinides ne suivent pas non plus la règle de l'octet.



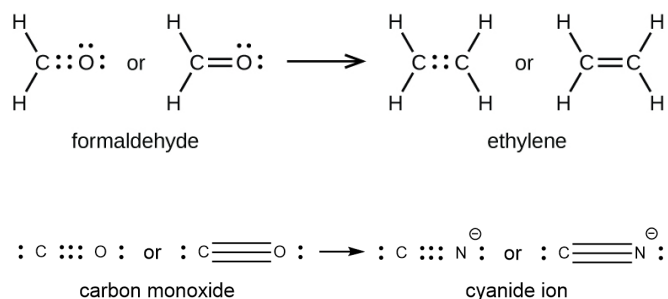
Les éléments du groupe 15, comme l'azote, possèdent cinq électrons de valence dans la structure atomique de Lewis: une paire solitaire et trois électrons non-liés. Pour obtenir un octet, ces atomes forment trois liaisons covalentes, comme dans  $\text{NH}_3$  (ammoniac). L'oxygène et les autres atomes du groupe 16 obtiennent un octet en formant deux liaisons covalentes:

### Liaisons doubles et triples



Comme indiqué précédemment, lorsqu'une paire d'atomes partage une paire d'électrons, on parle de liaison simple. Cependant, une paire d'atomes peut avoir besoin de partager plus d'une paire d'électrons afin d'obtenir l'octet requis. Une **double liaison** se forme lorsque deux paires d'électrons sont partagées entre une paire d'atomes, comme entre les atomes de carbone et d'oxygène dans  $\text{CH}_2\text{O}$  (formaldéhyde) et entre les deux atomes de carbone dans  $\text{C}_2\text{H}_4$  (éthylène):

Une **triple liaison** se forme lorsque trois paires d'électrons sont partagées par une paire d'atomes, comme dans le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) et l'ion cyanure ( $\text{CN}^-$ ):



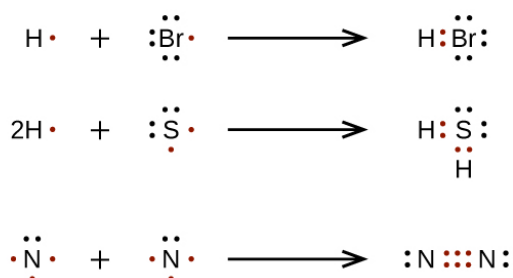
Dans le modèle de liaison de Lewis, nous décrivons fréquemment le nombre de paires d'électrons qui maintiennent deux atomes ensemble comme l'**ordre de liaison**. Pour une liaison simple, telle que la liaison C-C dans  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ , l'ordre de la liaison est de un. Pour une liaison double (telle que  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ), l'ordre des liaisons est de deux. Pour une liaison triple, telle que  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , l'ordre des liaisons est de trois. Des ordres



de liaison fractionnaires sont également possibles, ce que nous verrons plus tard dans notre discussion sur les structures de résonance.

### Écrire des structures de Lewis avec la règle de l'octet

Pour les molécules et les ions moléculaires très simples, nous pouvons écrire les structures de Lewis en associant simplement les électrons non-liés sur les atomes constitutifs. Voir ces exemples:



Pour les molécules et les ions moléculaires plus complexes, il est utile de suivre la procédure pas à pas décrite ici:

Déterminez le nombre total d'électrons de valence (couche extérieure). Pour les cations, soustrayez un électron pour chaque charge positive. Pour les anions, ajoutez un électron pour chaque charge négative.

Dessinez une structure squelette de la molécule ou de l'ion, en disposant les atomes autour d'un atome central. (En général, l'élément le moins électronégatif doit être placé au centre). Reliez chaque atome à l'atome central par une liaison simple (une paire d'électrons).

Distribuez les électrons restants comme paires solitaires sur les atomes terminaux (sauf l'hydrogène), en complétant un octet autour de chaque atome.

Placez tous les électrons restants sur l'atome central.

Réorganisez les électrons des atomes extérieurs pour qu'ils établissent des liaisons multiples avec l'atome central afin d'obtenir des octets où possible.

Déterminons les structures de Lewis de  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CHO}_2^-$ ,  $\text{NO}^+$ , et  $\text{OF}_2$  comme exemples en suivant cette procédure :

1. Déterminez le nombre total d'électrons de valence (couche extérieure) dans la molécule ou l'ion.

Pour une molécule, nous ajoutons le nombre d'électrons de valence sur chaque atome de la molécule :

$$\begin{array}{l} \text{SiH}_4 \\ \text{Si: } 4 \text{ électrons de valence/atome} \times 1 \text{ atome} = 4 \\ + \text{H: } 1 \text{ électron de valence/atome} \times 4 \text{ atomes} = 4 \\ = 8 \text{ électrons de valence} \end{array}$$

Pour un *ion négatif*, tel que  $\text{CHO}_2^-$ , on ajoute le nombre d'électrons de valence sur les atomes au nombre de charges négatives sur l'ion (un électron est gagné pour chaque charge négative):

$$\begin{array}{l} \text{CHO}_2^- \\ \text{C: } 4 \text{ électrons de valence/atome} \times 1 \text{ atome} = 4 \end{array}$$

$$\text{H: } 1 \text{ électron de valence/atome} \times 1 \text{ atome} = 1$$

$$\text{O: } 6 \text{ électrons de valence/atome} \times 2 \text{ atomes} = 12$$

$$+1 \text{ électron supplémentaire} = 1$$

$$= 18 \text{ électrons de valence}$$

Pour un *ion positif*, tel que  $\text{NO}^+$ , on additionne le nombre d'électrons de valence sur les atomes de l'ion, puis on soustrait le nombre de charges positives sur l'ion (un électron est perdu pour chaque charge positive) du nombre total d'électrons de valence:



$$\text{N: } 5 \text{ électrons de valence/atome} \times 1 \text{ atome} = 5$$

$$\text{O: } 6 \text{ électrons de valence/atome} \times 1 \text{ atome} = 6$$

$$+(-1) \text{ électron (charge positive)} = -1$$

$$= 10 \text{ électrons de valence}$$

Comme  $\text{OF}_2$  est une molécule neutre, nous ajoutons simplement le nombre d'électrons de valence :

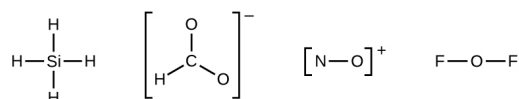


$$\text{O: } 6 \text{ électrons de valence/atome} \times 1 \text{ atome} = 6$$

$$+2 \times \text{F: } 7 \text{ électrons de valence/atome} \times 2 \text{ atomes} = 14$$

$$= 20 \text{ électrons de valence}$$

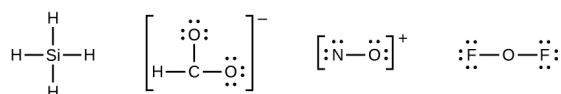
2. Dessinez une structure squelette de la molécule ou de l'ion, en disposant les atomes autour d'un atome central et en reliant chaque atome à l'atome central par une liaison simple (une paire d'électrons). (Notez que nous désignons les ions par des parenthèses autour de la structure, indiquant la charge à l'extérieur des parenthèses):



Lorsque plusieurs arrangements d'atomes sont possibles, comme pour  $\text{CHO}_2^-$ , nous devons utiliser des preuves expérimentales pour en choisir le bon. En général, les éléments les moins électronégatifs ont plus de chances d'être des atomes centraux. Dans  $\text{CHO}_2^-$ , l'atome de carbone le moins électronégatif occupe la position centrale avec les atomes d'oxygène et d'hydrogène qui l'entourent. D'autres exemples incluent P dans  $\text{POCl}_3$ , S dans  $\text{SO}_2$ , et Cl dans  $\text{ClO}_4^-$ . Une exception: l'hydrogène n'est jamais un atome central. En tant qu'élément le plus électronégatif, le fluor ne peut pas non plus être un atome central.

3. Distribuez les électrons restants sous forme de paires solitaires sur les atomes terminaux (sauf l'hydrogène) pour compléter leurs couches de valence avec un octet d'électrons.

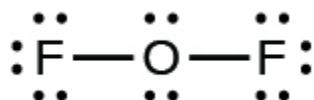
Il n'y a plus d'électrons sur le  $\text{SiH}_4$ , il est donc inchangé :



4. Placez tous les électrons restants sur l'atome central.

Pour  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CHO}_2^-$ , et  $\text{NO}^+$ , il n'y a pas d'électrons restants; nous avons déjà placé tous les électrons déterminés à l'Étape 1.

Pour  $\text{OF}_2$ , il nous restait 16 électrons à l'Étape 3, et nous en avons placé 12, ce qui en laisse 4 à placer sur l'atome central :

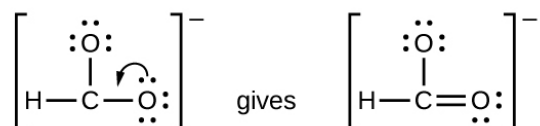
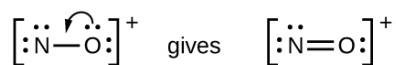


5. Réorganisez les électrons des atomes extérieurs pour qu'ils établissent des liaisons multiples avec l'atome central afin d'obtenir des octets à chaque fois possible.

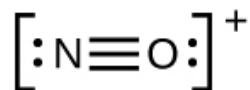
$\text{SiH}_4$ : Si a déjà un octet, donc rien à faire.

$\text{CHO}_2^-$ : Nous avons distribué les électrons de valence comme paires solitaires sur les atomes d'oxygène, mais l'atome de carbone n'a pas d'octet:

$\text{NO}^+$ : Pour cet ion, nous avons ajouté huit électrons de valence, mais aucun des deux atomes n'a d'octet. Nous ne pouvons pas ajouter d'autres électrons puisque nous avons déjà utilisé le total que nous avons trouvé à l'Étape 1. Nous devons donc déplacer les électrons pour former une liaison multiple :



Cela ne produit toujours pas d'octet, nous devons donc déplacer une autre paire, formant ainsi une triple liaison :



Dans  $\text{OF}_2$ , chaque atome a un octet comme dessiné, donc rien ne change.

### Exemple 9.4.1 – Rédaction des structures de Lewis – 1

La mission Cassini-Huygens de la NASA a détecté un important nuage de cyanure d'hydrogène ( $\text{HCN}$ ) toxique sur Titan, l'une des lunes de Saturne. Titan contient également

de l'éthane ( $\text{H}_3\text{CCH}_3$ ), de l'acétylène ( $\text{HCCH}$ ) et de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Quelles sont les structures de Lewis de ces molécules?

### Solution

1. *Calculez le nombre d'électrons de valence.*

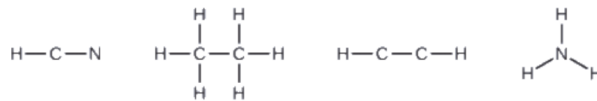
$$\text{HCN: } (1 \times 1) + (4 \times 1) + (5 \times 1) = 10$$

$$\text{H}_3\text{CCH}_3: (1 \times 3) + (2 \times 4) + (1 \times 3) = 14$$

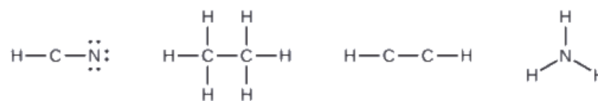
$$\text{HCCH: } (1 \times 1) + (2 \times 4) + (1 \times 1) = 10$$

$$\text{NH}_3: (5 \times 1) + (3 \times 1) = 8$$

2. *Dessinez un squelette et reliez les atomes par des liaisons simples.* Rappelez-vous que H n'est jamais un atome central:



3. *Si nécessaire, distribuez des électrons aux atomes terminaux:*



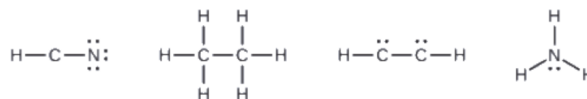
HCN: six électrons placés sur N

$\text{H}_3\text{CCH}_3$ : il ne reste plus d'électrons

HCCH: aucun atome terminal capable d'accepter des électrons.

$\text{NH}_3$ : aucun atome terminal capable d'accepter des électrons

4. *Si nécessaire, placez les électrons restants sur l'atome central:*



HCN : il ne reste plus d'électrons

$\text{H}_3\text{CCH}_3$ : il ne reste plus d'électrons

HCCH: quatre électrons placés sur le carbone

$\text{NH}_3$ : deux électrons placés sur l'azote

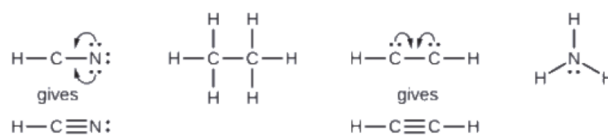
5. *Si nécessaire, réarrangez les électrons pour former des liaisons multiples afin d'obtenir un octet sur chaque atome:*

HCN: forme deux liaisons C-N supplémentaires

$\text{H}_3\text{CCH}_3$ : tous les atomes ont le nombre correct d'électrons

HCCH: forment une triple liaison entre les deux atomes de carbone.

$\text{NH}_3$ : tous les atomes ont le nombre correct d'électrons



### Vérifiez votre apprentissage 9.4.1 – Rédaction des structures de Lewis – 1

Le monoxyde de carbone, CO, et le dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>, sont tous deux des produits de la combustion de combustibles fossiles. Ces deux gaz posent également des problèmes: Le CO est toxique et le CO<sub>2</sub> a été impliqué dans le changement climatique mondial. Quelles sont les structures de Lewis de ces deux molécules?

#### Réponse



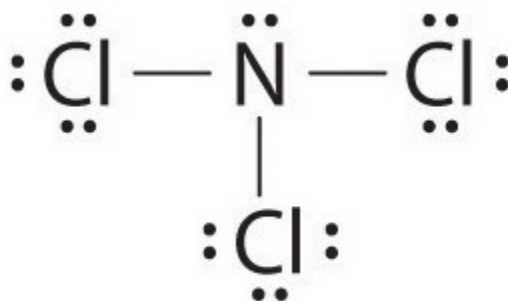
### Exemple 9.4.2 – Rédaction des structures de Lewis – 2

Dessiner la structure électronique de Lewis pour chaque espèce.

- (a) NCl<sub>3</sub>
- (b) S<sub>2</sub><sup>2-</sup>
- (c) NOCl

#### Solution

(a) L'azote est moins électronégatif que le chlore, et les atomes d'halogène sont généralement terminaux, donc l'azote est l'atome central. L'atome d'azote (groupe 15) a 5 électrons de valence et chaque atome de chlore (groupe 17) a 7 électrons de valence, soit un total de 26 électrons de valence. En utilisant 2 électrons pour chaque liaison N-Cl et en ajoutant trois paires solitaires à chaque Cl, on obtient  $(3 \times 2) + (3 \times 2 \times 3) = 24$  électrons. Nous plaçons ensuite les 2 électrons restants sur le N central:



(b) Dans une molécule ou un ion diatomique, nous n'avons pas à nous soucier d'un atome central. Chaque atome de soufre (groupe 16) contient 6 électrons de valence, et nous devons ajouter 2 électrons pour la charge -2, ce qui donne un total de 14 électrons de valence. En utilisant 2 électrons pour la liaison S-S, nous disposons les 12 électrons restants sous forme

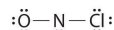
de trois paires solitaires sur chaque atome de soufre, ce qui donne à chaque atome S un octet d'électrons:



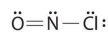
(c) Comme l'azote est moins électronégatif que l'oxygène ou le chlore, il est l'atome central. L'atome N (groupe 15) a 5 électrons de valence, l'atome O (groupe 16) a 6 électrons de valence et l'atome Cl (groupe 17) a 7 électrons de valence, ce qui donne un total de 18 électrons de valence. En plaçant une paire d'électrons de liaison entre chaque paire d'atomes liés, on utilise 4 électrons et on obtient ce qui suit:



L'ajout de trois paires solitaires à l'oxygène et au chlore utilise 12 électrons supplémentaires, ce qui laisse 2 électrons à placer comme paire solitaire sur l'azote:



Comme cette structure de Lewis ne comporte que 6 électrons autour de l'azote central, une paire d'électrons solitaires sur un atome terminal doit être utilisée pour former une paire liante. Nous pouvons utiliser une paire d'électrons solitaires sur O ou Cl. Comme nous avons vu de nombreuses structures dans lesquelles O forme une double liaison mais aucune avec une double liaison à Cl, il est raisonnable de choisir une paire solitaire sur O pour donner ce qui suit:

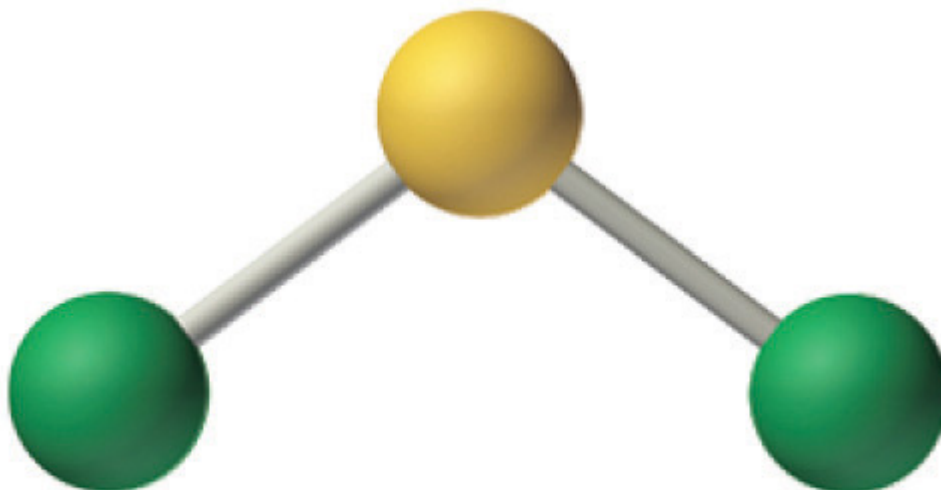


Tous les atomes ont maintenant une configuration octet.

### Vérifiez votre apprentissage 9.4.2 – Rédaction des structures de Lewis – 2

Dessiner les structures électroniques de Lewis pour le CO<sub>2</sub> et le SCl<sub>2</sub>, un liquide rouge instable à l'odeur désagréable, utilisé dans la fabrication du caoutchouc.

#### Réponse



## Sulfur dichloride



## Carbon dioxide

### Exceptions à la règle de l'octet

De nombreuses molécules covalentes ont des atomes centraux qui ne possèdent pas huit électrons dans leurs structures de Lewis. Ces molécules se répartissent en trois catégories:

Les molécules à électrons impairs ont un nombre impair d'électrons de valence, et ont donc un électron non-lié.

Les molécules déficientes en électrons ont un atome central qui possède moins d'électrons que nécessaire pour une configuration de gaz noble.

Les molécules hypervalentes ont un atome central qui possède plus d'électrons que nécessaire pour une configuration de gaz noble.

### Molécules à électrons impairs

On appelle les molécules qui contiennent un nombre impair d'électrons **des radicaux libres**. Le monoxyde d'azote, NO, est un exemple de molécule à électrons impairs. Cette espèce est notamment produite dans les moteurs à combustion interne lorsque l'oxygène et l'azote réagissent à haute température.

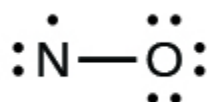
Pour dessiner la structure de Lewis d'une molécule à électrons impairs comme le NO, nous suivons les cinq mêmes étapes que pour les autres molécules, mais avec quelques changements mineurs:

1. *Déterminez le nombre total d'électrons de valence (couche extérieure).* La somme des électrons de valence est de 5 (de N) + 6 (de O) = 11. Le nombre impair nous indique immédiatement que nous avons un radical libre. Nous savons donc que tous les atomes ne peuvent pas avoir huit électrons dans leur couche de valence.

2. *Dessinez un squelette de la molécule.* Nous pouvons facilement dessiner un squelette avec une liaison simple N-O:



3. *Distribuer les électrons restants sous forme de paires solitaires sur les atomes terminaux.* Dans ce cas, il n'y a pas d'atome central, donc nous distribuons les électrons autour des deux atomes. Dans ces situations, nous donnons huit électrons à l'atome le plus électronégatif; l'oxygène a donc une couche de valence remplie:



4. *Placez tous les électrons restants sur l'atome central.* Comme il n'y a pas d'électrons restants, cette étape ne s'applique pas.

5. *Réorganisez les électrons pour qu'ils établissent des liaisons multiples avec l'atome central afin d'obtenir des octets partout où cela est possible.* Nous savons qu'une molécule à électrons impairs ne peut pas avoir un octet pour chaque atome, mais nous voulons que chaque atome soit aussi proche d'un octet que possible. Dans ce cas, l'azote n'a que cinq électrons autour de lui. Pour se rapprocher d'un octet pour l'azote, nous prenons une des paires solitaires de l'oxygène et l'utilisons pour former une double liaison NO. (Nous ne pouvons pas prendre une autre paire d'électrons solitaires de l'oxygène et former une triple liaison car l'azote aurait alors neuf électrons)

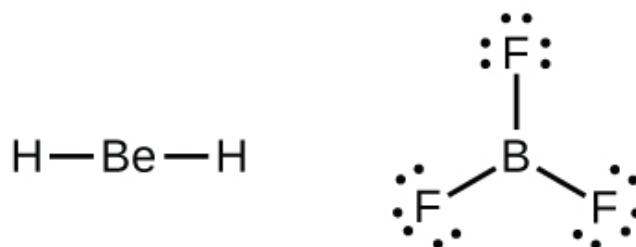


### Molécules déficientes en électrons

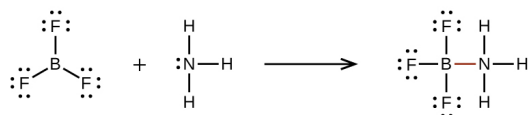
Nous rencontrerons également quelques molécules contenant des atomes centraux qui n'ont pas une couche de valence remplie. Il s'agit généralement de molécules dont les atomes centraux appartiennent aux groupes 2 et 13, dont les atomes extérieurs sont des atomes d'hydrogène ou d'autres atomes qui ne forment



pas de liaisons multiples. Par exemple, dans les structures de Lewis du dihydruure de béryllium,  $\text{BeH}_2$ , et du trifluorure de bore,  $\text{BF}_3$ , les atomes de béryllium et de bore ne possèdent chacun que quatre et six électrons, respectivement. Il est possible de dessiner une structure comportant une double liaison entre un atome de bore et un atome de fluor dans le  $\text{BF}_3$ , ce qui satisfait à la règle de l'octet, mais les données expérimentales indiquent que la longueur des liaisons est plus proche de celle attendue pour les liaisons simples B-F. Cela suggère que la meilleure structure de Lewis comporte trois atomes de bore et un atome de fluor. Cela suggère que la meilleure structure de Lewis comporte trois liaisons simples B-F et un atome de bore déficient en électrons. La réactivité du composé est également cohérente avec un bore déficient en électrons. Cependant, les liaisons B-F sont légèrement plus courtes que ce qui est attendu pour des liaisons simples B-F, ce qui indique qu'une certaine double liaison est présente dans la molécule réelle.

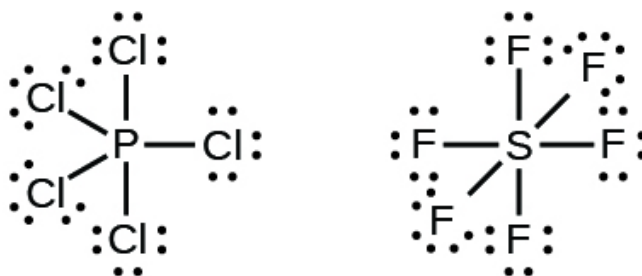


Un atome comme l'atome de bore dans  $\text{BF}_3$ , qui ne possède pas huit électrons, est très réactif. Il se combine facilement avec une molécule contenant un atome avec une paire d'électrons solitaires. Par exemple,  $\text{NH}_3$  réagit avec  $\text{BF}_3$  parce que la paire d'électrons solitaires de l'azote peut être partagée avec l'atome de bore:



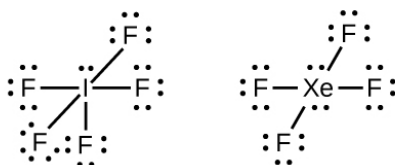
### Molécules hypervalentes

Les éléments de la deuxième période du tableau périodique ( $n = 2$ ) ne peuvent accueillir que huit électrons dans les orbitales de leur couche de valence car ils ne possèdent que quatre orbitales de valence (une orbitale  $2s$  et trois orbitales  $2p$ ). Les éléments de la troisième période et des périodes supérieures ( $n \geq 3$ ) possèdent plus de quatre orbitales de valence et peuvent partager plus de quatre paires d'électrons avec d'autres atomes car ils possèdent des orbitales  $d$  vides dans la même couche. Les molécules formées à partir de ces éléments sont parfois appelées **molécules hypervalentes** (ou désignées comme ayant des **octets étendus**). La Figure 9.4.2 montre les structures de Lewis de deux molécules hypervalentes,  $\text{PCl}_5$  et  $\text{SF}_6$ .



**Figure 9.4.2.** Dans le  $\text{PCl}_5$ , l'atome central, le phosphore, partage cinq paires d'électrons. Dans le  $\text{SF}_6$ , le soufre partage six paires d'électrons.

Dans certaines molécules hypervalentes, telles que  $\text{IF}_5$  et  $\text{XeF}_4$ , certains des électrons de la couche externe de l'atome central sont des paires solitaires:



Vous vous demandez peut-être pourquoi les structures ont été dessinées avec des angles autres que  $90^\circ$  dans le schéma ci-dessus. Les angles indiqués reflètent la géométrie relative des atomes et des paires solitaires dans la molécule globale. Cela deviendra plus clair après la section expliquant la théorie VSEPR. Lorsque nous dessinons les structures de Lewis pour ces molécules, nous constatons qu'il nous reste des électrons après avoir rempli les couches de valence des atomes extérieurs avec huit électrons. Ces électrons supplémentaires doivent être assignés à l'atome central.

### Exemple 9.4.3 – Rédaction des structures de Lewis: Violations de la règle de l'octet

Le xénon est un gaz noble, mais il forme un certain nombre de composés stables. Nous avons examiné  $\text{XeF}_4$  précédemment. Quelles sont les structures de Lewis de  $\text{XeF}_2$  et  $\text{XeF}_6$ ?

#### Solution

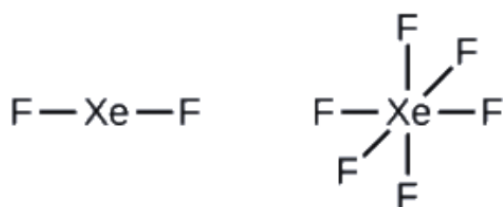
Nous pouvons dessiner la structure de Lewis de toute molécule covalente en suivant les six étapes discutées précédemment. Dans ce cas, nous pouvons condenser les dernières étapes, car elles ne s'appliquent pas toutes.

1. Calculez le nombre d'électrons de valence:

$$\text{XeF}_2: 8 + (2 \times 7) = 22$$

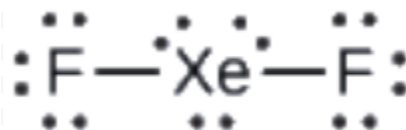
$$\text{XeF}_6: 8 + (6 \times 7) = 50$$

2. Dessinez un squelette reliant les atomes par des liaisons simples. Le xénon sera l'atome central car le fluor ne peut pas être un atome central:



### 3. Distribuez les électrons restants.

$\text{XeF}_2$ : Nous plaçons trois paires d'électrons solitaires autour de chaque atome F, ce qui représente 12 électrons et donne à chaque atome F 8 électrons. Il reste donc six électrons (trois paires solitaires). Ces paires solitaires doivent être placées sur l'atome de Xe. Ceci est acceptable car les atomes de Xe ont des orbitales *d* vides dans la couche de valence et peuvent accueillir plus de huit électrons. La structure de Lewis de  $\text{XeF}_2$  montre deux paires de liaison et trois paires d'électrons solitaires autour de l'atome de Xe:



$\text{XeF}_6$ : Nous plaçons trois paires d'électrons solitaires autour de chaque atome de F, ce qui représente 36 électrons. Il reste deux électrons, et cette paire solitaire est placée sur l'atome de Xe:

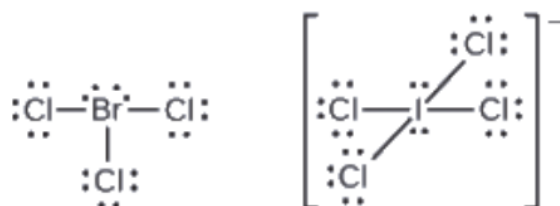


### Vérifiez votre apprentissage 9.4.3 – Rédaction des structures de Lewis: Violations de la règle de l'octet

Les halogènes forment une classe de composés appelés interhalogènes, dans lesquels les

atomes d'halogène se lient de manière covalente les uns aux autres. Dessiner les structures de Lewis pour les interhalogènes  $\text{BrCl}_3$  et  $\text{ICl}_4^-$ .

### Réponse



### Calcul de la charge formelle

Comme nous l'avons vu dans certains cas, il existe apparemment plus d'une structure valable pour une molécule. Nous introduisons le concept de charges formelles pour nous aider à prédire la structure de Lewis la plus appropriée lorsque plus d'une structure est raisonnable.

La **charge formelle** d'un atome dans une molécule est la charge *hypothétique* que l'atome aurait si nous pouvions redistribuer les électrons des liaisons de manière égale entre les atomes. Une autre façon de le dire est que la charge formelle est obtenue en prenant le nombre d'électrons de valence d'un atome neutre, en soustrayant les électrons non-liés, puis en soustrayant le nombre de liaisons reliées à cet atome dans la structure de Lewis.

Ainsi, nous calculons la charge formelle comme suit:

$$\text{charge formelle} = \# \text{ d'électrons de valence (atome libre)} - \# \text{ paire d'électrons solitaires} - 12 \# \text{ d'électrons liants}$$

Nous pouvons vérifier les calculs de charges formelles en déterminant la somme des charges formelles pour l'ensemble de la structure. La somme des charges formelles de tous les atomes d'une molécule doit être nulle; la somme des charges formelles d'un ion doit être égale à la charge de l'ion.

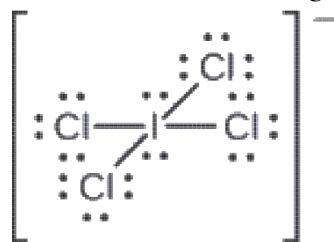
Nous devons nous rappeler que la charge formelle calculée pour un atome n'est pas la charge *réelle* de l'atome dans la molécule. La charge formelle n'est qu'une procédure comptable utile; elle n'indique pas la présence de charges réelles.

### Exemple 9.4.4 – Calcul de la charge formelle à partir des structures de Lewis – 1

Attribuez des charges formelles à chaque atome de l'ion interhalogène  $\text{ICl}_4^-$ .

#### Solution

1. Nous divisons les paires d'électrons de liaison de manière égale pour toutes les liaisons I-Cl :



2. Nous attribuons des paires d'électrons solitaires à leurs atomes. Chaque atome de Cl a maintenant sept électrons qui lui sont assignés, et l'atome de I en a huit.

3. Soustrayez ce nombre du nombre d'électrons de valence de l'atome neutre:

$$\text{I: } 7 - 8 = -1$$

$$\text{Cl: } 7 - 7 = 0$$

La somme des charges formelles de tous les atomes est égale à -1, ce qui est identique à la charge de l'ion (-1).

#### Vérifiez votre apprentissage 9.4.4

Calculez la charge formelle de chaque atome de la molécule de monoxyde de carbone:



#### Réponse

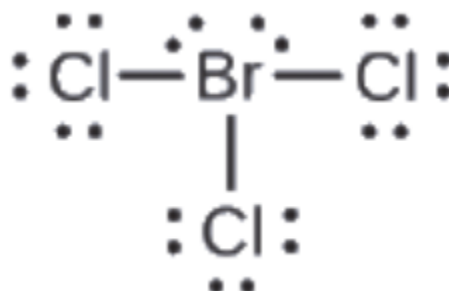
$$\text{C } -1, \text{O } +1$$

#### Exemple 9.4.5 – Calcul de la charge formelle à partir des structures de Lewis – 2

Attribuez des charges formelles à chaque atome de la molécule interhalogène  $\text{BrCl}_3$ .

#### Solution

1. Assignez un des électrons de chaque liaison  $\text{Br-Cl}$  à l'atome de Br et un à l'atome de Cl dans cette liaison:



2. Attribuez les paires solitaires à leur atome. Maintenant, chaque atome de Cl a sept électrons et l'atome de Br a sept électrons.

3. Soustrayez ce nombre du nombre d'électrons de valence de l'atome neutre. On obtient ainsi la charge formelle:

$$\text{Br: } 7 - 7 = 0$$

$$\text{Cl: } 7 - 7 = 0$$

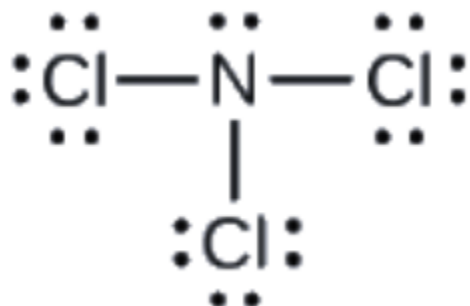
Tous les atomes de  $\text{BrCl}_3$  ont une charge formelle de zéro, et la somme des charges formelles est égale à zéro, comme dans une molécule neutre.

#### Vérifiez votre apprentissage 9.4.5 – Calcul de la charge formelle à partir des structures de Lewis – 2

Déterminez la charge formelle de chaque atome de  $\text{NCl}_3$ .

#### Réponse

N: 0; les trois atomes de Cl: 0



### Utiliser la charge formelle pour prédire la structure moléculaire

La disposition des atomes dans une molécule ou un ion est appelé **structure moléculaire**. Dans de nombreux cas, suivre les étapes de rédaction des structures de Lewis peut conduire à plus d'une structure moléculaire possible – différentes liaisons multiples et différents placements d'électrons à paire solitaire ou différentes dispositions des atomes, par exemple. Quelques directives concernant la charge formelle peuvent être utiles pour décider laquelle des structures possibles est la plus probable pour une molécule ou un ion particulier:

Une structure moléculaire dans laquelle toutes les charges formelles sont nulles est favorisée à une structure dans laquelle certaines charges formelles ne sont pas nulles.

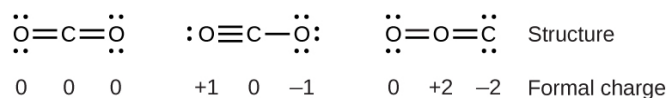
Si la structure de Lewis doit avoir des charges formelles non nulles, l'arrangement avec les plus petites charges formelles non nulles est favorisé.

Les structures de Lewis sont favorisées lorsque les charges formelles adjacentes sont nulles ou de signe opposé.

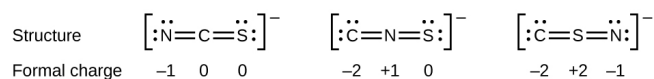
Lorsque nous devons choisir entre plusieurs structures de Lewis avec des distributions similaires de charges formelles, la structure avec les charges formelles négatives sur les atomes les plus électronégatifs est favorisée.

Pour voir comment ces directives s'appliquent, considérons quelques structures possibles pour le dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>. Nous savons, grâce à notre discussion précédente, que l'atome le moins électronégatif occupe généralement la position centrale, mais les charges formelles nous permettent de comprendre *pourquoi* cela se produit. Nous pouvons dessiner trois possibilités pour la structure: carbone au centre et doubles liaisons, carbone au centre avec une liaison simple et triple, et oxygène au centre avec des doubles liaisons:

En comparant les trois charges formelles, nous pouvons définitivement identifier la structure de gauche comme préférable car elle n'a que des charges formelles de zéro (Directive 1).



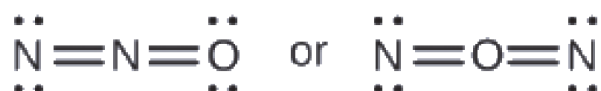
Autre exemple, l'ion thiocyanate, un ion formé d'un atome de carbone, d'un atome d'azote et d'un atome de soufre, pourrait avoir trois structures moléculaires différentes:  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ , ou  $\text{CSN}^-$ . Les charges formelles présentes dans chacune de ces structures moléculaires peuvent nous aider à choisir la disposition la plus probable des atomes. Les structures de Lewis possibles et les charges formelles pour chacune des trois structures possibles de l'ion thiocyanate sont présentées ici:



Notez que la somme des charges formelles dans chaque cas est égale à la charge de l'ion (-1). Cependant, le premier arrangement d'atomes est favorisé parce qu'il a le plus petit nombre d'atomes avec des charges formelles non nulles (Directive 2). De plus, elle place l'atome le moins électronégatif au centre, et la charge négative sur l'élément le plus électronégatif (Directive 4).

#### Exemple 9.4.6 – Utilisation de la charge formelle pour déterminer la structure moléculaire

Le protoxyde d'azote,  $\text{N}_2\text{O}$ , communément appelé gaz hilarant, est utilisé comme anesthésiant dans les interventions chirurgicales mineures, telles que l'extraction de routine des dents de sagesse. Quelle est la structure probable de l'oxyde nitreux?



#### Solution

La détermination de la charge formelle donne les résultats suivants:



La structure avec un atome d'oxygène terminal répond le mieux aux critères de la distribution la plus stable de la charge formelle:

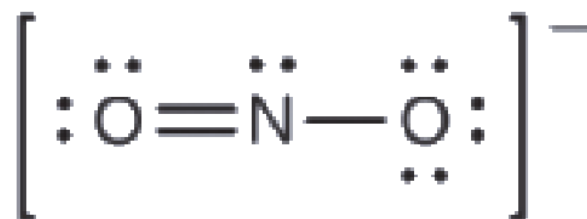


Le nombre d'atomes avec des charges formelles est minimisé (Directive 2), et il n'y a pas de charge formelle supérieure à un (Directive 2). Ceci est à nouveau cohérent avec la préférence d'avoir l'atome le moins électronégatif en position centrale.

### Vérifiez votre apprentissage 9.4.6 – Utilisation de la charge formelle pour déterminer la structure moléculaire

Quelle est la structure moléculaire la plus probable de l'ion nitrite ( $\text{NO}_2^-$ )?

#### Solution



#### Résonance

Vous avez peut-être remarqué que l'anion nitrite de l'exemple ci-dessus peut avoir deux structures possibles avec les atomes dans les mêmes positions. Les électrons impliqués dans la double liaison N-O, cependant, sont dans des positions différentes:

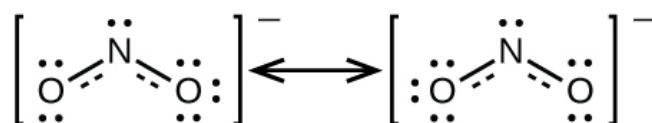


Si les ions nitrites contiennent effectivement une liaison simple et une liaison double, on peut s'attendre à ce que les deux longueurs de liaison soient différentes. Une double liaison entre deux atomes est plus courte (et plus forte) qu'une liaison simple entre ces deux mêmes atomes. Les expériences montrent toutefois que les deux liaisons N-O de  $\text{NO}_2^-$  ont la même force et la même longueur, et que toutes leurs autres propriétés sont identiques.

Il n'est pas possible d'écrire une seule structure de Lewis pour  $\text{NO}_2^-$  dans laquelle l'azote a un octet et les deux liaisons sont équivalentes. À la place, nous utilisons le concept de **résonance**: si deux structures de Lewis ou plus avec la même disposition des atomes peuvent être écrites pour une molécule ou un ion, la distribution réelle des électrons est une *moyenne* de celle montrée par les différentes structures de Lewis. La distribution réelle des électrons dans chacune des liaisons azote-oxygène de  $\text{NO}_2^-$  est la moyenne d'une liaison double et d'une liaison simple. En termes d'ordre de liaison, cela correspond à la *moyenne* entre un ordre de liaison de 1 et 2; nous disons donc que chaque liaison azote-oxygène a un ordre de liaison de 1,5.

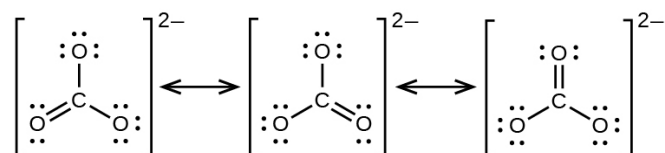
Nous appelons les structures de Lewis individuelles **des formes de résonance**. La structure électronique réelle de la molécule (la moyenne des formes de résonance) est appelée **hybride de résonance** des formes de résonance individuelles. Une flèche à double tête entre les structures de Lewis indique qu'il s'agit de formes de résonance. Ainsi, la structure électronique de l'ion  $\text{NO}_2^-$  est représentée comme suit:





Nous devons nous rappeler qu'une molécule décrite comme un hybride de résonance *ne* possède *jamais* une structure électronique décrite par l'une ou l'autre des formes de résonance. Elle ne fluctue pas entre les formes de résonance; au contraire, la structure électronique réelle est *toujours* la moyenne de celle présentée par toutes les formes de résonance. George Wheland, l'un des pionniers de la théorie de la résonance, a utilisé une analogie historique pour décrire la relation entre les formes de résonance et les hybrides de résonance. Un voyageur médiéval, qui n'avait jamais vu de rhinocéros, l'a décrit comme un hybride de dragon et de licorne, car il avait de nombreuses propriétés en commun avec les deux. De même qu'un rhinocéros n'est ni un dragon à certains moments, ni une licorne à d'autres, un hybride de résonance n'est à aucun moment l'une de ses formes de résonance. Comme le rhinocéros, il s'agit d'une entité réelle dont l'existence a été démontrée par des preuves expérimentales. Il a certaines caractéristiques en commun avec ses formes de résonance, mais les formes de résonance elles-mêmes sont des images pratiques et imaginaires (comme la licorne et le dragon).

L'anion carbonate,  $\text{CO}_3^{2-}$ , fournit un deuxième exemple de résonance:



Un atome d'oxygène doit avoir une double liaison avec le carbone pour compléter l'octet sur l'atome central. Cependant, tous les atomes d'oxygène sont équivalents, et la double liaison peut se former à partir de n'importe lequel des trois atomes. Cela donne lieu à trois formes de résonance de l'ion carbonate. Comme nous pouvons écrire trois structures de résonance identiques, nous savons que la disposition réelle des électrons dans l'ion carbonate est la moyenne des trois structures. Là encore, les expériences montrent que les trois liaisons C-O sont exactement les mêmes, chacune étant la moyenne de deux liaisons simples et d'une liaison double. Cela correspond à un ordre de liaison de  $4/3$ , soit

1.3<sup>-</sup>

#### Dessiner des structures de résonance – Pratique supplémentaire

Ce site interactif en ligne comprend de nombreux exemples pour s'entraîner à dessiner des structures de résonance.

#### ★ Questions

1. Dessinez les structures de Lewis pour chacun des ions suivants:

- a)  $\text{As}^{3-}$
- b)  $\text{I}^-$
- c)  $\text{Be}^{2+}$
- d)  $\text{O}^{2-}$
- e)  $\text{Ga}^{3+}$
- f)  $\text{Li}^+$
- g)  $\text{N}^{3-}$

2. Dessinez les structures de Lewis des ions dans chacun des composés ioniques suivants et les structures de Lewis de l'atome à partir duquel ils sont formés:

- a)  $\text{MgS}$
- b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- c)  $\text{GaCl}_3$
- d)  $\text{K}_2\text{O}$
- e)  $\text{Li}_3\text{N}$
- f)  $\text{KF}$

3. Dessinez les structures de Lewis pour les éléments suivants:

- a)  $\text{O}_2$
- b)  $\text{H}_2\text{CO}$
- c)  $\text{AsF}_3$
- d)  $\text{ClNO}$
- e)  $\text{SiCl}_4$
- f)  $\text{H}_3\text{O}^+$
- g)  $\text{NH}_4^+$
- h)  $\text{BF}_4^-$
- i)  $\text{HCCH}$
- j)  $\text{ClCN}$
- k)  $\text{C}_2^{2+}$

4. Dessinez les structures de Lewis pour les éléments suivants:

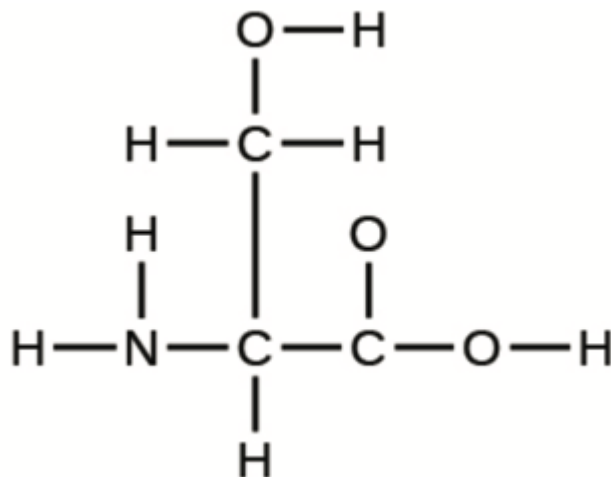
- a)  $\text{SeF}_6$
- b)  $\text{XeF}_4$
- c)  $\text{SeCl}_3^+$
- d)  $\text{Cl}_2\text{BBCl}_2$  (contains a B-B bond)

5. Dessinez la structure de Lewis de la molécule diatomique  $\text{P}_2$ , une forme instable de phosphore que l'on trouve dans la vapeur de phosphore à haute température.

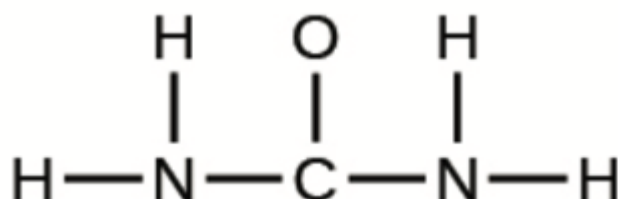
6. La disposition des atomes dans plusieurs molécules biologiquement importantes est donnée ci-

dessous. Complétez les structures de Lewis de ces molécules en ajoutant des liaisons multiples et des paires solitaires. N'ajoutez pas d'autres atomes.

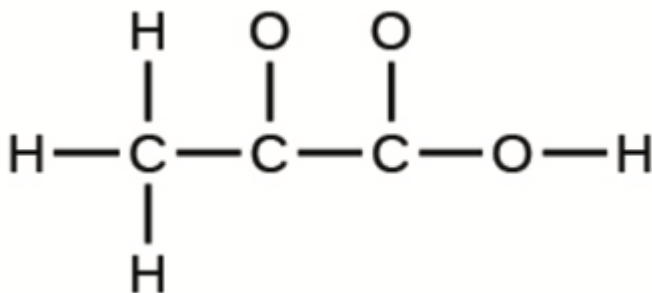
a) L'acide aminé sérine:



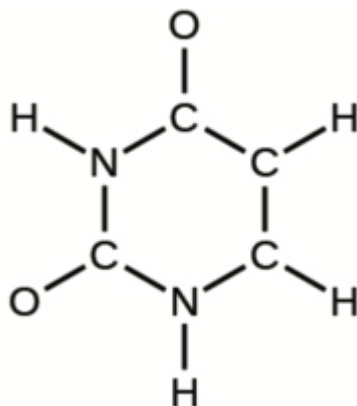
b) L'urée:



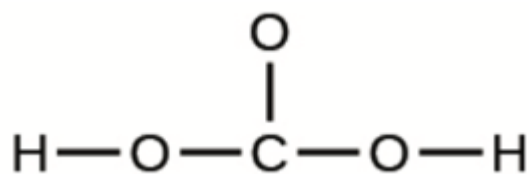
c) Acide pyruvique:



d) Uracile:



e) L'acide carbonique:



7. En quoi les liaisons simples, doubles et triples sont-elles similaires? En quoi diffèrent-elles?

### ★★ Questions

8. Corrigez l'affirmation suivante : " Les liaisons dans le  $\text{PbCl}_2$  solide sont ioniques; la liaison dans une molécule de  $\text{HCl}$  est covalente. Ainsi, tous les électrons de valence du  $\text{PbCl}_2$  sont situés sur les ions  $\text{Cl}^-$ , et tous les électrons de valence d'une molécule de  $\text{HCl}$  sont partagés entre les atomes  $\text{H}$  et  $\text{Cl}$ ."

9. Le méthanol,  $\text{H}_3\text{COH}$ , est utilisé comme carburant dans certaines voitures de course. L'éthanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , est largement utilisé comme carburant au Brésil. Le méthanol et l'éthanol produisent tous deux du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{H}_2\text{O}$  lors de leur combustion. Écrivez les équations chimiques de ces réactions de combustion en utilisant les structures de Lewis au lieu des formules chimiques.

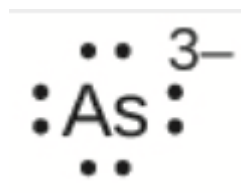
10. Le tétrachlorure de carbone était autrefois utilisé dans les extincteurs pour les incendies électriques. Il n'est plus utilisé à cette fin en raison de la formation du gaz toxique phosgène,  $\text{Cl}_2\text{CO}$ . Dessinez les structures de Lewis du tétrachlorure de carbone et du phosgène.

11. Un composé dont la masse molaire est d'environ 42 g/mol contient 85,7% de carbone et 14,3% d'hydrogène en masse. Dessinez la structure de Lewis d'une molécule de ce composé.

### Réponses

1.

a) Huit électrons

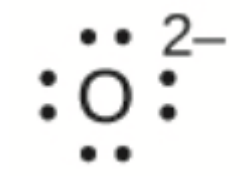


b) Huit électrons



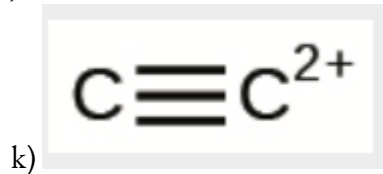
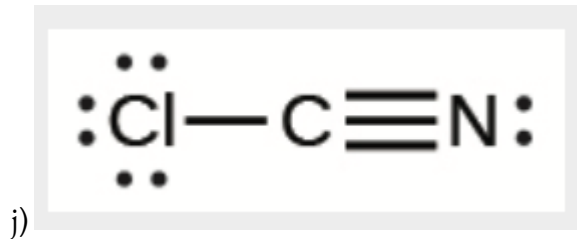
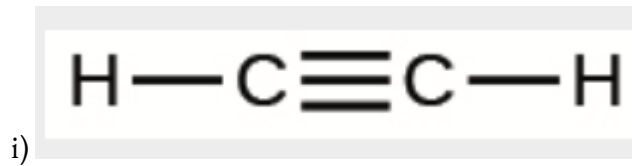
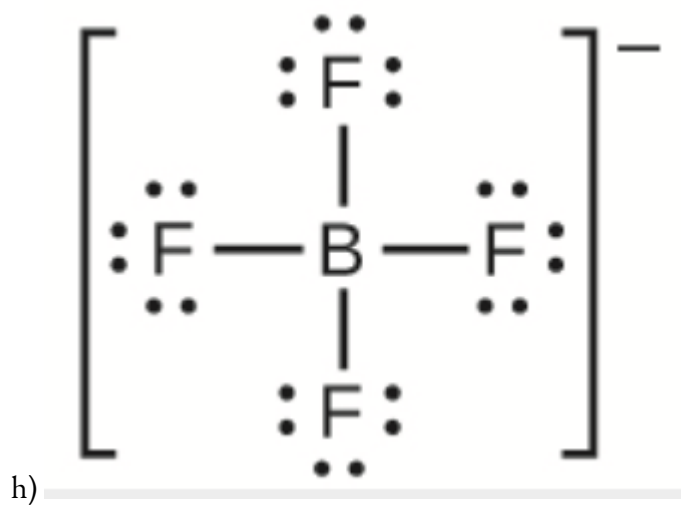
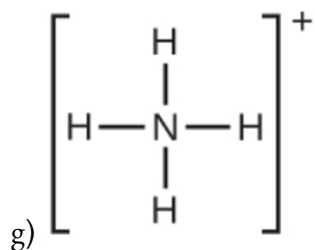
c) Pas d'électrons,  $\text{Be}^{2+}$

d) Huit électrons

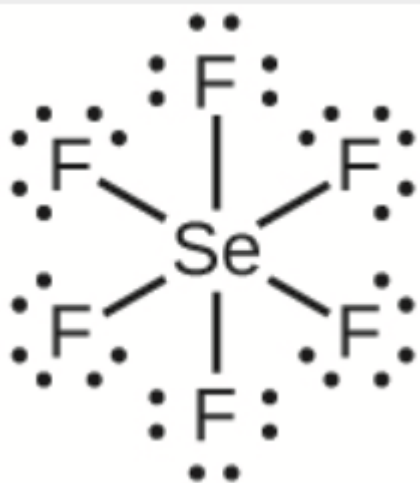


e) Pas d'électrons,  $\text{Ga}^{3+}$

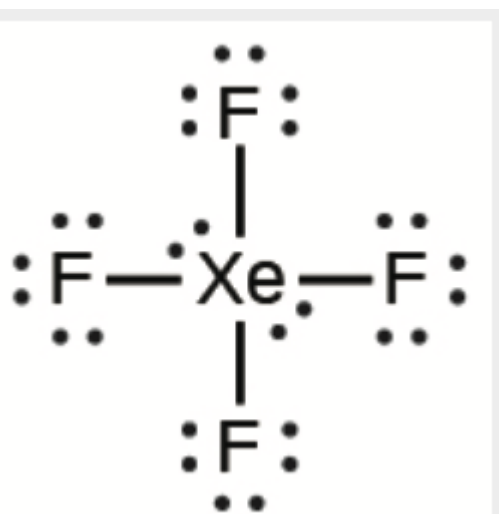




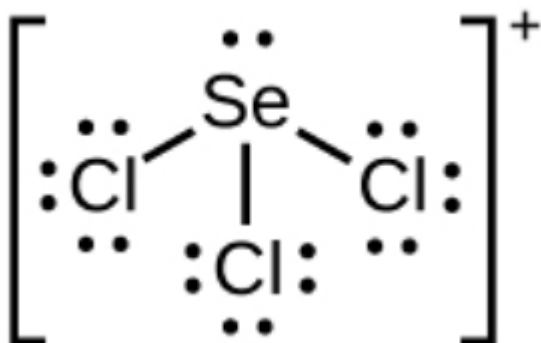
4.



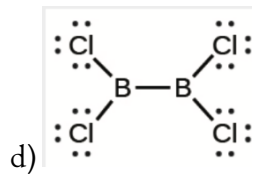
a)



b)



c)

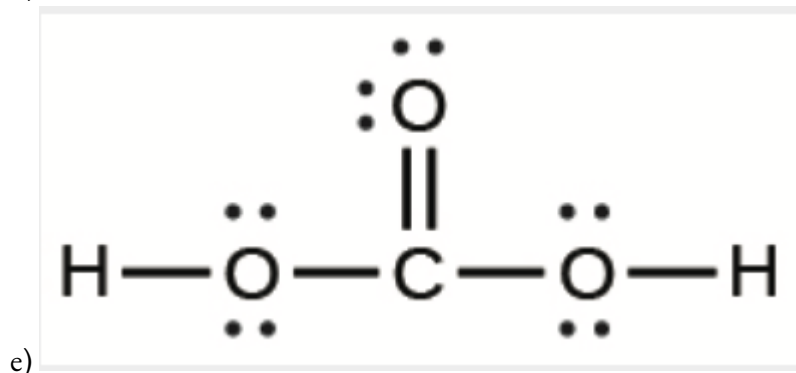
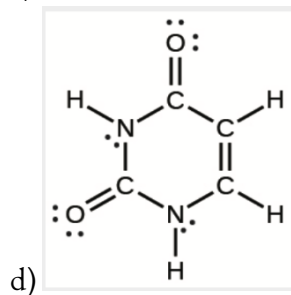
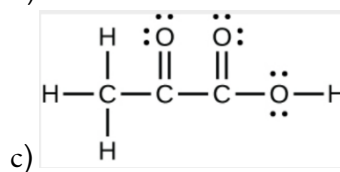
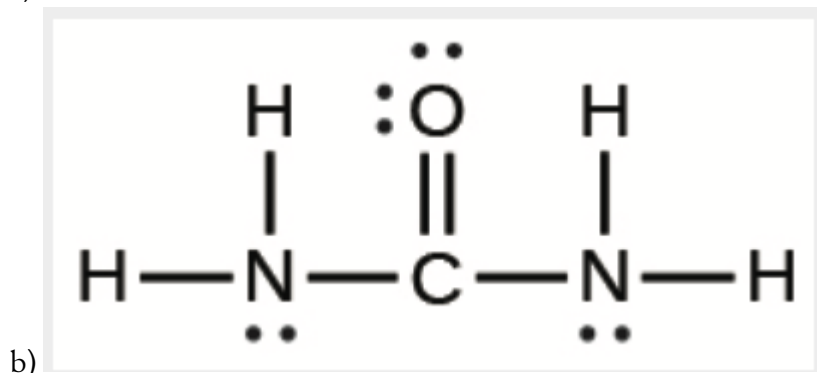
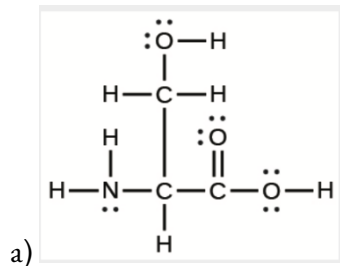


d)



5.

6.



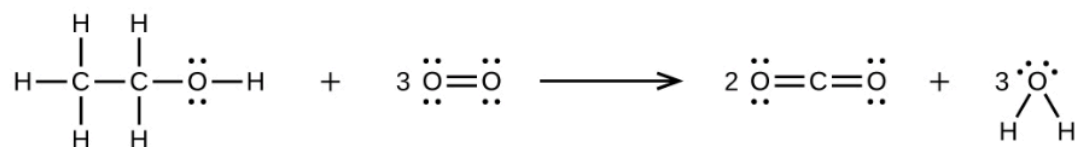
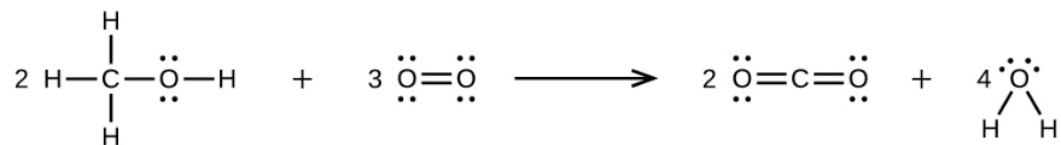
7. Chaque liaison comprend un partage d'électrons entre les atomes. Deux électrons sont partagés dans une liaison simple; quatre électrons sont partagés dans une liaison double; et six électrons sont partagés dans une liaison triple.

8. Deux électrons de valence par atome de Pb sont transférés aux atomes de Cl; l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  résultant a

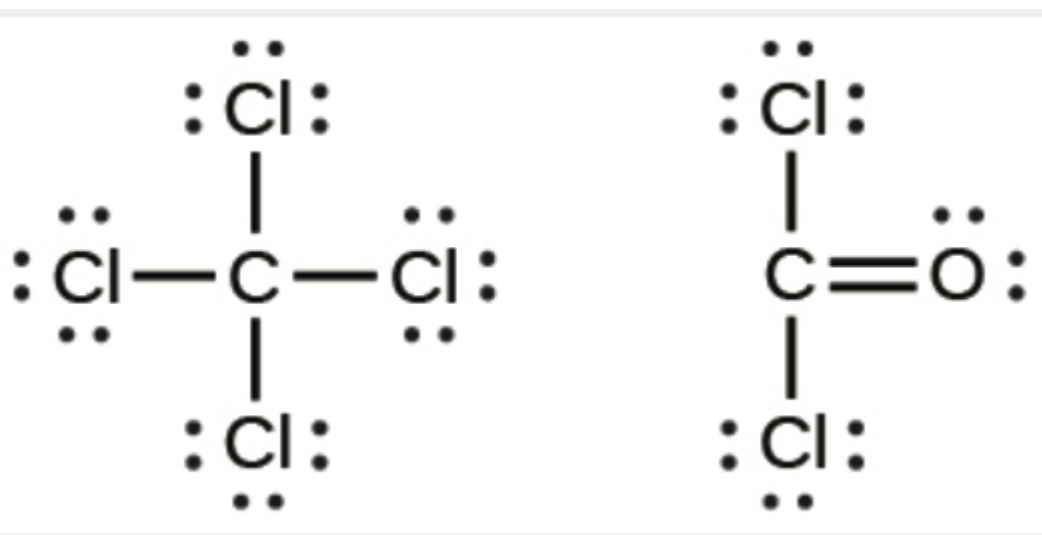


une configuration de couche de valence  $6s^2$ . Deux des électrons de valence de la molécule de HCl sont partagés, et les six autres sont situés sur l'atome de Cl sous forme de paires d'électrons célibataires.

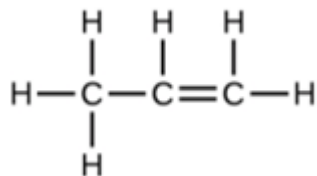
9.



10.



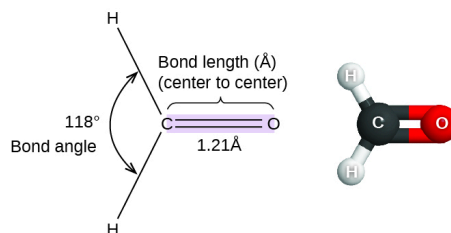
11.



## 9.5 - VESPR

### Angles et distances de liaison

Jusqu'à présent, nous avons utilisé des structures de Lewis bidimensionnelles pour représenter les molécules. Cependant, la structure moléculaire est en fait tridimensionnelle et il est important de pouvoir décrire les liaisons moléculaires en termes de distances, d'angles et de dispositions relatives dans l'espace (figure 9.5.1). L'**angle de liaison** est l'angle entre deux liaisons qui comprennent un atome commun, généralement mesuré en degrés. La **longueur d'une liaison** (ou **distance de liaison**) est la distance entre les noyaux de deux atomes liés, le long de la ligne droite reliant les noyaux. Les longueurs de liaison sont mesurées en Ångströms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) ou en picomètres ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ,  $100 \text{ pm} = 1 \text{ \AA}$ ).



**Figure 9.5.1.** Les longueurs (distances) et les angles des liaisons sont indiqués pour la molécule de formaldéhyde, H<sub>2</sub>CO.

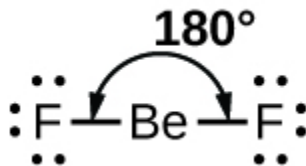
### Théorie VSEPR

La **théorie de la répulsion des paires d'électrons de la couche de valence (théorie VSEPR)** nous permet de prédire la structure moléculaire, y compris les angles de liaison approximatifs autour d'un atome central, d'une molécule à partir d'un examen du nombre de liaisons et de paires d'électrons célibataires dans sa structure de Lewis. Le modèle VSEPR suppose que les paires d'électrons dans la couche de valence d'un atome central adopteront un arrangement qui minimise les répulsions entre ces paires d'électrons en maximisant la distance qui les sépare. Les électrons de la couche de valence d'un atome central forment soit des paires d'électrons de liaison, situées principalement entre des atomes liés, soit des paires célibataires. La répulsion électrostatique de ces électrons est réduite lorsque les différentes régions de haute densité électronique prennent des positions aussi éloignées que possible les unes des autres.

La théorie VSEPR prédit la disposition des paires d'électrons autour de chaque atome central et, généralement, la disposition correcte des atomes dans une molécule. Il faut toutefois comprendre que la théorie ne prend en compte que les répulsions des paires d'électrons. D'autres interactions, telles que les répulsions nucléaires-nucléaires et les attractions nucléaires-électroniques, sont également impliquées dans l'arrangement final que les atomes adoptent dans une structure moléculaire particulière.


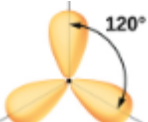
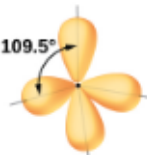




Dans un exemple simple de la théorie VSEPR, prédisons la structure d'une molécule de BeF<sub>2</sub> gazeux.

La structure de Lewis du  $\text{BeF}_2$  (Figure 9.5.2) ne montre que deux paires d'électrons autour de l'atome central de béryllium. Avec deux liaisons et aucune paire d'électrons célibataires sur l'atome central, les liaisons sont aussi éloignées que possible les unes des autres, et la répulsion électrostatique entre ces régions de haute densité électronique est réduite au minimum lorsqu'elles se trouvent sur les côtés opposés de l'atome central. L'angle de liaison est de  $180^\circ$  (Figure 9.5.2).



**Figure 9.5.2.** La molécule de  $\text{BeF}_2$  adopte une structure linéaire dans laquelle les deux liaisons sont aussi éloignées que possible, sur les côtés opposés de l'atome de Be.

La Figure 9.5.3 illustre cette géométrie et d'autres géométries de paires d'électrons qui minimisent les répulsions entre les régions de haute densité électronique (liaisons et/ou paires célibataires). Deux régions de densité électronique autour d'un atome central dans une molécule forment une géométrie **linéaire**; trois régions forment une géométrie **plane trigonale**; quatre régions forment une géométrie **tétraédrique**; cinq régions forment une géométrie **bipyramidale trigonale**; et six régions forment une géométrie **octaédrique**.

<b>Nombre de régions</b>	Deux régions de haute densité électronique (liaisons et/ou paires non partagées)	Trois régions de haute densité électronique (liaisons et/ou paires non partagées)	Quatre régions de haute densité électronique (liaisons et/ou paires non partagées)	Cinq régions de haute densité électronique (liaisons et/ou paires non partagées)
<b>Arrangement spatiale</b>				
<b>Notation ligne-tiret-coin</b>	$\text{H}-\text{Be}-\text{H}$			
<b>Géométrie des paires d'électrons</b>	Linéaire; Angle de $180^\circ$	Planaire trigonale; tous les angles $120^\circ$	Tétraédrique; tous les angles $109.5^\circ$	Bipyramidal trigonal; angles de $120^\circ$ . Un atome attaché perpendiculairement (dans le plan du triangle) dessus ou au-dessous du plan.

**Figure 9.5.3.** Les géométries de base des paires d'électrons prédites par la théorie VSEPR maximisent l'espace autour de toute région de densité électronique (liaisons ou paires célibataires).

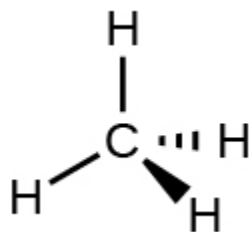
### Géométrie des paires d'électrons et structure moléculaire

Il est important de noter que la géométrie des paires d'électrons autour d'un atome central *n'est pas* la même chose que sa structure moléculaire. Les géométries des paires d'électrons présentées à la Figure 9.5.3 décrivent toutes les régions où se trouvent les électrons, les liaisons comme les paires célibataires. La structure moléculaire décrit l'emplacement des *atomes*, pas celui des électrons.

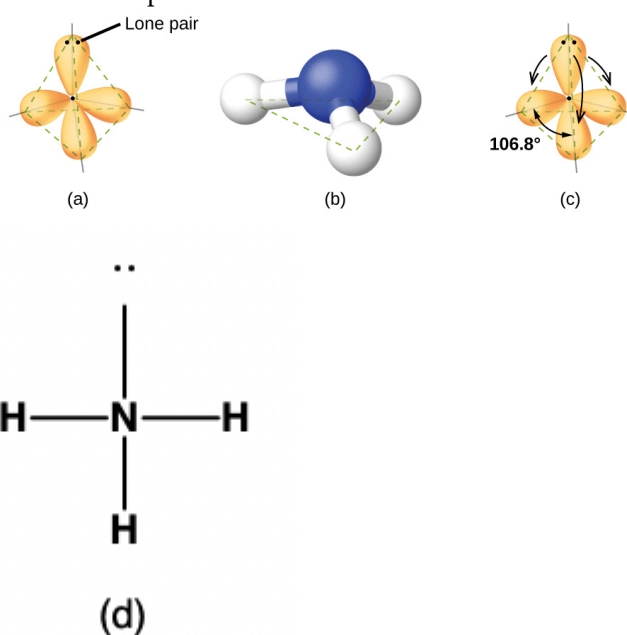
Nous faisons la différence entre ces deux situations en appelant la géométrie qui inclut *toutes* les paires d'électrons la **géométrie des paires d'électrons**. La structure qui inclut uniquement le placement des atomes dans la molécule est appelée **structure moléculaire**. Les géométries des paires d'électrons seront les mêmes que les structures moléculaires lorsqu'il n'y a pas de paires d'électrons célibataires autour de l'atome central, mais elles seront différentes lorsque des paires célibataires sont présentes sur l'atome central.

Par exemple, la molécule de méthane,  $\text{CH}_4$ , qui est le principal composant du gaz naturel, possède quatre paires d'électrons de liaison autour de l'atome de carbone central; la géométrie des paires d'électrons est tétraédrique, tout comme la structure moléculaire (Figure 9.5.4). D'autre part, la molécule d'ammoniac,  $\text{NH}_3$ ,

possède également quatre paires d'électrons associées à l'atome d'azote, et présente donc une géométrie de paires d'électrons tétraédrique. Cependant, l'une de ces régions est un doublet célibataire, qui n'est pas inclus dans la structure moléculaire, et ce doublet célibataire influence la forme de la molécule (Figure 9.5.5).



**Figure 9.5.4.** La structure moléculaire de la molécule de méthane,  $\text{CH}_4$ , est représentée avec une disposition tétraédrique des atomes d'hydrogène. Les structures VSEPR comme celle-ci sont souvent dessinées à l'aide de la notation en coin et en tiret, dans laquelle les lignes pleines représentent les liaisons dans le plan de la page, les coins pleins représentent les liaisons qui sortent du plan et les lignes en tiret représentent les liaisons qui descendent dans le plan.



**Figure 9.5.5.** (a) La géométrie des paires d'électrons de la molécule d'ammoniac est tétraédrique avec une paire célibataire et trois liaisons simples. (b) La structure moléculaire pyramidale trigonale est déterminée à partir de la géométrie du couple d'électrons. (c) Les angles de liaison actuels s'écartent légèrement des angles idéalisés parce que la paire célibataire occupe une plus grande région de l'espace que les liaisons simples, ce qui fait que l'angle HNH est légèrement inférieur à  $109,5^\circ$ . (d) Structure de Lewis de  $\text{NH}_3$ .

Comme le montre la Figure 9.5.5, de petites distorsions par rapport aux angles idéaux de la Figure 9.5.3 peuvent résulter de différences de répulsion entre diverses régions de la densité électronique. La théorie VSEPR prédit ces distorsions en établissant un ordre des répulsions et un ordre de la quantité d'espace occupé par les

différents types de paires d'électrons. L'ordre des répulsions des paires d'électrons, de la plus grande à la plus faible, est le suivant:
















paire célibataire – paire célibataire > paire célibataire – paire liante > paire liante – paire liante

Cet ordre de répulsion détermine la quantité d'espace occupée par les différentes régions d'électrons. Une paire d'électrons célibataires occupe une plus grande région d'espace que les électrons d'une triple liaison; à leur tour, les électrons d'une triple liaison occupent plus d'espace que ceux d'une double liaison, et ainsi de suite. L'ordre des tailles, de la plus grande à la plus petite, est le suivant:

paire célibataire > triple liaison > double liaison > liaison simple

Prenons l'exemple du formaldéhyde,  $\text{H}_2\text{CO}$ , qui est utilisé comme conservateur pour les spécimens biologiques et anatomiques (Figure 9.5.1). Cette molécule possède des régions à forte densité électronique constituées de deux liaisons simples et d'une liaison double. La géométrie de base est un plan trigonal avec des angles de liaison de  $120^\circ$ , mais nous constatons que la double liaison provoque des angles légèrement plus grands ( $121^\circ$ ), et que l'angle entre les liaisons simples est légèrement plus petit ( $118^\circ$ ).

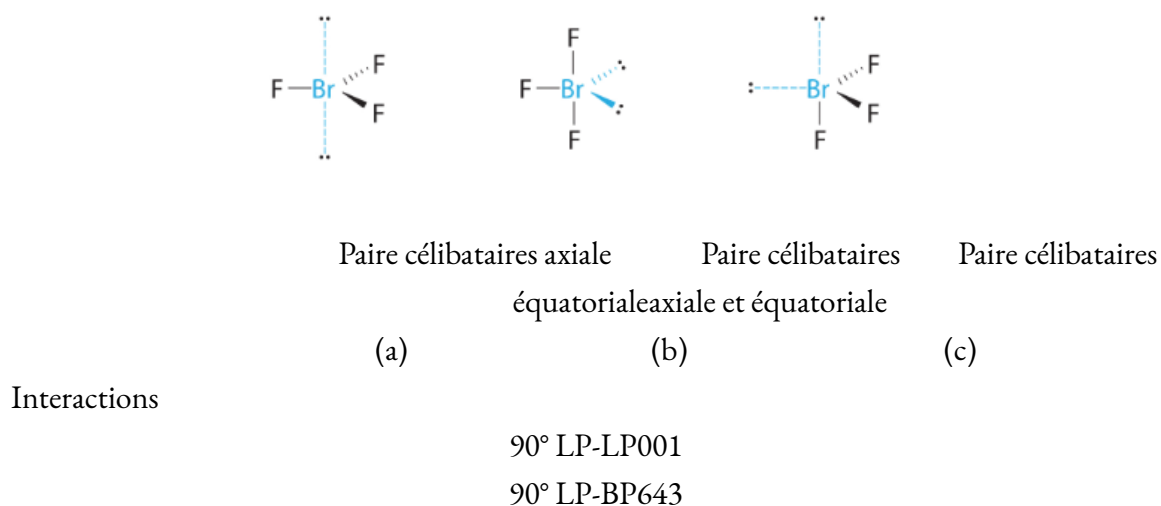
Dans la molécule d'ammoniac, les trois atomes d'hydrogène attachés à l'azote central ne sont pas disposés dans une structure moléculaire plane et trigonale, mais plutôt dans une pyramide trigonale tridimensionnelle (Figure 9.5.5) avec l'atome d'azote au sommet et les trois atomes d'hydrogène formant la base. Les angles de liaison idéaux dans une pyramide trigonale sont basés sur la géométrie des paires d'électrons tétraédriques. Là encore, il existe de légères déviations par rapport à l'idéal, car les paires solitaires occupent de plus grandes régions de l'espace que les électrons de liaison. Les angles de liaison H-N-H dans  $\text{NH}_3$  sont légèrement inférieurs à l'angle de  $109,5^\circ$  dans un tétraèdre régulier (Figure 9.5.3) parce que la répulsion entre paire célibataire et paire liante est plus grande que la répulsion entre paire liante et paire liante (Figure 9.5.5). La Figure 9.5.6 illustre les structures moléculaires idéales, qui sont prédites sur la base des géométries des paires d'électrons pour diverses combinaisons de paires célibataires et de paires liantes.

Number of electron pairs	Electron pair geometries: 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pair	3 lone pair	4 lone pair
2	 Linear				
3	 Trigonal planar	 Bent or angular			
4	 Tetrahedral	 Trigonal pyramid	 Bent or angular		
5	 Trigonal bipyramid	 Sawhorse or seesaw	 T-shape	 Linear	
6	 Octahedral	 Square pyramid	 Square planar	 T-shape	 Linear

**Figure 9.5.6.** Les structures moléculaires sont identiques aux géométries des paires d'électrons lorsqu'il n'y a pas de paires célibataires (première colonne). Pour un nombre particulier de paires d'électrons

(rangée), les structures moléculaires pour une ou plusieurs paires célibataires sont déterminées en fonction des modifications de la géométrie de la paire d'électrons correspondante.

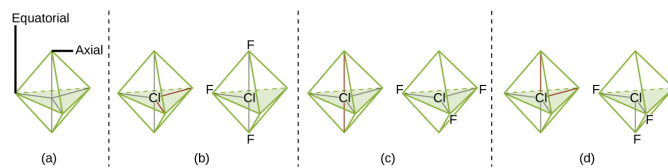
Selon la théorie VSEPR, les emplacements des atomes terminaux (Xs dans la Figure 9.5.6) sont équivalents dans les géométries linéaire, planaire trigonal et tétraédrique des paires d'électrons (les trois premières lignes du tableau). Il importe peu de savoir quel X est remplacé par un doublet célibataire car les molécules peuvent être tournées pour convertir les positions. En revanche, pour les géométries à paire d'électrons bipyramidales trigonales, il existe deux positions X distinctes, comme le montre la Figure 9.5.8: une **position axiale** (si nous tenons un modèle de bipyramide trigonale par les deux positions axiales, nous avons un axe autour duquel nous pouvons faire tourner le modèle) et une **position équatoriale** (trois positions forment un équateur autour du milieu de la molécule). Comme le montre la Figure 9.5.6, la position axiale est entourée d'angles de liaison de  $90^\circ$ , tandis que la position équatoriale dispose de plus d'espace en raison des angles de liaison de  $120^\circ$ .



**Figure 9.5.7** Démonstration des interactions entre paires célibataires axiales et équatoriales.

Dans une géométrie de paire d'électrons bipyramidale trigonale, les paires célibataires occupent toujours des positions équatoriales, car ces positions plus spacieuses peuvent plus facilement accueillir les paires célibataires plus grandes.

Théoriquement, nous pouvons imaginer trois arrangements possibles pour les trois liaisons et les deux paires célibataires de la molécule de  $\text{ClF}_3$  (Figure 9.5.8). La structure stable est celle qui place les paires célibataires en position équatoriale, ce qui donne une structure moléculaire en forme de T.



**Figure 9.5.8.** (a) Dans une bipyramide trigonale, les deux positions axiales sont situées directement en face l'une de l'autre, tandis que les trois positions équatoriales sont situées dans une disposition triangulaire. (b-d).

Les deux paires célibataires (lignes rouges) dans  $\text{ClF}_3$  ont plusieurs dispositions possibles, mais la structure moléculaire en forme de T (b) est celle réellement observée, ce qui correspond au fait que les plus grandes paires célibataires occupent toutes deux des positions équatoriales.

Lorsqu'un atome central possède deux paires d'électrons célibataires et quatre régions de liaison, nous avons une géométrie de paires d'électrons octaédrique. Les deux paires célibataires se trouvent sur les côtés opposés de l'octaèdre (distants de  $180^\circ$ ), ce qui donne une structure moléculaire plane carrée qui minimise les répulsions paires célibataire – paire célibataire (Figure 9.5.6).

### Prévision de la géométrie des paires d'électrons et de la structure moléculaire

La procédure suivante utilise la théorie VSEPR pour déterminer les géométries des paires d'électrons et les structures moléculaires:

Dessinez la structure de Lewis de la molécule ou de l'ion polyatomique.

Comptez le nombre de régions de densité électronique (paires célibataires et liaisons) autour de l'atome central. Une liaison simple, double ou triple compte pour une région de densité électronique.

Identifiez la géométrie de la paire d'électrons en fonction du nombre de régions de densité électronique: linéaire, planaire trigonale, tétraédrique, bipyramidale trigonale ou octaédrique (Figure 9.5.6, première colonne).

Utilisez le nombre de paires célibataires pour déterminer la structure moléculaire (Figure 9.5.6). Si plusieurs dispositions de paires célibataires et de liaisons chimiques sont possibles, choisissez celle qui minimisera les répulsions, en vous rappelant que les paires célibataires occupent plus d'espace que les liaisons multiples, qui occupent plus d'espace que les liaisons simples. Dans un arrangement bipyramidal trigonal, la répulsion est minimisée lorsque chaque paire célibataire est en position équatoriale. Dans un arrangement octaédrique avec deux paires célibataires, la répulsion est minimisée lorsque les paires célibataires se trouvent sur les côtés opposés de l'atome central.

Les exemples suivants illustrent l'utilisation de la théorie VSEPR pour prédire la structure moléculaire de molécules ou d'ions qui ne possèdent pas de paires d'électrons célibataires. Dans ce cas, la structure moléculaire est identique à la géométrie des paires d'électrons.

#### Exemple 9.5.1 – Prévision de la géométrie des paires d'électrons et de la structure moléculaire: $\text{CO}_2$ et $\text{BCl}_3$

Prédisez la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire pour chacun des éléments suivants:

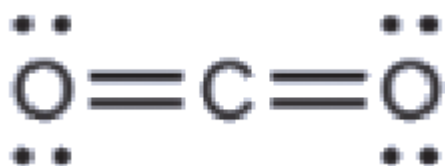
(a) le dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$ , une molécule produite par la combustion de combustibles fossiles

(b) le trichlorure de bore,  $\text{BCl}_3$ , un produit chimique industriel important

#### Solution

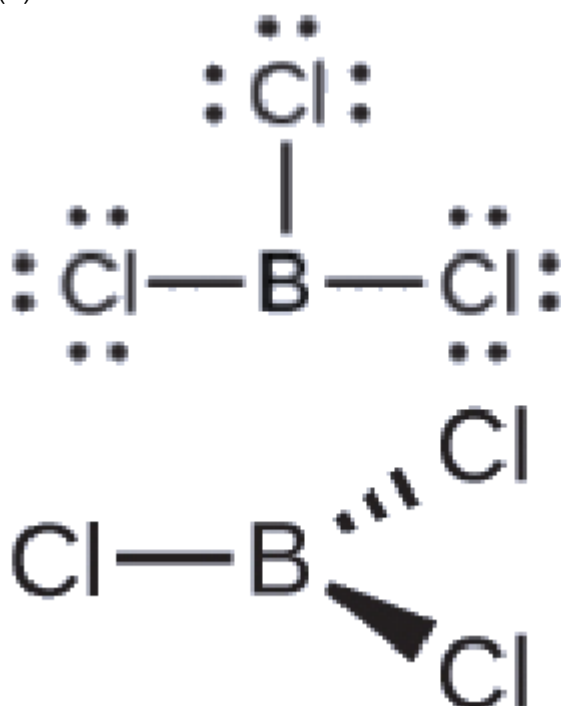
(a) Nous dessinons la structure de Lewis du  $\text{CO}_2$  comme suit:





Cela nous montre deux régions de haute densité électronique autour de l'atome de carbone – chaque double liaison compte pour une région, et il n'y a pas de paires célibataires sur l'atome de carbone. En utilisant la théorie VSEPR, nous prédisons que les deux régions de densité électronique se placent sur les côtés opposés de l'atome central avec un angle de liaison de  $180^\circ$ . La géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire sont identiques, et les molécules de  $\text{CO}_2$  sont linéaires.

(b) Nous dessinons la structure de Lewis de  $\text{BCl}_3$  comme:



Nous voyons donc que  $\text{BCl}_3$  contient trois liaisons et qu'il n'y a pas de paires d'électrons célibataires sur le bore. La disposition de trois régions de haute densité électronique donne une géométrie de paire d'électrons planaire trigonale. Les liaisons B-Cl se trouvent dans un plan avec des angles de  $120^\circ$  entre elles. Le  $\text{BCl}_3$  présente également une structure moléculaire plane trigonale.

La géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire du  $\text{BCl}_3$  sont toutes deux trigones planes. Notez que la géométrie VSEPR indique les angles de liaison corrects ( $120^\circ$ ), contrairement à la structure de Lewis présentée ci-dessus.

**Vérifiez votre apprentissage 9.5.1 – Prédiction de la géométrie des paires d'électrons et de la structure moléculaire:  $\text{CO}_2$  et  $\text{BCl}_3$**

Le carbonate,  $\text{CO}_3^{2-}$ , est un ion polyatomique commun que l'on trouve dans divers

matériaux, de la coquille d'œuf aux antiacides. Quelle est la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire de cet ion polyatomique?

### Réponse

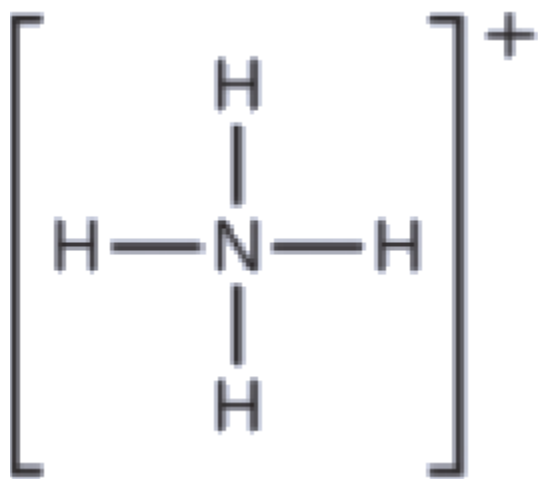
La géométrie de la paire d'électrons est trigonale planaire et la structure moléculaire est trigonale planaire. En raison de la résonance, les trois liaisons C-O sont identiques. Qu'elles soient simples, doubles ou une moyenne des deux, chaque liaison compte pour une région de densité électronique.

### Exemple 9.5.2 – Prédiction de la géométrie des paires d'électrons et de la structure moléculaire: Ammonium

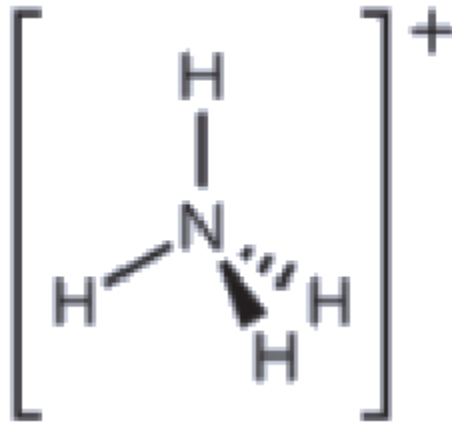
Deux des 50 principaux produits chimiques fabriqués aux États-Unis, le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium, tous deux utilisés comme engrais, contiennent l'ion ammonium. Prédisez la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire du cation  $\text{NH}_4^+$ .

### Solution

Nous dessinons la structure de Lewis de  $\text{NH}_4^+$  comme:



Nous pouvons voir que  $\text{NH}_4^+$  contient quatre liaisons entre l'atome d'azote et les atomes d'hydrogène et aucune paire célibataire. Nous nous attendons à ce que les quatre régions à forte densité électronique soient disposées de façon à pointer vers les coins d'un tétraèdre avec l'atome d'azote central au milieu (Figure 9.5.6). Par conséquent, la géométrie des paires d'électrons de  $\text{NH}_4^+$  est tétraédrique, et la structure moléculaire est également tétraédrique: (Figure 9.5.9).



**Figure 9.5.9.** L'ion ammonium présente une géométrie tétraédrique des paires d'électrons ainsi qu'une structure moléculaire tétraédrique.

**Vérifiez votre apprentissage 9.5.2 – Prédiction de la géométrie des paires d'électrons et de la structure moléculaire: CO<sub>2</sub> et BCl<sub>3</sub>**

Identifiez une molécule ayant une structure moléculaire bipyramidale trigonale.

**Réponse**

Toute molécule comportant cinq paires d'électrons autour des atomes centraux, sans paires célibataires, sera trigonal bipyramidal. Le PF<sub>5</sub> est un exemple courant.

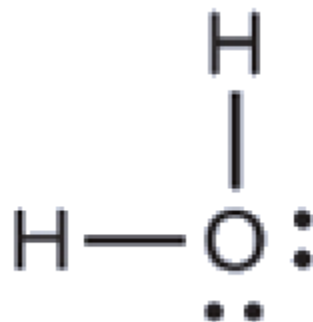
Les quelques exemples suivants illustrent l'effet des paires d'électrons célibataires sur la structure moléculaire.

**Exemple 9.5.3 – Prédiction de la géométrie des paires d'électrons et de la structure moléculaire: Paires célibataires sur l'atome central**

Prédire la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire d'une molécule d'eau.

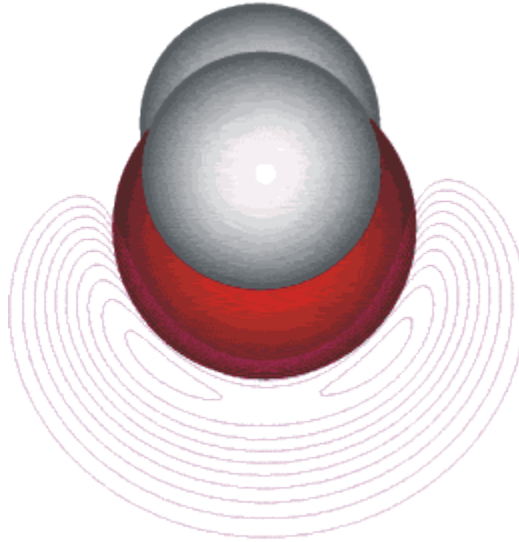
**Solution**

La structure de Lewis de H<sub>2</sub>O indique qu'il existe quatre régions de haute densité électronique autour de l'atome d'oxygène: deux paires célibataires et deux liaisons chimiques:



Nous prévoyons que ces quatre régions sont disposées de façon tétraédrique (Figure 9.5.10), comme l'indique la Figure 9.5.6. Ainsi, la géométrie des paires d'électrons est tétraédrique et la

structure moléculaire est coudée avec un angle légèrement inférieur à  $109,5^\circ$ . En fait, l'angle de liaison est de  $104,5^\circ$ .



**Figure 9.5.10.** (a)  $\text{H}_2\text{O}$  possède quatre régions de densité électronique autour de l'atome central (deux atomes et deux paires d'électrons), il présente donc une géométrie tétraédrique à paires d'électrons. Deux des régions électroniques sont des paires célibataires, la structure moléculaire est donc coudée.

**Vérifiez votre apprentissage 9.5.3 – Prédiction de la géométrie des paires d'électrons et de la structure moléculaire: Paires célibataires sur l'atome central**

L'ion hydronium,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , se forme lorsque des acides sont dissous dans l'eau. Prédisez la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire de ce cation.

**Réponse**

géométrie de la paire d'électrons: tétraédrique; structure moléculaire: pyramide trigonale

**Exemple 9.5.4 – Prédire la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire:  $\text{SF}_4$**

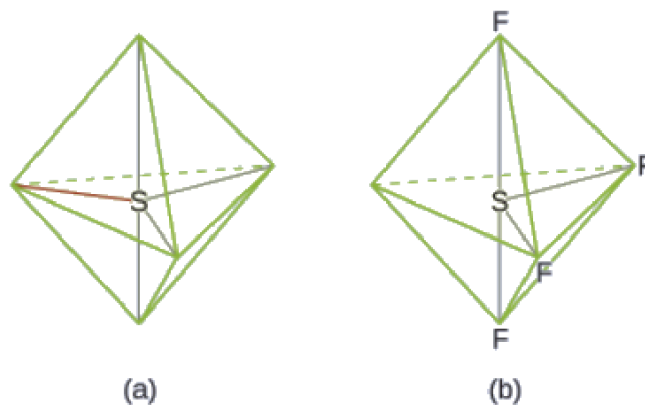
Le tétrafluorure de soufre,  $\text{SF}_4$ , est extrêmement précieux pour la préparation de composés contenant du fluor utilisé comme herbicides (c'est-à-dire que le  $\text{SF}_4$  est utilisé comme agent de fluoration). Prédisez la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire d'une molécule de  $\text{SF}_4$ .

**Solution**

La structure de Lewis du  $\text{SF}_4$  indique cinq régions de densité électronique autour de l'atome de soufre: une paire célibataire et quatre paires liantes:



Nous nous attendons à ce que ces cinq régions adoptent une géométrie électron-paire bipyramidale trigonale. Pour minimiser les répulsions des paires célibataires, ces dernières occupent l'une des positions équatoriales. La structure moléculaire (Figure 9.5.11) est celle d'une bascule (Figure 9.5.6).



**Figure 9.5.11.** (a) Le  $\text{SF}_4$  présente un arrangement bipyramidal trigonal des cinq régions de densité électronique. (b) L'une des régions est une paire célibataire, ce qui donne une structure moléculaire en forme de bascule.

**Vérifiez votre apprentissage 9.5.4 – Prédire la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire:  $\text{SF}_4$**

Prédire la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire des molécules de  $\text{XeF}_2$ .

**Réponse**

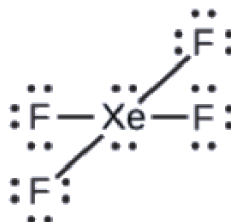
La géométrie des paires d'électrons est trigonal bipyramidal. La structure moléculaire est linéaire.

### Exemple 9.5.5 – Prédiction de la géométrie des paires d'électrons et de la structure moléculaire : $\text{XeF}_4$

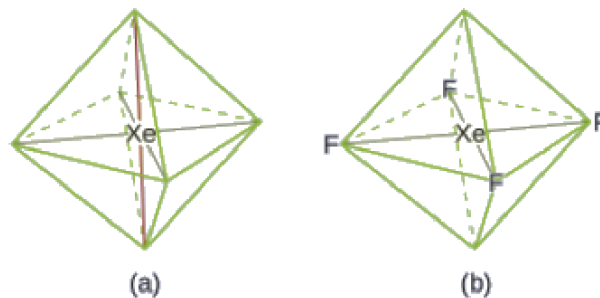
De tous les gaz nobles, le xénon est le plus réactif, réagissant fréquemment avec des éléments tels que l'oxygène et le fluor. Prédisez la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire de la molécule  $\text{XeF}_4$ .

#### Solution

La structure de Lewis du  $\text{XeF}_4$  indique six régions de haute densité électronique autour de l'atome de xénon: deux paires célibataires et quatre liaisons:



Ces six régions adoptent un arrangement octaédrique (Figure 9.5.6), qui est la géométrie des paires d'électrons. Pour minimiser les répulsions, les paires célibataires doivent se trouver sur les côtés opposés de l'atome central (Figure 9.5.12). Les cinq atomes sont tous dans le même plan et ont une structure moléculaire plane carrée.



**Figure 9.5.12.** (a)  $\text{XeF}_4$  adopte un arrangement octaédrique avec deux paires célibataires (lignes rouges) et quatre liaisons dans la géométrie des paires d'électrons. (b) La structure moléculaire est plane et carrée avec les paires célibataires directement en face les unes des autres.

### Vérifiez votre apprentissage 9.5.5 – Prédiction de la géométrie des paires d'électrons et de la structure moléculaire : $\text{XeF}_4$

Dans une certaine molécule, l'atome central possède trois paires célibataires et deux liaisons. Quelle sera la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire?

#### Réponse

géométrie des paires d'électrons: bipyramidal trigonal; structure moléculaire: linéaire

### Exemple 9.5.6 – Prédire la structure moléculaire – Résumé VSEPR

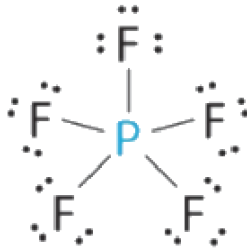
En utilisant le modèle VSEPR, prédisez la géométrie moléculaire de chaque molécule ou ion.

(a)  $\text{PF}_5$  (pentafluorure de phosphore, un catalyseur utilisé dans certaines réactions organiques)

(b)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ion hydronium)

**Solution**

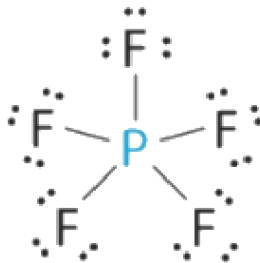
(a) L'atome central, P, a cinq électrons de valence et chaque fluor a sept électrons de valence, de sorte que la structure de Lewis de  $\text{PF}_5$  est la suivante



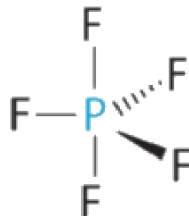
Il y a cinq groupes de liaison sur le phosphore. La structure qui minimise les répulsions est une bipyramide trigonale.

Tous les groupes d'électrons sont des paires liantes, donc  $\text{PF}_5$  est désigné comme  $\text{AX}_5$ . Remarquez que cela donne un total de cinq paires d'électrons. En l'absence de répulsion des paires célibataires, nous ne nous attendons pas à ce que les angles de liaison s'écartent de l'idéal.

La molécule de  $\text{PF}_5$  possède cinq noyaux et aucune paire d'électrons célibataires, de sorte que sa géométrie moléculaire est bipyramidale trigonale.

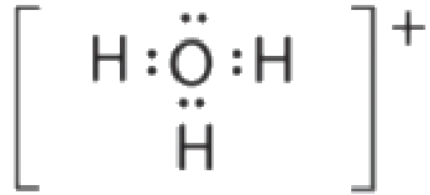


(b) L'atome central, O, a six électrons de valence, et chaque atome H contribue un électron de valence. En soustrayant un électron pour la charge positive, on obtient un total de huit électrons de valence, de sorte que la structure électronique de Lewis est la suivante



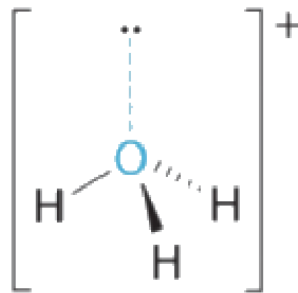
Il y a quatre groupes d'électrons autour de l'oxygène, trois paires liantes et une paire célibataire.

Comme pour  $\text{NH}_3$ , les répulsions sont minimisées en dirigeant chaque atome d'hydrogène et la paire célibataire vers les coins d'un tétraèdre.



Avec trois paires liantes et une paire célibataire, nous nous attendons à ce que les interactions entre les paires d'électrons célibataires (non-liants) et liantes fassent que les angles des paires liantes s'écartent considérablement des angles d'un tétraèdre parfait.

Il y a trois noyaux et une paire célibataire, la géométrie moléculaire est donc une *pyramide trigonale*, en fait un tétraèdre auquel il manque un sommet. Cependant, les angles liantes H-O-H sont inférieurs à l'angle idéal de  $109,5^\circ$  en raison des répulsions entre les paires d'électrons célibataires (non-liants) et liantes:



### Vérifiez votre apprentissage 9.5.6 – Prédire la structure moléculaire – Résumé VSEPR

En utilisant le modèle VSEPR, prédisez la géométrie moléculaire de chaque molécule ou ion.

- (a)  $\text{XeO}_3$
- (b)  $\text{PF}_6^-$
- (c)  $\text{NO}_2^+$

#### Réponse

- (a) pyramidal trigonal; (b) octaédrique; (c) linéaire

### Structure moléculaire pour les molécules multicentriques

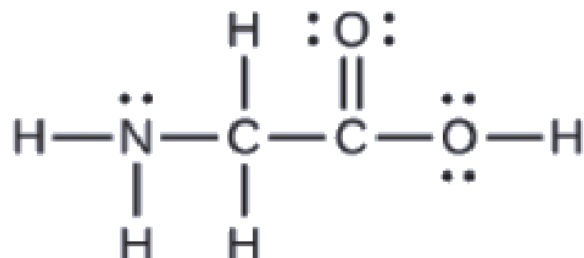
Lorsqu'une molécule ou un ion polyatomique ne possède qu'un seul atome central, la structure moléculaire décrit complètement la forme de la molécule. Les molécules plus grandes n'ont pas d'atome central unique, mais sont reliées par une chaîne d'atomes intérieurs qui possèdent chacun une géométrie "locale". La façon dont ces structures locales sont orientées les unes par rapport aux autres influence également la forme



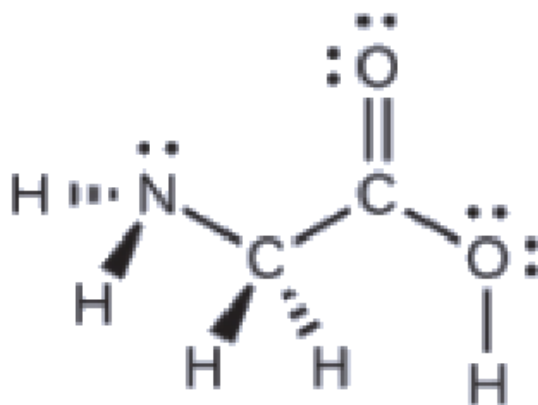
de la molécule, mais ces considérations dépassent largement le cadre de cette introduction. Pour notre propos, nous nous concentrerons uniquement sur la détermination des structures locales.

### Exemple 9.5.7 – Prédire la structure dans les molécules multicentriques

La structure de Lewis de l'acide aminé le plus simple, la glycine,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , est présentée ici. Prédisez la géométrie locale de l'atome d'azote, des deux atomes de carbone et de l'atome d'oxygène avec un atome d'hydrogène attaché:



### Solution



Considérez chaque atome central indépendamment. Les géométries des paires d'électrons:

azote—quatre régions de densité électronique; tétraédrique

carbone ( $\text{CH}_2$ )—quatre régions de densité électronique; tétraédrique

carbone ( $\text{CO}_2$ )—trois régions de densité électronique; plan trigonal

oxygène ( $\text{OH}$ )—quatre régions de densité électronique; tétraédrique

Les structures locales:

azote—trois liaisons, une paire célibataire; pyramide trigonale

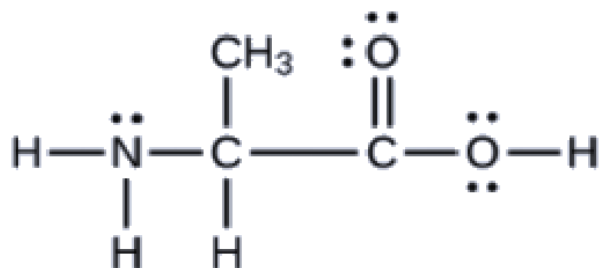
carbone ( $\text{CH}_2$ )—quatre liaisons, pas de paires célibataires; tétraédrique

carbone ( $\text{CO}_2$ )—trois liaisons (la double liaison compte pour une liaison), pas de paires célibataires; plan trigonal.

oxygène ( $\text{OH}$ )—deux liaisons, deux paires célibataires; coudé ( $109^\circ$ )

### Vérifiez votre apprentissage 9.5.7 – Prédire la structure dans les molécules multicentriques

Un autre acide aminé est l'alanine, qui a la structure de Lewis présentée ici. Prédisez la géométrie des paires d'électrons et la structure locale de l'atome d'azote, des trois atomes de carbone et de l'atome d'oxygène avec l'hydrogène attaché:



### Réponse

géométries des paires d'électrons: azote-tétraédrique; carbone (CH)-tétraédrique; carbone (CH<sub>3</sub>)-tétraédrique; carbone (CO<sub>2</sub>)-planaire trigonale; oxygène (OH)-tétraédrique; structures locales: azote-pyramidal trigonale; carbone (CH)-tétraédrique; carbone (CH<sub>3</sub>)-tétraédrique; carbone (CO<sub>2</sub>)-planaire trigonale; oxygène (OH)-coudé (109°)

#### VSEPR – Activité interactive

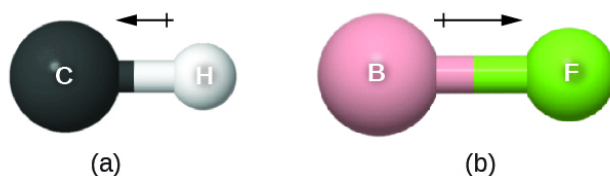
Ce simulateur de forme moléculaire de PhET vous permet de construire diverses molécules et de vous entraîner à nommer leurs géométries de paires d'électrons et leurs structures moléculaires.

### Polarité moléculaire et moment dipolaire

Comme nous l'avons vu précédemment, les liaisons covalentes polaires relient deux atomes ayant des électronégativités différentes, laissant un atome avec une charge positive partielle ( $\delta^+$ ) et l'autre atome avec une charge négative partielle ( $\delta^-$ ), car les électrons sont tirés vers l'atome le plus électronégatif. Cette séparation des charges donne lieu à un **moment dipolaire de liaison**. La magnitude d'un moment dipolaire de liaison est représentée par la lettre grecque mu ( $\mu$ ) et est donnée par la formule suivante, où  $Q$  est la magnitude des charges partielles (déterminée par la différence d'électronégativité) et  $r$  est la distance entre les charges:

$$\mu = Qr$$

Ce moment de liaison peut être représenté comme un **vecteur**, une quantité ayant à la fois une direction et une magnitude (Figure 9.5.13). Les vecteurs dipolaires sont représentés par des flèches pointant le long de la liaison, de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif. Un petit signe plus est dessiné sur l'extrémité la moins électronégative pour indiquer l'extrémité partiellement positive de la liaison. La longueur de la flèche est proportionnelle à l'ampleur de la différence d'électronégativité entre les deux atomes.



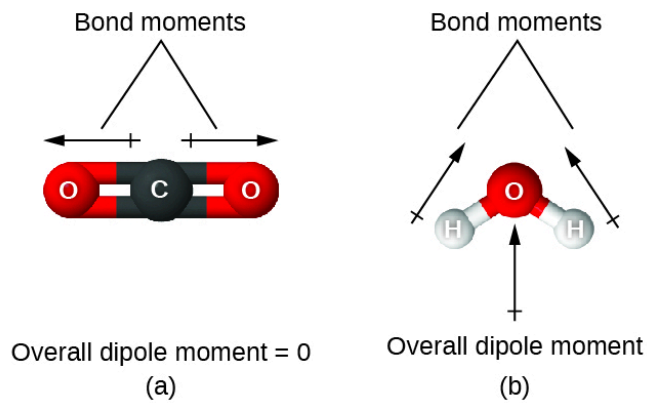
**Figure 9.5.13.** (a) Il existe une petite différence d'électronégativité entre C et H, représentée par un vecteur court. (b) La différence d'électronégativité entre B et F est beaucoup plus importante, le vecteur représentant le moment de la liaison est donc beaucoup plus long.

Une molécule entière peut également présenter une séparation de charge, en fonction de sa structure moléculaire et de la polarité de chacune de ses liaisons. Si une telle séparation de charge existe, la molécule est dite **polaire** (ou **dipôle**); sinon, la molécule est dite non-polaire. Le **moment dipolaire** mesure l'étendue de la séparation nette des charges dans la molécule dans son ensemble. On détermine le moment dipolaire en additionnant les moments de liaison dans l'espace tridimensionnel, en tenant compte de la structure moléculaire.

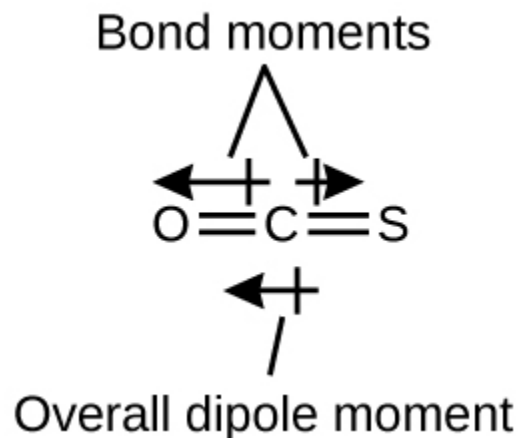
Pour les molécules diatomiques, il n'y a qu'une seule liaison, de sorte que le moment dipolaire de la liaison détermine la polarité moléculaire. Les molécules diatomiques homonucléaires telles que  $\text{Br}_2$  et  $\text{N}_2$  n'ont aucune différence d'électronégativité, leur moment dipolaire est donc nul. Pour les molécules hétéronucléaires telles que  $\text{CO}$ , il existe un petit moment dipolaire. Pour  $\text{HF}$ , le moment dipolaire est plus important car la différence d'électronégativité est plus grande.

Lorsqu'une molécule contient plus d'une liaison, la géométrie doit être prise en compte. Si les liaisons d'une molécule sont disposées de telle sorte que leurs moments de liaison s'annulent (la somme des vecteurs est égale à zéro), alors la molécule est non-polaire. C'est le cas du  $\text{CO}_2$  (Figure 9.5.14). Chacune des liaisons est polaire, mais la molécule dans son ensemble est non-polaire. À partir de la structure de Lewis, et en utilisant la théorie VSEPR, nous déterminons que la molécule de  $\text{CO}_2$  est linéaire avec des liaisons  $\text{C}=\text{O}$  polaires sur les côtés opposés de l'atome de carbone. Les moments de liaison s'annulent car ils sont orientés dans des directions opposées. Dans le cas de la molécule d'eau (Figure 9.5.14), la structure de Lewis montre à nouveau qu'il existe deux liaisons avec un atome central, et la différence d'électronégativité montre à nouveau que chacune de ces liaisons a un moment de liaison non nul. Dans ce cas, cependant, la structure moléculaire est courbée à cause des paires célibataires sur O, et les deux moments de liaison ne s'annulent pas. Par conséquent, l'eau a un moment dipolaire net et est une molécule polaire (dipôle).

**Figure 9.5.14.** Le moment dipolaire global d'une molécule dépend des moments dipolaires des liaisons individuelles et de la façon dont elles sont disposées. (a) Chaque liaison  $\text{CO}$  possède un moment dipolaire de liaison, mais ils sont orientés dans des directions opposées, de sorte que la molécule nette de  $\text{CO}_2$  est non-polaire. (b) En revanche, l'eau est polaire car les moments des liaisons  $\text{OH}$  ne s'annulent pas.

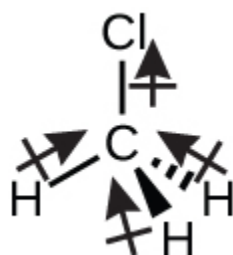


La molécule OCS a une structure similaire à celle du  $\text{CO}_2$ , mais un atome de soufre a remplacé l'un des atomes d'oxygène. Pour déterminer si cette molécule est polaire, nous dessinons la structure moléculaire. La théorie VSEPR prédit une molécule linéaire:

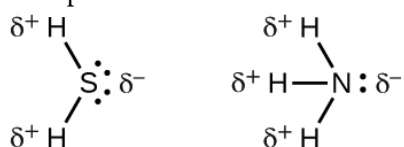


La liaison C-O est considérablement polaire. Bien que C et S aient des valeurs d'électronégativité très similaires, S est légèrement plus électronégatif que C, et donc la liaison C-S est juste légèrement polaire. L'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, l'extrémité oxygène de la molécule est l'extrémité négative.

Le chlorométhane,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , est un autre exemple de molécule polaire. Bien que les liaisons polaires C-Cl et C-H soient disposées selon une géométrie tétraédrique, les liaisons C-Cl ont un moment de liaison plus important que la liaison C-H, et les moments de liaison ne s'annulent pas complètement. Tous les dipôles ont une composante ascendante dans l'orientation indiquée, car le carbone est plus électronégatif que l'hydrogène et moins électronégatif que le chlore:



Lorsque nous examinons les molécules hautement symétriques  $\text{BF}_3$  (plan trigonale),  $\text{CH}_4$  (tétraédrique),  $\text{PF}_5$  (bipyramidal trigonale) et  $\text{SF}_6$  (octaédrique), dans lesquelles toutes les liaisons polaires sont identiques, ces molécules sont non-polaires. Les liaisons de ces molécules sont disposées de telle sorte que leurs dipôles s'annulent. Cependant, le fait qu'une molécule contienne des liaisons identiques ne signifie pas que les dipôles s'annuleront toujours. De nombreuses molécules qui ont des liaisons identiques et des paires célibataires sur les atomes centraux ont des dipôles de liaison qui ne s'annulent pas. C'est le cas par exemple de  $\text{H}_2\text{S}$  et de  $\text{NH}_3$ . Dans ces molécules, un atome d'hydrogène se trouve à l'extrémité positive et un atome d'azote ou de soufre à l'extrémité négative des liaisons polaires:



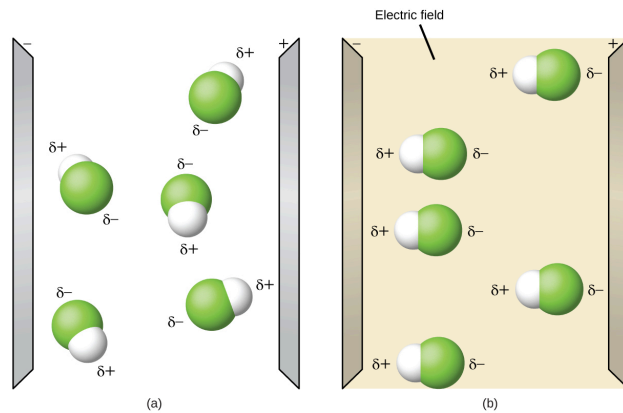
En résumé, pour être polaire, une molécule doit:

Contiennent au moins une liaison covalente polaire.

Avoir une structure moléculaire telle que la somme des vecteurs du moment dipolaire de chaque liaison ne s'annule pas.

### Propriétés des molécules polaires

Les molécules polaires ont tendance à s'aligner lorsqu'elles sont placées dans un champ électrique, l'extrémité positive de la molécule étant orientée vers la plaque négative et l'extrémité négative vers la plaque positive (Figure 9.5.15). Nous pouvons utiliser un objet chargé électriquement pour attirer les molécules polaires, mais les molécules non-polaires ne sont pas attirées. De même, les solvants polaires sont plus efficaces pour dissoudre les substances polaires, et les solvants non-polaires sont plus efficaces pour dissoudre les substances non-polaires.



**Figure 9.5.15.** (a) Les molécules sont toujours distribuées au hasard à l'état liquide en l'absence de champ électrique. (b) Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les molécules polaires comme HF s'alignent sur les dipôles dans la direction du champ.

### Polarité moléculaire – Activité interactive

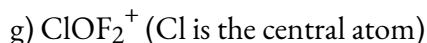
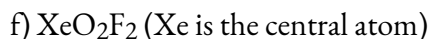
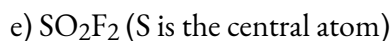
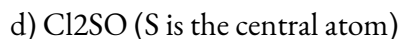
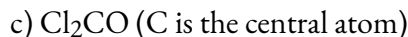
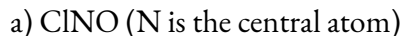
Cette simulation de polarité de molécules de PhET offre de nombreuses possibilités d'explorer les moments dipolaires des liaisons et des molécules.

### ★ Questions

1. Expliquez pourquoi la molécule de HOH est coudée, alors que la molécule de HBeH est linéaire.
2. Expliquez la différence entre la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire.
3. Expliquez comment une molécule qui contient des liaisons polaires peut être non-polaire.
4. Prédisez la géométrie de la paire d'électrons et la structure moléculaire de chacune des molécules ou ions suivants:
  - a)  $\text{SF}_6$
  - b)  $\text{PCl}_5$
  - c)  $\text{BeH}_2$
  - d)  $\text{CH}_3^+$
5. Quelle est la géométrie des paires d'électrons et la structure moléculaire de chacune des molécules ou ions suivants?
  - a)  $\text{ClF}_5$
  - b)  $\text{ClO}_2^-$
  - c)  $\text{TeCl}_4^{2-}$
  - d)  $\text{PCl}_3$
  - e)  $\text{SeF}_4$



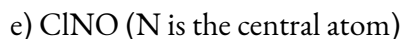
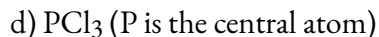
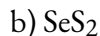
6. Identifiez la géométrie de la paire d'électrons et la structure moléculaire de chacune des molécules suivantes:



7. Parmi les molécules et les ions suivants, lesquels contiennent des liaisons polaires? Lesquels de ces molécules et ions ont des moments dipolaires?



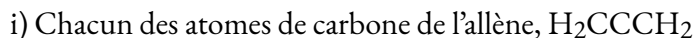
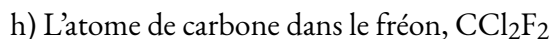
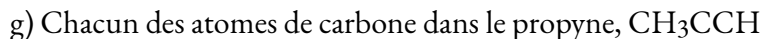
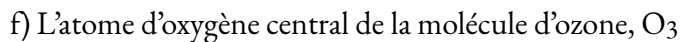
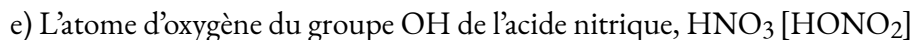
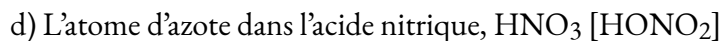
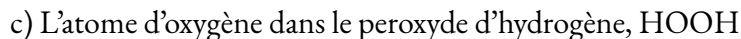
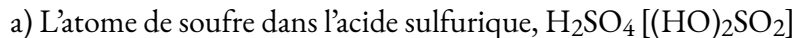
8. Lesquelles des molécules suivantes ont des moments dipolaires?



9. La molécule  $\text{XF}_3$  a un moment dipolaire. X est-il du bore ou du phosphore?

10. La molécule  $\text{Cl}_2\text{BBCl}_2$  est-elle polaire ou non-polaire?

11. Décrivez la structure moléculaire autour de l'atome ou des atomes indiqués:



### ★★ Questions

12. Une molécule de formule  $AB_2$ , dans laquelle A et B représentent des atomes différents, pourrait avoir l'une de ces trois formes différentes. Dessinez et nommez les trois formes différentes que cette molécule pourrait avoir. Donnez un exemple de molécule ou d'ion pour chaque forme.

### Réponses

1. L'emplacement des deux séries d'électrons non-liés dans l'eau oblige les liaisons à prendre une disposition tétraédrique, et la molécule HOH qui en résulte est coudée. La molécule HBeH (dans laquelle Be ne dispose que de deux électrons pour se lier aux deux électrons des hydrogènes) doit avoir les paires d'électrons aussi éloignées que possible les unes des autres et est donc linéaire.

2. Un espace doit être prévu pour chaque paire d'électrons, qu'ils soient dans une liaison ou qu'ils soient présents sous forme de paires célibataires. La géométrie des paires d'électrons prend en compte le placement de tous les électrons. La structure moléculaire ne prend en compte que la géométrie des paires de liaisons.

3. Tant que les liaisons polaires sont compensées (par exemple, deux atomes identiques se trouvent directement en face de l'atome central), la molécule peut être non-polaire.

4.

- a) La géométrie des électrons et la structure moléculaire sont toutes deux octaédriques.
- b) La géométrie des électrons et la structure moléculaire sont toutes deux des bipyramides trigonales.
- c) La géométrie des électrons et la structure moléculaire sont toutes deux linéaires.
- d) La géométrie des électrons et la structure moléculaire sont toutes deux planes et trigonales.

5.

- a) géométrie des paires d'électrons: octaédrique, structure moléculaire: pyramidale carrée;
- b) géométrie des paires d'électrons: tétraédrique, structure moléculaire: coudée;
- c) géométrie des paires d'électrons: octaédrique, structure moléculaire: plane carrée;
- d) géométrie des paires d'électrons: tétraédrique, structure moléculaire: pyramide trigonale;
- e) géométrie des paires d'électrons: bipyramide trigonal, structure moléculaire: bascule;
- f) géométrie des paires d'électrons: tétraédrique, structure moléculaire: coudée ( $109^\circ$ )

6.

- a) géométrie des paires d'électrons: plan trigonal, structure moléculaire: coudée ( $120^\circ$ );
- b) géométrie des paires d'électrons: linéaire, structure moléculaire: linéaire;
- c) géométrie des paires d'électrons: planaire trigonale, structure moléculaire: planaire trigonale;
- d) géométrie des paires d'électrons: tétraédrique, structure moléculaire: pyramide trigonale;
- e) géométrie des paires d'électrons: tétraédrique, structure moléculaire: tétraédrique;
- f) géométrie des paires d'électrons: bipyramide trigonale, structure moléculaire: bascule;
- g) géométrie des paires d'électrons: tétraédrique, structure moléculaire: pyramide trigonale



7. Toutes ces molécules et tous ces ions contiennent des liaisons polaires. Seuls  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SeF}_4$  et  $\text{PH}_2^-$  ont des moments dipolaires.

8.  $\text{SeS}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{PCl}_3$  et  $\text{ClNO}$  ont tous des moments dipolaires.

9. P

10. Non-polaire

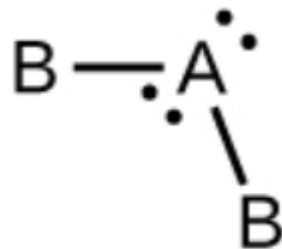
11. (a) tétraédrique; (b) pyramidal trigonale; (c) coudé ( $109^\circ$ ); (d) plan trigonale; (e) coudé ( $109^\circ$ ); (f) coudé ( $109^\circ$ ); (g)  $\text{CH}_3\text{CCH}$  tétraédrique,  $\text{CH}_3\text{CCH}$  linéaire; (h) tétraédrique; (i)  $\text{H}_2\text{CCCH}_2$  linéaire;  $\text{H}_2\text{CCCH}_2$  plan trigonale

12.

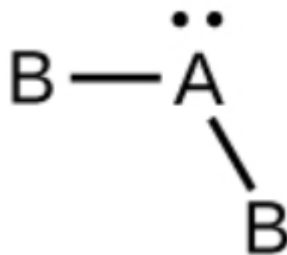
a)  $\text{CO}_2$ , linéaire



b)  $\text{H}_2\text{O}$ , coudé avec un angle d'environ  $109^\circ$



c)  $\text{SO}_2$ , coudé avec un angle d'environ  $120^\circ$





FIN DE CHAPITRE



# QUESTIONS

---

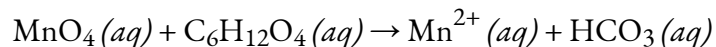
## Chapitre 1 – La stœchiométrie

### Sujets inclus dans le chapitre :

- La mole
  - # de moles, d'atomes...
  - Trouver la masse et la masse molaire
- Détermination des formules chimiques
  - formule moléculaire/empirique
  - Composition en
  - Équilibrer les équations / faire des équations
- La stœchiométrie des réactions
  - Réactifs limitants
  - Le reste est similaire aux 2 sujets ci-dessus
- La stœchiométrie des solutions
  - Molarité et molalité
  - % en masse, en volume...
- Réactions d'oxydoréduction
  - États d'oxydation
  - Demi-réaction – conditions basiques et acides

### Questions:

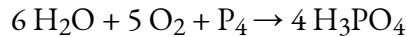
1. La composition en pourcentage d'un gaz inconnu est de 41,95% C, 22,35% O, 29,36% N, et 6,34% H. Quelle est la formule empirique du gaz inconnu ?
2. Équilibrer l'équation chimique suivante, en utilisant des demi-réactions, dans des conditions de base :



3. Une solution aqueuse avec un pourcentage en masse de 20,0% pour le C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (le C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH est le seul soluté). La densité de la solution est de 0,945 g/mL. Calculer la molarité, la molalité et la fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH dans la solution.
4. Parmi Na (s), Na<sup>+</sup> (aq), NaCl (s), Cl<sub>2</sub> (g) et Cl<sup>-</sup> (aq), lequel des éléments suivants est un oxydant ?
5. Quel est l'état d'oxydation de C dans HCN (notez que le carbone est l'atome central, H est le moins

électronégatif des trois et N est le plus électronégatif des trois) ?

6. 205,0 g de H<sub>2</sub>O, 225,0 g de O<sub>2</sub> et 240,0 g de P<sub>4</sub> réagissent ensemble selon l'équation suivante :



1. Quelle est la masse (en grammes) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> produite ? Quelle est la masse (en grammes) totale des réactifs excédentaires qui n'ont pas réagi ?
7. Walmart vend de l'antigel, une solution aqueuse qui contient 28,6 % d'éthylène glycol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) en masse. Si la densité de cette solution est de 1,03 g/cm<sup>3</sup>, calculez sa molalité.
8. Un vendeur vient à votre porte et vous dit que l'eau du robinet de votre quartier a récemment été testée et que des niveaux élevés de plomb (Pb) ont été trouvés. Il peut vous vendre un appareil de purification pour 7 500 dollars qui peut se fixer à votre robinet et éliminer les ions de plomb de l'eau. Il veut tester votre eau pour voir si elle est nécessaire ; tout ce dont il a besoin de votre part est un petit échantillon d'eau du robinet (100,0 ml).
  1. Son kit de test utilise les demi-réactions suivantes pour tester les ions plomb. Trouvez la réaction d'oxydoréduction globale équilibrée, dans des conditions de base (y compris les phases).
    1.  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$
    2.  $\text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CNO}^{-}(\text{aq})$
  2. Identifiez l'agent oxydant et l'agent réducteur dans votre réaction ci-dessus.
9. Quel composé présente le degré d'oxydation le plus élevé de l'azote :
  1. NO<sup>+</sup>
  2. N<sub>2</sub>
  3. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>
  4. NO<sub>2</sub>
  5. N<sub>2</sub>O
  6. NH<sub>3</sub>
10. La combustion complète d'un échantillon de 1,119 g d'un composé gazeux inconnu (composé de C, H et S) donne 2,020 g de CO<sub>2</sub>, 0,689 g de H<sub>2</sub>O et un peu de SO<sub>2</sub>.
  1. Trouvez le nombre de moles de chaque élément de l'échantillon.
  2. Quelle est la formule empirique du composé ?

## Chapitre 2 – Les gaz

### Concepts inclus dans le chapitre 2 :

- Forces intermoléculaires
  - Identifier les forces et expliquer leur force/comportement relatif dans une molécule
- Gaz et tableau périodique
  - Tendances

- Variable de mesure des gaz
  - Introduction à  $PV=nRT$
  - Passer du bar au distributeur automatique ...
- Lois sur le gaz \*expérience 1
  - Utilisation et application de différentes lois
  - $PV=nRT$  et utiliser  $n$  pour calculer la masse...
- Mélanges de gaz et pressions partielles
  - Trouver la masse molaire à partir de  $PV=nRT$  et de la masse
  - Détermination des formules moléculaires
  - Pressions partielles
- Théorie cinétique et moléculaire des gaz (comportement idéal des gaz)
  - Comportements expliqués
  - Racine moyenne au carré
  - Énergie cinétique moyenne
- Diffusion et effusion
  - Explication et application de ces 2 concepts
- Comportements réels/non idéaux en matière de gaz
  - Expliquer/appliquer les concepts aux questions et aux graphiques

### Questions:

1. Si nous faisons réagir 88,8 g de  $C_2H_5OH$  ( $l$ ) et 88,8 g de  $O_2$  ( $g$ ) dans une réaction de combustion produisant du  $CO_2$  ( $g$ ) et du  $H_2O$  ( $l$ ). La combustion se fait dans un récipient en acier de 10,0 litres et la température est fixée à  $25,00^\circ C$ . Quelle est la masse de  $CO_2$  ( $g$ ) produite ? En ignorant les pressions de vapeur de  $C_2H_5OH$  ( $l$ ) et de  $H_2O$  ( $l$ ), quelle est la pression totale (en atm) avant et après la réaction ? (indice : ces deux valeurs ne sont pas nécessairement les mêmes) Enfin, quelle est la vitesse moyenne des molécules de  $CO_2$  ( $g$ ) à la fin de la réaction ?
2. La composition en pourcentage d'un gaz inconnu est de 40,84% C, 20,40% O, 29,77% N et 9,00% H. Quelle est la formule empirique ? Si le gaz inconnu a une densité de 11,07 g/L, une température de 777 K et une pression de 1,00 atm, quelle est la formule moléculaire ?
3. Dans un récipient en acier de 33,3 litres, on trouve 88,8 g de  $CO_2$  ( $g$ ), 77,7 g de  $N_2$  ( $g$ ) et un peu de  $O_2$  ( $g$ ). La température est de  $25^\circ C$  et la pression est de 5,555 atm. Quelle est la masse molaire de  $O_2$  ( $g$ ).
  1. La masse volumique d'un échantillon ne contenant que du  $CO_2$  ( $g$ ) est de 1,55 g/L. La pression est de 2,22 atm. Quelle est la vitesse moyenne des molécules de  $CO_2$  ( $g$ ) ?
4. Dans un conteneur en acier de 10,0 L, nous avons 19,9 g de  $N_2$  ( $g$ ). La pression est de 2,50 atm. Quelle est la vitesse moyenne des molécules de  $N_2$  ( $g$ ) ? Supposons que nous ajoutons 19,9 g d' $O_2$  ( $g$ ) dans le récipient. La température est réglée sur  $25^\circ C$  et le volume est fixé à 10,0 L. Quelle est la pression totale ?

5. Un ballon d'un litre est rempli de gaz néon. Un trou est fait dans le ballon et le gaz s'échappe à un taux de 0,0280 mol/hr. Si le même ballon est rempli d'argon à la même pression et à la même température, son taux d'effusion sera de \_\_\_\_\_.
6. La loi du gaz idéale fonctionne mieux à basse température et à haute pression. Encerchez la bonne réponse.
  1. Vrai
  2. Faux
7. Lorsque le Dr Fox fait de la plongée sous-marine, elle utilise du NITROX, un mélange spécial d'air enrichi qui permet des plongées plus répétitives en réduisant l'accumulation d'azote dans le sang (de cette façon, elle n'aura pas "les courbes" !). Le magasin de plongée local prépare des bouteilles de 7,20 litres de NITROX en mélangeant 25,0 g d'O<sub>2</sub> à 42,0 g de N<sub>2</sub> à une température de 25,0°C.
8. Quelle est la fraction molaire de chaque gaz dans le mélange ?
9. Quelle est la pression partielle de chaque gaz, en bar ?
10. La réaction suivante, qui se produit dans une cuve scellée, a un rendement de 94,9 %:  $2 \text{NaN}_3(s) \rightarrow 2 \text{Na}(l) + 3 \text{N}_2(g)$ 
  1. Quel volume de N<sub>2</sub>, mesuré à 735 mmHg et 26,0°C, est produit lorsque 75,0 g d'azide de sodium se décompose ?

### Chapitre 3 – La thermochimie

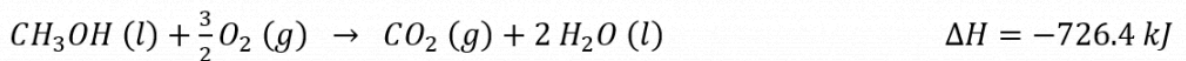
#### Sujets inclus dans le chapitre 3 :

- Introduction à la thermochimie
  - Économie d'énergie
  - Système, environnement, univers
- Types d'énergie
  - exothermique / endothermique
  - Énergie interne
  - $-q = q$
- Première loi de la thermodynamique
  - Énergie interne suite
  - Introduction du travail et de l'enthalpie
- Enthalpie
  - Enthalpie,  $q = mc\Delta T$
  - Recherche de différentes variables à l'aide de variations de l'équation d'enthalpie
- Calorimétrie
  - Calculs isolés (dans un calorimètre)
- La loi de Hess



**Questions:**

- Dans un calorimètre à bombe à volume constant, nous avons brûlé 1,22 g de  $C_6H_{10}O(l)$  (indice : la combustion est une réaction avec une substance réagissant avec  $O_2(g)$  pour produire du  $CO_2(g)$  et de  $H_2O(l)$ ). Le calorimètre de la bombe a une capacité thermique de  $3,50 \text{ kJ K}^{-1}$  et contient 2,725 kg d'eau. La capacité calorifique spécifique de l'eau est de  $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . La température du calorimètre et de l'eau passe de  $20,50^\circ\text{C}$  à  $23,25^\circ\text{C}$ . Avec ces informations données, calculer  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta U$  si on faisait la combustion avec une mole de  $C_6H_{10}O(l)$  sous une pression constante de 1,00 bar à  $25,00^\circ\text{C}$ .
- Nous plaçons 100,0 g de métal  $100,00^\circ\text{C}$  dans 222,2 g d'eau, ce qui correspond à  $10,00^\circ\text{C}$ . L'eau se trouve dans une tasse qui est à la même température que l'eau. La capacité thermique de la tasse est de  $500 \text{ J K}^{-1}$ . La température finale du métal, de l'eau et du gobelet est de  $13,33^\circ\text{C}$ . Quelle est la capacité thermique spécifique du métal ?
  - La combustion d'une mole de méthane ( $CH_4(g)$ ) libère 891 kJ de chaleur. Nous voulons chauffer 6,66 kg d'eau de  $20,00^\circ\text{C}$  à  $30,00^\circ\text{C}$ . Si le méthane se trouve à  $25,0^\circ\text{C}$  et a une pression de 1,00 atm, quel volume de  $CH_4(g)$  devrions-nous avoir ?
- Nous avons 437 g d'eau dans un récipient. La température de l'eau et du conteneur est de  $23,0^\circ\text{C}$ . Nous avons un morceau de fer de 122g à une température de  $57,0^\circ\text{C}$  et nous le plaçons dans l'eau du conteneur. Les capacités thermiques spécifiques de l'eau et du fer sont respectivement de  $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  et de  $0,44 \text{ J / (g } ^\circ\text{C)}$ . La capacité thermique du conteneur est de  $217 \text{ J/}^\circ\text{C}$ . Quelle est la température finale de l'eau, du fer et du récipient ?
- Avec les informations données :



- Calculer les valeurs pour  $\Delta U$  et  $\Delta H$  pour la formation d'une mole de  $CH_3OH(g)$  :
- $$C(\text{graphite}) + 2 H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$
- Lorsque le courant a été coupé à un chauffe-eau de 125 litres, la température de l'eau est passée de  $75,0^\circ\text{C}$  à  $22,5^\circ\text{C}$ . La quantité de chaleur, en kilojoules, transférée aux alentours était de : \_\_\_\_\_.
- L'été dernier, le Dr Fox a fait de la plongée sous-marine à False Bay, en Afrique du Sud, où la température de l'eau était de  $13,5^\circ\text{C}$ . Malgré le port de deux combinaisons de plongée en néoprène de 5 mm d'épaisseur, le Dr Fox a quand même perdu de la chaleur corporelle à un rythme de  $38,0 \text{ J}$  par seconde. Quelle quantité de chaleur corporelle, en kJ, a été perdue au cours d'une plongée de 45 minutes ?
- Pour la réaction suivante :  $2 C_2H_6(g) + 7 O_2(g) \rightarrow 4 CO_2(g) + 6 H_2O(l) \quad \Delta H = -3119 \text{ kJ}$

1. Quelle quantité de chaleur, en kJ, est associée à la combustion de 10,0 g d'éthane ?
2. Quelle est la quantité de travail, en kJ, issue de la combustion de 10,0 g d'éthane à 25,00°C ? (Supposons qu'une quantité stœchiométrique exacte d'oxygène soit présente).

## Chapitre 4 – Équilibre chimique

### Parmi les sujets abordés, on peut citer

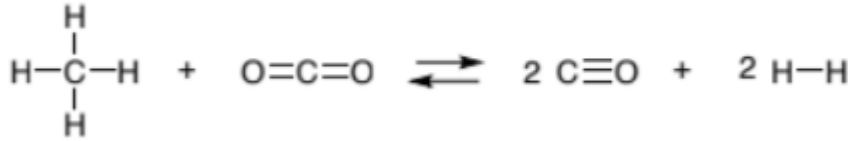
- Introduction à l'équilibre chimique
  - Réponses écrites aux questions – sur la réversibilité, les constantes de taux...
- La constante d'équilibre et le quotient de réaction
  - Introduction à K (quand il est plus grand ou plus petit que 1 et ce que cela signifie) et Q (ce que cela représente)
  - Q et K ensemble en questions – comment l'équilibre va-t-il se modifier
- Résoudre les problèmes d'équilibre
  - Questions K et K<sub>p</sub>
  - Trouver la concentration et les pressions partielles
- Le principe de Le Chatelier
  - Les effets sur l'équilibre sont basés sur ce qui est changé et est expliqué par le principe.

### Questions :

1. Pour la réaction  $2 A (aq) \rightarrow 2 B (aq) + C (aq)$ , la constante d'équilibre est de 2,22 à 25,0°C. Si les concentrations de B (aq) et C (aq) sont respectivement de 0,277 M et 0,444 M, quelle est la concentration de A (aq) nécessaire pour avoir une énergie libre, G, de -5,00 kJ ? Notez que la température est toujours de 25,0°C.
2. Pour la réaction  $2 A (g) \rightarrow 2 B (g) + C (g)$ , nous commençons seulement par A (g) et B (g), et la pression partielle de A est le double de celle de B. Il n'y a pas de C (g). La pression totale est à l'origine de 6,00 atm. Nous atteignons l'équilibre. La pression finale est maintenant de 6,80 atm. Quelle est la valeur de G° for cette réaction. Notez que la température est toujours de 25,0°C.
3. Pour la réaction  $A (aq) + B (aq) \rightarrow 2 C (aq)$ , la valeur de G° is +4,77 kJ (ou kJ/mol) à 25,0°C. Les concentrations initiales pour A (aq), B (aq) et C (aq) sont respectivement de 0,322 M, 0,244 M et 0,455 M. Quelle est la concentration de C (aq) une fois que nous avons atteint l'équilibre à 25,0°C ?
3. La constante de formation, K<sub>f</sub>, de  $Ag(CN)_2^-$  est de  $3,0 \times 10^{20}$ . Nous mettons 6,66 g de AgNO<sub>3</sub> dans une solution de 1 000 L d'une solution de 0,800 M avec CN<sup>-</sup>. Nous supposons que le volume reste fixé à 1 000 L. Quelles sont les concentrations de Ag<sup>+</sup> (aq), CN<sup>-</sup> (aq) et  $Ag(CN)_2^-$  à l'équilibre ? Réaction:  $Ag^+ (aq) + 2 CN^- (aq) \rightarrow Ag(CN)_2^- (aq)$
4. Considérez la réaction suivante :  $A (g) + 2 B (g) \rightleftharpoons 2 C (g)$ , Dans un ballon de 2,50 litres, A et B sont

ajoutés à des pressions initiales de 0,500 bar chacun. On laisse le mélange s'équilibrer à 1000 K et on constate que le ballon contient 0,0147 mol de C.

1. Quelle quantité de chaleur, en kJ, est associée à la combustion de 8,50 g d'éthane ?
  2. Quelle est la quantité de travail, en kJ, issue de la combustion de 8,50 g d'éthane à 25,00°C ? (Supposons qu'une quantité stoechiométrique exacte d'oxygène soit présente).
5. Considérons la réaction gazeuse suivante :



- 1.
  2. Un mélange équimolaire de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>, à une pression totale de 20,0 bars, est placé dans un ballon de 1,00 L et laissé à l'équilibre à 1200 K. À l'équilibre, le ballon contient 19,6 bars d'hydrogène. Quelle est la valeur de K de la réaction?
6. Compte tenu des informations ci-dessous, la valeur de la constante d'équilibre pour la réaction :
1.  $\text{A}(g) + 2 \text{B}(g) \rightleftharpoons 2 \text{C}(g)$  est:
  2.  $2 \text{A}(g) \rightleftharpoons 2 \text{X}(g)$   $K_p = 35.5$
  3.  $2 \text{C}(g) \rightleftharpoons \text{X}(g) + \text{B}(g)$   $K_p = 7.2$

## Chapitre 5 – Équilibres acide/base

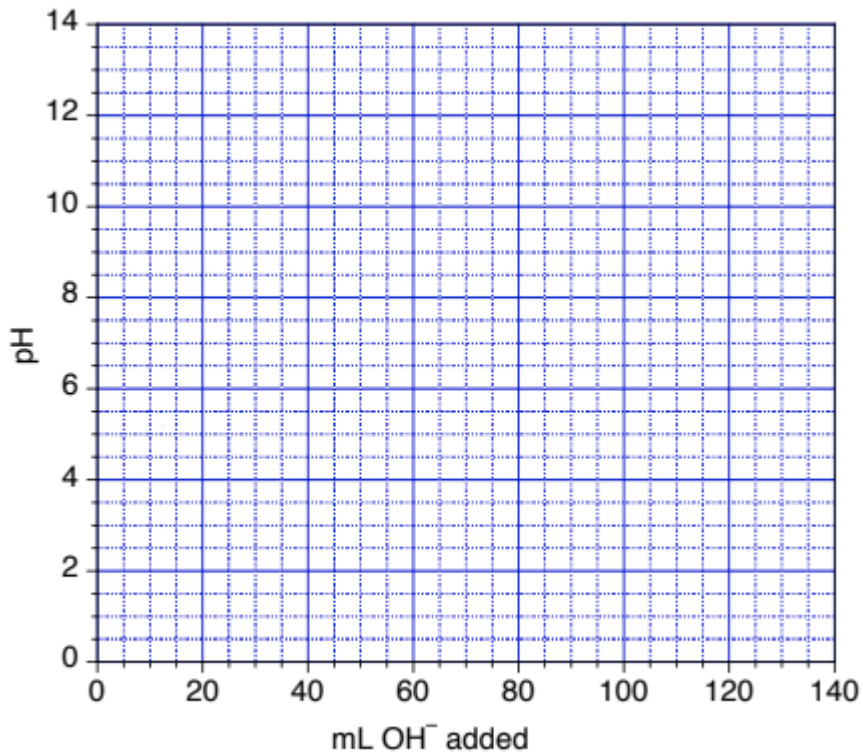
### Parmi les sujets abordés, on peut citer

- Définitions acide-base et paires acide-base conjuguées
  - Identification du conjugué et étiquetage d'une équation avec appariement acide-base
- Autoionisation de l'eau et pH/pOH
  - Espèces amphiprotiques
  - Calculs du pH et du pOH
  - Calculs de la concentration d'ions
- Force acide/base
  - Identification de la force des espèces sur la base de leur comportement/structure et comparaison de leur force à celle d'autres composés
  - Calculs  $K_a/K_b$
  - Calculs de la concentration d'équilibre
- Acides polyprotiques
  - Calcul des concentrations avec les valeurs multiples de  $K_a$  et  $K_b$
- Acidité des hydrures et des oxoacides
- Hydrolyse des solutions salines
  - Classification des sels comme neutres, acides ou basiques

- Acide de Lewis et bases
  - Dessiner les structures lewis

### Questions :

1. Le  $\text{NH}_3$  (*aq*) est une base faible avec une constante de dissociation,  $K_b$ , de  $1,8 \times 10^{-5}$ . Quel est le pH d'une solution aqueuse à 0,333 M dans  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ?
2. Sur le site  $25,0^\circ\text{C}$ , nous plaçons 2,33 g d'acide, HA, dans suffisamment d'eau pour produire 25,0 ml de solution. Le pH initial est de 1,44. Nous titrons cette solution avec une solution de NaOH à 0,222 M et il nous faut 22,2 ml pour atteindre le point d'équivalence.
  1. Quelle est la masse molaire de l'AH ?
  2. Quelle est la constante d'ionisation,  $K_a$ , de l'HA ?
  3. Quel serait le pH d'une solution de 2 000 M dans le NaA ?
3.
  1. Pour la réaction suivante  $2 A (aq) \rightleftharpoons B (aq) + C (aq)$ , la constante d'équilibre est de 5,55 à  $25,0^\circ\text{C}$ . Les concentrations initiales pour A (*aq*), B (*aq*) et C (*aq*) sont respectivement de 0,444 M, 0,555 M et 0,666 M. Quelle est la concentration de A (*aq*) à l'équilibre à  $25,0^\circ\text{C}$  ?
  2. Nous avons une solution aqueuse de NaOH de 666 ml. Nous ajoutons un excès de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  pour produire le précipité  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (*s*). Nous produisons 0,0888 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (*s*). Quel était le pH initial de la solution ?
4. Après des vacances de plongée, le Dr Fox doit nettoyer et rincer tout son matériel de plongée avant de le remettre en stock. Elle veut utiliser le "Diver's Buddy Scuba Shampoo", une solution aqueuse de triméthylamine ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $K_b = 6,31 \times 10^{-6}$ ) disponible dans le commerce. Le Dr Fox mesure le pH de la solution et constate qu'il est de 10,55. Quelle est la concentration de triméthylamine dans le shampoing, en mol/L ?
5. Vous effectuez un titrage de 80,0mL de 0,0900 M HCN avec 0,0900 M NaOH. Déterminez le pH de la solution :
  1. Initialement
  2. Au point de demi-équivalence
  3. Au point d'équivalence
  4. Utilisez ces valeurs pour tracer une courbe de titrage sur le graphique fourni.



5.

Chapitre 6 – Équilibres ioniques dans les systèmes aqueux

**Parmi les sujets abordés, on peut citer**

- Effet d'ion commun
  - Les questions de  $K_{sp}$  et l'utilisation de  $K_{sp}$  pour trouver des concentrations
- Solutions tampons \*expérience 3
- Réactions acide-base et titrages \*expérience 4\*
- Équilibres des composés ioniques légèrement solubles
  - $K_{sp}$  et prévision des précipitations

**Questions :**

1. La constante de solubilité pour  $Mg(PO_4)_2$  est de  $1,0 \times 10^{-24}$ . Calculer la solubilité (en g/L) de  $Mg(PO_4)_2$  dans
  1. L'eau pure
  2. Une solution de 0,30 M de  $Mg(NO_3)_2$
2. Nous préparons une solution tampon en faisant réagir 12,1 g de  $NH_3$  et 6,2 g de  $HCl$  dans suffisamment d'eau pour produire 1 000 litres de solution. La constante d'ionisation pour la base faible ( $NH_3$ ) est de  $1,8 \times 10^{-5}$ .

1. Quel est le pH de la solution ?
2. Quel serait le pH de la solution si nous ajoutions 1,00 g de NaOH (en supposant que le volume reste le même) ?
3. Quel serait le pH de la solution si nous ajoutions 1,00 g de HCl (en supposant que le volume reste le même) ?
3. Quel volume d'une solution 0,277 M faut-il ajouter à l'acide acétique, CH<sub>3</sub>COOH, pour neutraliser 28,0 ml d'une solution 0,348 M de Ba(OH)<sub>2</sub> ? Le Ba(OH)<sub>2</sub> est une base forte et l'acide acétique est un acide faible avec un pK<sub>a</sub> de 4,74. Quel est le pH de la solution au point d'équivalence ?
4. La constante d'ionisation de l'acide acétique, CH<sub>3</sub>COOH, est de  $1,8 \times 10^{-5}$ . Quel est le pH d'une solution si l'on ajoute 0,847 g d'acétate de sodium, CH<sub>3</sub>COONa, à de l'eau pure et que le volume final est de 100,0 ml.
5. Vous souhaitez préparer une solution tampon avec un pH = 9,45.
  1. Combien de grammes de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ajouteriez-vous à 425 ml de NH<sub>3</sub> 0,258 M pour ce faire ? Vous pouvez supposer que le volume de la solution reste constant. K<sub>b</sub> de NH<sub>3</sub> =  $1,8 \times 10^{-5}$
  2. Vous avez accès à 0,258 M de NH<sub>3</sub> et à du (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> plus solide. Quel composant du tampon, et quelle quantité (en g ou en ml) ajouteriez-vous à 0,100 L du tampon de la partie (a) pour modifier son pH à 9,30 ? Vous pouvez supposer que le volume de la solution reste constant.
6. Un étudiant mélange 31,0 ml de 2,74 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (aq) avec 20,0 ml de 0,00163 M NaI(aq).
  1. Identifier le précipité attendu
  2. Quelles sont les valeurs de [Pb<sup>2+</sup>], [Na<sup>+</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] et [I<sup>-</sup>] après que la solution ait atteint l'équilibre à 25°C ? Vous pouvez supposer que les volumes sont additifs.
7. Dans la liste ci-dessous, encerclez les sels basiques et soulignez les sels neutres
  1. KCl
  2. FeCl<sub>3</sub>
  3. NH<sub>4</sub>Br
  4. Ca(CN)<sub>2</sub>
  5. LiF
  6. CuNO<sub>3</sub>

# SOLUTION

---

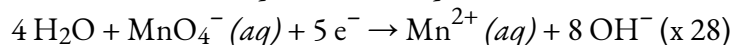
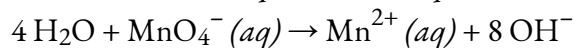
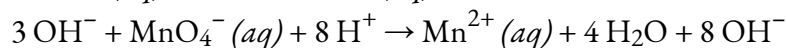
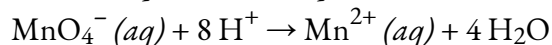
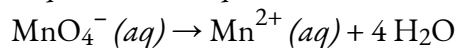
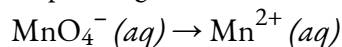
## Chapitre 1 – La stoechiométrie

1.

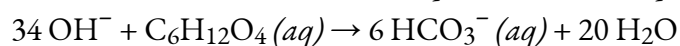
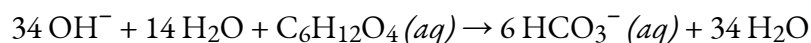
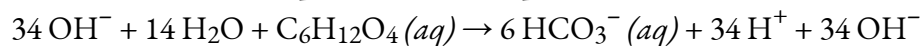
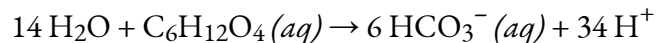
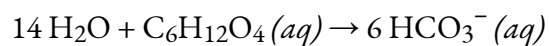
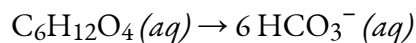
$$C = \frac{41.95 \text{ g}}{12.01 \text{ g}} = \frac{3.493}{1.393} = 2.5 \quad \therefore C : 2.5 \times 2 = 5$$
$$O = \frac{22.35 \text{ g}}{16.00 \text{ g}} = \frac{1.397}{1.397} = 1 \quad \therefore O : 1 \times 2 = 2$$
$$N = \frac{29.36 \text{ g}}{14.01 \text{ g}} = \frac{2.096}{1.397} = 1.5 \quad \therefore N : 1.5 \times 2 = 3$$
$$H = \frac{6.34 \text{ g}}{1.01 \text{ g}} = \frac{6.277}{1.397} = 4.5 \quad \therefore H : 4.5 \times 2 = 9$$

$\therefore$  the empirical formula of the unknown gas is  $C_5O_2N_3H_9$

(1) Équilibrage :



(2) Équilibrage



(3) Combinez les demi-équations pour la réponse finale :  $2 H_2O + 28 MnO_4^- (aq) + 5 C_6H_{12}O_4 (aq) \rightarrow 28 Mn^{2+} (aq) + 54 OH^- + 30 HCO_3^- (aq)$

$$(1) \text{ Molarity} = \frac{20 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol}}{46.081 \text{ g}} \times \frac{0.945 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 4.10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$(2) \text{ Molality} = 20 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{46.081 \text{ g}} \times \frac{1}{0.08 \text{ kg of solvent}} = 5.43 \frac{\text{mol}}{\text{kg solvent}}$$

$$(3) ? \text{ Mole } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 20 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{46.081 \text{ g}} = 0.434 \text{ mol}$$

$$? \text{ Mole Water (solvent)} = 80 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{18.019 \text{ g}} = 4.44 \text{ mol}$$

$$? \text{ Mole Fraction} = \frac{0.434 \text{ mol}}{0.434 \text{ mol} + 4.44 \text{ mol}} = 0.089$$

4.  $\text{Cl}_2(g)$ 

5. +2

6.

$$a) \text{ H}_2\text{O} = \frac{205.0 \text{ g H}_2\text{O}}{(16.00 + (2 \cdot 1.008)) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{4 \text{ mol of H}_3\text{PO}_4}{6 \text{ mol of H}_2\text{O}} = 7.5858 \text{ mol H}_3\text{PO}_4$$

$$b) \text{ O}_2 = \frac{225.0 \text{ g O}_2}{(16.00 \cdot 2) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{4 \text{ mol of H}_3\text{PO}_4}{5 \text{ mol of O}} = 5.6250 \text{ mol H}_3\text{PO}_4$$

$$c) \text{ P}_4 = \frac{240.0 \text{ g P}_4}{(4 \cdot 30.97) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{4 \text{ mol of H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol P}_4} = 7.7494 \text{ mol H}_3\text{PO}_4$$

L'O<sub>2</sub> est le réactif limitant

$$\therefore 5.6250 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 \times [(3)(1.008) + 3.097 + (4)(16.00)] \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 551.2 \text{ g H}_3\text{PO}_4$$

(2) La masse des réactifs excédentaires qui n'ont pas réagi :

$$\text{Masse excédentaire} = (205,0 + 225,0 + 240,0) \text{ g} - 551,2 \text{ g} = 118,8 \text{ g}$$

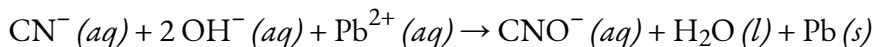
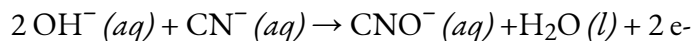
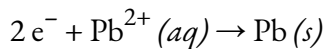
7. 28,6 % en masse signifie qu'il y a 28,6 g de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  dans 100 g de solution. La masse d'eau dans la solution est donc la différence entre ces valeurs :

	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	SOLUTION
Masse (g)	28.6	71.4	100
Masse molaire (g/mol)	62.07		
Mol	0.461		



$$\therefore \text{molarity} = \frac{? \text{ mol } C_2H_6O_2}{\text{kg } H_2O} = \frac{0.461 \text{ mol}}{71.4 \text{ g } H_2O} \times \frac{100 \text{ g}}{\text{kg}} = 6.5 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

8.



Agent réducteur  $\rightarrow CN^- (aq)$  Agent oxydant  $\rightarrow Pb^{2+} (aq)$

9.  $NO_3^-$ 

10.

a)

$$? \text{ mol } C = 2.020 \text{ g } CO_2 = \frac{\text{mol } CO_2}{44.01 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } CO_2} = 0.0460 \text{ mol } C$$

$$? \text{ mol } H = 0.689 \text{ g } H_2O = \frac{\text{mol } H_2O}{18.02 \text{ g } H_2O} \times \frac{2 \text{ mol } H}{1 \text{ mol } H_2O} = 0.0765 \text{ mol } H$$

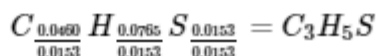
$$? \text{ g } C = 0.0460 \text{ mol } C \times \frac{12.011 \text{ g } C}{\text{mol } C} = 0.552 \text{ g } C$$

$$? \text{ g } H = 0.0765 \text{ mol } H \times \frac{1.008 \text{ g } H}{1 \text{ mol } H} = 0.0771 \text{ g } H$$

$$\therefore ? \text{ g } S = 1.119 \text{ g sample} - 0.552 \text{ g } C - 0.0771 \text{ g } H = 0.0490 \text{ g } S$$

$$? \text{ mol } S = 0.0490 \text{ g } S \times \frac{1 \text{ mol } S}{32.066 \text{ g } S} = 0.0153 \text{ mol } S$$

b)



Chapitre 2 – Les gaz

1. (1) Équation chimique équilibrée :  $C_2H_5OH (l) + 3 O_2 (g) \rightarrow 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (l)$ (2) Trouvez la masse de  $CO_2 (g)$ :

$$C_2H_5OH : \frac{88.8 \text{ g}}{46.08 \text{ g}} \times \frac{2 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_2H_5OH} = 3.854 \text{ mol } CO_2$$

$$O_2 : \frac{88.8 \text{ g}}{32.00 \text{ g}} \times \frac{2 \text{ mol } CO_2}{3 \text{ mol } O_2} = 1.850 \text{ mol } CO_2$$

$O_2$  est le réactif limite  $\therefore$  masse de  $CO_2 = (1,850 \text{ mol})(44,01 \text{ g/mol}) = 81,4 \text{ g}$

(3)

$$P_{\text{before}} = P_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = \frac{(2.775 \text{ mol}) \left(0.082056 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) (298.15 \text{ K})}{(10.0 \text{ L})} = 6.70 \text{ atm}$$

$$P_{\text{after}} = P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}RT}{V} = \frac{(1.850 \text{ mol}) \left(0.082056 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) (298.15 \text{ K})}{(10.0 \text{ L})} = 4.53 \text{ atm}$$

(4)

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{(3) \left(0.082056 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) (298.15 \text{ K})}{0.04401 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}} = 411 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

2. (1)

$$C = \frac{40.84 \text{ g}}{12.01 \text{ g}} = \frac{3.400}{1.275} = 2.666 \quad \therefore C : 2.666 \times 3 = 8$$

$$O = \frac{20.40 \text{ g}}{16.00 \text{ g}} = \frac{1.275}{1.275} = 1 \quad \therefore O : 1 \times 3 = 3$$

$$N = \frac{29.77 \text{ g}}{14.01 \text{ g}} = \frac{2.125}{1.275} = 1.666 \quad \therefore N : 1.666 \times 3 = 5$$

$$H = \frac{9.00 \text{ g}}{1.01 \text{ g}} = \frac{8.911}{1.275} = 7 \quad \therefore H : 7 \times 3 = 21$$

$\therefore$  la formule empirique du gaz inconnu est  $C_8O_3N_5H_{21}$

(2)

$$M = \frac{\text{density} \cdot R \cdot T}{P} = \frac{(11.07 \frac{\text{g}}{\text{L}}) \left(0.082056 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) (777 \text{ K})}{1.00 \text{ atm}} = 705.8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Molar mass ratio} = \frac{705 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{235.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ of } C_8O_3N_5H_{21}} = 3$$

$\therefore$  la formule moléculaire du gaz inconnu est  $C_{24}O_9N_{15}H_{63}$

3 (a)

$$n_T = \frac{P_T V}{RT} = \frac{(5.555 \text{ atm})(33.3 \text{ L})}{\left(0.082056 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) (298.15 \text{ K})} = 7.5611 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = n_T - n_{CO_2} - n_{N_2} = 7.5611 \text{ mol} - \frac{88.8 \text{ g}}{44.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} - \frac{77.7 \text{ g}}{28.02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2.770 \text{ mol}$$

$$? \text{ mass } O_2 = (2.770 \text{ mol})(32.00 \text{ g/mol}) = 88.7 \text{ g}$$

(b)

$$M = \frac{(\text{density})RT}{P} \rightarrow T = \frac{PM}{(\text{density})(R)} = \frac{(2.22 \text{ atm}) \left(44.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{\left(1.555 \frac{\text{g}}{\text{L}}\right)} = 765.7 \text{ K}$$

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{(3) \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right) (765.7 \text{ K})}{0.04401 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}} = 659 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

4. (1)

$$n_{N_2} = \frac{19.9 \text{ g}}{(2) \left(14.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = 0.71021 \text{ mol}$$

Trouvez la température initiale :

$$PV = nRT \rightarrow T = \frac{PV}{nR} = \frac{(2.50 \text{ atm})(10.0 \text{ L})}{(0.71021 \text{ mol}) \left(0.082056 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)} = 428.99 \text{ K}$$

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{(3) \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right) (428.9 \text{ K})}{0.02802 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}} = 618 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

5. 0,020 mol/hr

6. Faux

7. (a)

$$? \text{ mol } O_2 = 25.0 \text{ g } O_2 = \frac{\text{mol } O_2}{31.998 \text{ g } O_2} = 0.781 \text{ mol } O_2$$

$$? \text{ mol } N_2 = 42.0 \text{ g } N_2 = \frac{\text{mol } N_2}{28.014 \text{ g } O_2} = 1.500 \text{ mol } N_2$$

$$\text{Total mol} = 0.781 + 1.500 = 2.281$$

$$? \chi_{N_2} = \frac{1.500 \text{ mol}}{2.281 \text{ mol}} = 0.658$$

$$? \chi_{O_2} = \frac{0.781 \text{ mol}}{2.281 \text{ mol}} = 0.342$$

(b)

$$\text{Total } P = \frac{(\text{Total } n)RT}{V} = \frac{(2.281 \text{ mol}) \left(0.083145 \frac{\text{L}\cdot\text{bar}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) (298 \text{ K})}{7.20 \text{ L}} = 7.85 \text{ bar}$$

$$P \text{ of } N_2 = \chi_{N_2} \times \text{Total } P = (0.658)(7.85 \text{ bar}) = 5.16 \text{ bar}$$

$$P \text{ of } O_2 = \chi_{O_2} \times \text{Total } P = (0.342)(7.85 \text{ bar})$$

8.

$$?theoretical \text{ mol } N_2 = 70 \text{ g } NaN_3 \times \frac{\text{mol } NaN_3}{65.0 \text{ g } NaN_3} \times \frac{3 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NaN_3} = 1.730 \text{ mol}$$

$$?actual \text{ mol } N_2 = 1.730 \text{ mol} \times 0.949 = 1.642 \text{ mol } N_2$$

$$P = 735 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.967 \text{ atm}$$

$$T = 26.0^\circ \text{C} + 273.15 = 299.15 \text{ K}$$

### Chapitre 3 – La thermochimie

(1) calculer la valeur de  $q$  pour la combustion de 1,22 g de  $C_6H_{10}O(l)$  à volume constant (ce qui signifie que  $q = \Delta U$ )

$$q_{\text{reaction}} = \Delta U = -q_{\text{eau}} - q_{\text{cal}}$$

$$q_{\text{reaction}} = -m_{H_2O} \cdot c \cdot \Delta T_{H_2O} - (C_{\text{cal}} \cdot \Delta T_{\text{cal}})$$

$$q_{\text{reaction}} = -(2725 \text{ g})(4.188 \text{ J/g}\cdot\text{K})(2.75 \text{ K}) - (3500 \text{ J/K})(2.75 \text{ K})$$

$$q_{\text{reaction}} = -40988 \text{ J}$$

$$q_{\text{reaction}} = -40.988 \text{ kJ}$$

Pour une mole, il y a 98,14 g

$$\therefore \frac{98.14 \text{ g}}{1.22 \text{ g}} = \frac{x \text{ kJ}}{-40.988 \text{ kJ}}$$

$$x = \Delta U = -3297 \text{ kJ}$$

(2) maintenant, nous trouverons  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta U$  à pression constante. Mais  $\Delta U$  est toujours à -3297 kJ

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n_{\text{gas}} = -3297000 \text{ J} + \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (298015 \text{ K}) (-2 \text{ mol})$$

$$\Delta H = -3302 \text{ kJ} = q(\text{constant pressure})$$

$$\Delta U = q + w \rightarrow w = \Delta U - q = -3297 \text{ kJ} - (-3302 \text{ kJ}) = +5 \text{ kJ}$$

2 (a)

$$-q_M = q_{\text{water}} + q_{\text{cup}}$$

$$-m_M c_M \Delta T_M = m_{\text{water}} c_{\text{water}} \Delta T_{\text{water}} + m_{\text{cup}} c_{\text{cup}} \Delta T_{\text{cup}}$$

$$-(100.0 \text{ g})c_M (-86.67 \text{ K}) = (222.2 \text{ g}) \left(4.184 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}\right) (3.33 \text{ K}) + \left(500 \frac{\text{J}}{\text{K}}\right) (3.33 \text{ K})$$

$$8670c_M = 4760.9$$

$$c_M = 0.549 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$$

(b)

$$(b) q = mc \Delta T = (6660 \text{ g}) \left( 4.184 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right) (10.00 \text{ K}) = 278654 \text{ J} = 278.654 \text{ kJ}$$

$$\therefore \frac{278.654 \text{ kJ}}{891 \text{ kJ}} = \frac{x \text{ mole}}{1 \text{ mole}}$$

$$x = 0.3128 \text{ mol}$$

3.

$$q_{\text{water}} + q_{\text{container}} = -q_{\text{Fe}}$$

$$m_{\text{water}} c_{\text{water}} \Delta T_{\text{water}} + m_{\text{container}} c_{\text{container}} \Delta T_{\text{container}} = -m_{\text{Fe}} c_{\text{Fe}} \Delta T_{\text{Fe}} \quad (\text{note: } \Delta T_{\text{water}} =$$

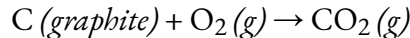
$\Delta T_{\text{container}}$  and all will have the same final temperature)

$$\left[ (437 \text{ g}) \left( 4.184 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{C}} \right) + \left( 217 \frac{\text{J}}{\text{C}} \right) \right] (T_f - 23.0 \text{ C}) = - (122 \text{ g}) \left( 0.444 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{C}} \right) (T_f - 57.0 \text{ C})$$

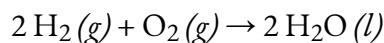
$$T_f \left[ \left( 2045.4 \frac{\text{J}}{\text{C}} \right) + \left( 54.2 \frac{\text{J}}{\text{C}} \right) \right] = 3087.6 \text{ J} + 47044.2 \text{ J}$$

$$T_f = \frac{50131.8 \text{ J}}{2099.6 \text{ J/C}} = 23.9 \text{ C}$$

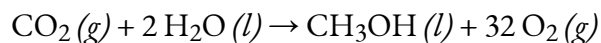
4. (1) Utiliser la loi de Hess :



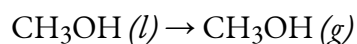
$$\Delta H = -393.5 \text{ kJ}$$



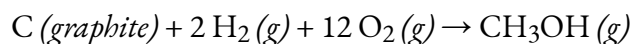
$$\Delta H = 2(-285.8 \text{ kJ}) = -571.6 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -(-726.4 \text{ kJ}) = +726.4 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = +37.4 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -201.3 \text{ kJ}$$

(2)

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n_{\text{gas}} \rightarrow \Delta U = \Delta H - RT \Delta n_{\text{gas}}$$

$$\Delta U = -201.3 \text{ kJ} - \frac{\left( 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) (298.15 \text{ K}) \left( -\frac{2}{3} \text{ mol} \right)}{\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}}$$

$$\Delta U = -201.3 \text{ kJ} - (-3.7 \text{ kJ}) = -197.6 \text{ kJ}$$

5.

$$? \text{ kJ} = 45.0 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{38.0 \text{ J}}{\text{s}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 102.6 \text{ kJ}$$

Techniquement, le signe ici devrait être négatif puisque la chaleur part, mais comme cela est déjà reconnu dans la question, ce n'est pas nécessaire.

$$6. q = mc\Delta T = -2.75 \times 10^4 \text{ kJ}$$

7. (a)

$$? \text{ mol } C_2H_6 = 10.0 \text{ g} \times \frac{\text{mol}}{30.07 \text{ g}} = 0.3326 \text{ mol}$$

$$? \text{ mol kJ heat} = 0.3326 \text{ mol } C_2H_6 \times \frac{-3119 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } C_2H_6} = -518 \text{ kJ}$$

(b)

$$? \text{ mol } O_2 = 0.3326 \text{ mol} \times \frac{7 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } C_2H_6} = 1.164 \text{ mol}$$

$$? \text{ mol } CO_2 = 0.3326 \text{ mol} \times \frac{4 \text{ mol } CO_2}{2 \text{ mol } C_2H_6} = 0.6652 \text{ mol}$$

$$T = 25.00^\circ\text{C} + 273.15 = 298.15 \text{ K}$$

$$W = -\Delta nRT = -[0.6552 - (1.164 + 0.3326)] \text{ mol} \times 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298.15 \text{ K} = +2.06 \text{ kJ}$$

#### Chapitre 4 – Équilibre chimique

(a)

$$(a) \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) = -\left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (298.15 \text{ K}) \cdot \ln(2.22) = -1977 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + (R \cdot T \cdot \ln(Q)) \rightarrow -5000 \text{ J} = -1977 \text{ J} + \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (298.15 \text{ K}) \cdot \ln(Q)$$

$$\ln(Q) = 1.2195 \rightarrow Q = e^{-1.2195} = 0.2954$$

$$Q = 0.2954 = \frac{[B][C]^2}{[A]^2} \rightarrow [A] = \sqrt{\frac{[B][C]^2}{0.2954}}$$

$$[A] = \sqrt{\frac{(0.277)(0.444)^2}{0.2954}} = 0.430 \text{ M}$$

(b)

	2 A (g)	2 B (g) +	C (g)
I	4.00 atm	2.00 atm	_____
C	-2x	+ 2x	+x
E	4.00 - 2x	2.00 + 2x	x

$$P_T = 6.80 \text{ atm} = P_A + P_B + P_C = (4.00 - 2x) + (2.00 + 2x) + x = 6.00 + x$$

$$6.80 = 6.00 + x \rightarrow x = 0.80$$

$\therefore x = 0.80 \text{ atm}$  which means  $P_A = 2.40 \text{ atm}$ ,  $P_B = 3.60 \text{ atm}$ , and  $P_C = 0.80 \text{ atm}$

$$K = \frac{(P_B)^2 (P_C)}{(P_A)^2} = \frac{(3.60)^2 (0.80)}{(2.40)^2} = 1.80$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) = \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (298.15 \text{ K}) \cdot \ln(1.80) = -1.46 \text{ kJ}$$

2.

$$K = e^{\frac{-G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-4770 \text{ J}}{\left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (298.15 \text{ K})}} = 0.1460$$

	A (aq) +	B (aq) $\rightleftharpoons$	2 C (aq)
I	0.322 M	0.244 M	0.455 M
C	-x	-x	+2x
E	0.322 - x	0.244 - x	0.455 + 2x

$$K = \frac{[C]^2}{[A][B]} = \frac{4x^2 + 1.82x + 0.2070}{x^2 - 0.566x + 0.0786} = 3.854x^2 + 1.903x + 0.1955$$

$$3.854x^2 + 1.903x + 0.1955 = 0 \rightarrow x = -0.146 \text{ et } -0.348$$

(notez que x est trouvé en utilisant la formule quadratique et que  $x = -0,348$  est impossible)

$$[C] = 0.455 + 2x = 0.455 + (2)(-0.146) = 0.164 \text{ M}$$

Notez que la masse molaire de  $\text{AgNO}_3$  est de  $169,87 \text{ g/mol}$

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{Ag}} = \frac{6,66 \text{ g}}{169,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,03903 \text{ mol}$$

	$\text{Ag}^+ (\text{aq}) +$	$2 \text{CN}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- (\text{aq})$
I	0.03903	0.800	_____
C	-0.03903	-20.03903	+0.03903
E	_____	0.72194	0.03903

Remarque : une petite quantité de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  réagira pour régénérer  $\text{Ag}^+$  ... les concentrations de  $\text{CN}^-$  et de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  ne sont pas affectées.

$$3,0 \times 10^{20} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]} \rightarrow 3,0 \times 10^{20} = \frac{0,03903}{[\text{Ag}^+](0,72194)^2}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,03903}{(3,0 \times 10^{20})(0,72194)^2}$$

$$[\text{CN}^-] = 0,722 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0,0390 \text{ M}$$

4. (a)

$$\text{Total Pat EQM} = \frac{nRT}{V} = \frac{(0,0147 \text{ mol}) \left(0,083145 \frac{\text{L}\cdot\text{bar}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) (1000 \text{ K})}{2,50 \text{ L}} = 0,489 \text{ bar}$$



	A (g)	2 B (g)	2 C (g)
I	0.500	0.500	0
C	-0.245	-0.245	+0.489
E	0.255	0.011	0.489

$$K_P = \frac{(C)^2}{(A)(B)^2} = \frac{(0.489)^2}{(0.255)(0.011)} = 7.75 \times 10^3$$

(b)

$$K_C = \frac{K_P}{(RT)^n} = \frac{7750}{(0.083145 \times 1000)^{2-3}} = 6.44 \times 10^5$$

$P_{\text{total}} = 20.0 \text{ bar} = P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}_2}$ . Since  $n_{\text{CH}_4} = n_{\text{CO}_2}$  (équimolaire), cela signifie que chaque gaz a une pression partielle initiale de 10,0 bar.

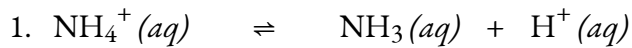
	CH <sub>4</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	2 CO (g)	2 H <sub>2</sub> (g)
I	10.0	10.0	0	0
C	-x	-x	+2x	+2x
E	0.246	0.2	19.6	19.6

$$K_P = \frac{(CO)^2(H_2)^2}{(CH_4)(CO_2)} = \frac{(19.6)^2(19.6)^2}{(0.2)(0.2)} = 3.7 \times 10^6$$

0.83

Divisez la constante d'équilibre de l'équation 1 par 2 et la constante d'équilibre multiple de l'équation 2 par -1 (car vous devez la retourner) ; ajoutez les constantes d'équilibre modifiées pour obtenir 0,83.

### Chapitre 5 – Équilibres acide/base



$$\text{E: } 0.333 - x \quad 0.333 \quad x \quad x$$

$$K_a \text{ of } \text{NH}_4^+ = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{0.333} \rightarrow x = [\text{H}^+] = 1.36 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log(1.36 \times 10^{-5}) = 4.87$$

2. (a)

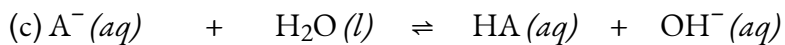
$$\begin{aligned} C_A V_A &= C_B V_B \rightarrow C_A = \frac{C_B V_B}{V_A} = \frac{(0.222 \text{ M})(22.2 \text{ mL})}{(25.0 \text{ mL})} = 0.1971 \text{ M} \\ \frac{x}{0.1971 \text{ mol}} &= \frac{25.0 \text{ mL}}{1000.0 \text{ mL}} \rightarrow x = 0.004928 \text{ mol} \\ MM &= \frac{2.33 \text{ g}}{0.004928 \text{ mol}} = 473 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$



$$\text{E: } 0.1971 - x \quad x \quad x$$

$$x = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.44} = 0.0363 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(0.0363)^2}{(0.1971 - 0.0363)} = 8.2 \times 10^{-3}$$



$$\text{E: } 2.000 - x \quad 2.000 \quad x \quad x$$

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \rightarrow 1.22 \times 10^{-12} = \frac{x^2}{2.000} \rightarrow x = [\text{OH}^-] = 1.56 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log(1.56 \times 10^{-6}) = 5.81$$

$$\text{pH} = 8.19$$

3.

	$2 A (aq) \rightleftharpoons$	$B (aq) +$	$C (aq)$
I	0.444	0.555	0.666
C	-2x	+x	+x
E	$0.444 - 2x$	$0.555 + x$	$0.666 + x$

$$K = \frac{[B][C]}{[A]^2} \rightarrow 5.55 = \frac{(0.555 + x)(0.666 + x)}{(0.444 - 2x)^2} = \frac{x^2 + 1.221x + 0.36963}{4x^2 - 1.776x + 0.19714} = 21.2x^2 - 11.0778x + 0.7245$$

$$21.2x^2 - 11.0778x + 0.7245 = 0 \rightarrow x = 0.4459 \text{ and } 0.0765$$

(Note : utiliser une formule quadratique pour trouver les valeurs de x et x = 0,4459 est impossible, donc nous utilisons 0,0765)

$$[A] = 0.44 - 2(0.0765) = 0.291 \text{ M}$$

(b)

$$n_{Al(OH)_3} = \frac{0.0888 \text{ g}}{78.00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.001138 \text{ mol}$$

$$n_{OH^-} = 3 \times n_{Al(OH)_3} = 0.003415 \text{ mol}$$

$$[OH^-] = \frac{0.003415 \text{ mol}}{0.666 \text{ L}} = 0.005128 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\therefore \text{pOH} = 2.29 \text{ and } \text{pH} = 11.71$$

4.

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} - 3.45$$

$$[OH^-] = 10^{-3.45} = 3.55 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Soit B représente la base,  $N(CH_3)_3$ ,

	B	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	HB
I	[B]	-	0	0
C	-x	-	+x	+x
E	[B] - x	-	x	X

$$K_b = \frac{[OH^-][HB^+]}{[B]} \rightarrow 6.31 \times 10^{-6} = \frac{x^2}{[B] - x} = \frac{x^2}{[B]} = \frac{(3.55 \times 10^{-4})^2}{[B]}$$

$$[B] = 0.0200 \text{ M}$$

$$\text{Vérifiez : } \frac{3.55 \times 10^{-4}}{0.0200} \times 100\% = 1.8\% \rightarrow \text{Passes}$$

5. (a) pH initial

	HA	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	A <sup>-</sup>
I	0.090	-	0	0
C	-x	-	+x	+x
E	0.090 - x	-	x	X

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow 6.2 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.090 - x} = \frac{x^2}{0.090}$$

$$x = 7.47 \times 10^{-6} \text{ M} = [H_3O^+]$$

$$\text{Vérifiez : } \frac{7.47 \times 10^{-6}}{0.090} \times 100\% = 0.008\% \rightarrow \text{Passes}$$

(b) Au demi-point d'équivalence : pH = pK<sub>a</sub> = -log(6,2 x 10<sup>-10</sup>) = 9,21 (après ajout de 40 ml)

(c) Au point d'équivalence

mol HA = mol OH<sup>-</sup> ajouté = 0,0072 mol (ce qui correspond à l'ajout de 80,0 ml de base)

nouveau [A<sup>-</sup>] = 0,0072 mol / (0,080 L + 0,080 L) = 0,0450 M

L'OCl<sup>-</sup> est une base conjuguée d'un acide faible, donc il s'hydrolyse :

	A <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	HA	OH <sup>-</sup>
I	0.045	-	0	0
C	-x	-	+x	+x
E	0.045 - x	-	x	x

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

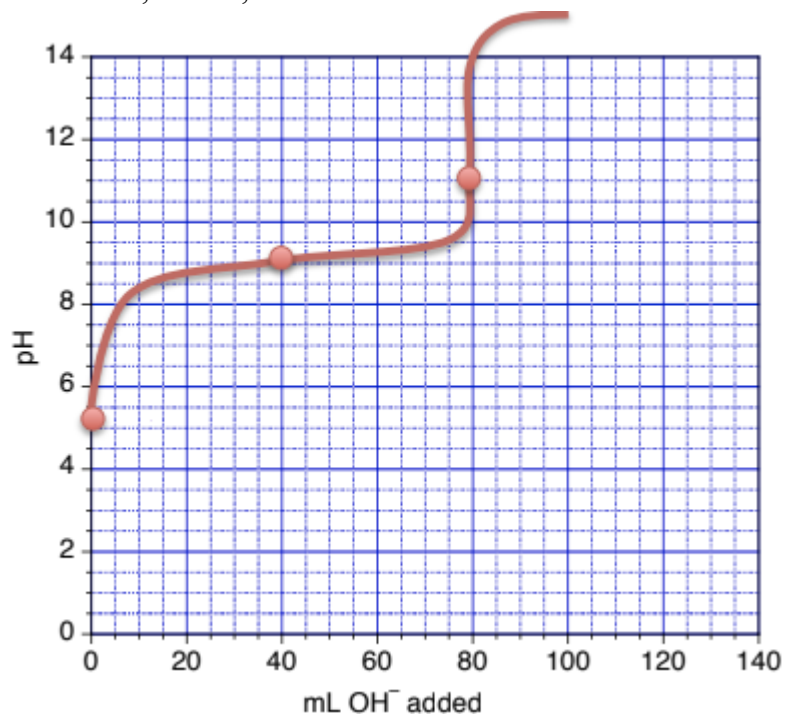
$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.6 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.045 - x} = \frac{x^2}{0.045}$$

$$x = 8.5 \times 10^{-4} \text{ M} = [OH^-]$$

$$x = 8.5 \times 10^{-4} \text{ M} = [OH^-]$$

$$pOH = -\log(8.5 \times 10^{-4}) = 3.07$$

$$pH = 14 - 3.07 = 10.93$$



## Chapitre 6 – Équilibres ioniques dans les systèmes aqueux

La masse molaire de  $Mg(PO_4)_2$  est de 262,86 g/mol

	$Mg(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons$	$3 Mg^{2+}(aq) +$	$2 PO_4^{3-}(aq)$
I	_____	_____	_____
C	_____	+ 3x	+ 2x
E	_____	3x	2x

$$K_{sp} = [Mg^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 \rightarrow 1.0 \times 10^{-24} = (3x)^3 (2x)^2 = 108x^5 \rightarrow x = 6.213 \times 10^{-6} \frac{mol}{L}$$

$$solubility = \left( 6.213 \times 10^{-6} \frac{mol}{L} \right) \left( 262.86 \frac{g}{mol} \right) = 1.6 \times 10^{-3} \frac{g}{L}$$

	$Mg(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons$	$3 Mg^{2+}(aq) +$	$2 PO_4^{3-}(aq)$
I	_____	0.30	_____
C	_____	+ 3x	+ 2x
E	_____	0.30 + 3x	2x

$$K_{sp} = [Mg^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 \rightarrow 1.0 \times 10^{-24} = (0.30)^3 (2x)^2 = 108x^5 \rightarrow x = 3.0429 \times 10^{-12} \frac{mol}{L}$$

$$solubility = \left( 3.0429 \times 10^{-12} \frac{mol}{L} \right) \left( 262.86 \frac{g}{mol} \right) = 8.0 \times 10^{-10} \frac{g}{L}$$

	$NH_3(aq) +$	$H^+(aq) \rightleftharpoons$	$NH_4^+(aq)$
I	0.7103	0.1701	_____
C	- 0.1701	- 0.1701	+ 0.1701
E	0.5402	_____	0.1701

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) = 9.255 + \log \left( \frac{0.5402}{0.1701} \right) = 9.76$$

(b) 1,00 g de NaOH (0,0250 mol) consomme 0,0250 mol de  $NH_4^+(aq)$  et produit 0,0250 mol de  $NH_3(aq)$

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) = 9.255 + \log \left( \frac{0.5402 + 0.0250}{0.1701 - 0.0250} \right) = 9.85$$

(c) 1,00 g de HCl (0,0274 mol) consomme 0,0274 mol de  $NH_3(aq)$  et produit 0,0274 mol de  $NH_4^+(aq)$

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) = 9.255 + \log \left( \frac{0.5402 - 0.0274}{0.1701 + 0.0274} \right) = 9.68$$

3. Le  $Ba(OH)_2$  a 2 groupes de  $OH^-$ , donc  $C_A V_A = 2 C_B V_B$

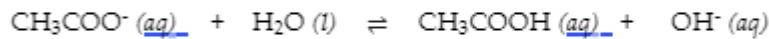
$$V_A = \frac{2C_B V_B}{C_A} = \frac{2(0.348 M)(280 mL)}{0.277 M} = 70.4 mL$$

Au point d'équivalence, le volume est de (70,4 ml + 28,0 ml) = 98,4 ml

Tout l'acide acétique est converti en  $CH_3COO^-$ , une base faible :

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1} \rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{(0.277 M)(70.4 mL)}{98.4 mL} = 0.198 M$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-4.74}} = 5.5 \times 10^{-10}$$



$$0.198 - x \approx 0.198 \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \qquad x$$

$$5.5 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.198} \rightarrow x = [OH^-] = 1.04 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.04 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

4. pH = 9,02





Amount: 0.41 g

6. (a)  $\text{PbI}_2$ 

(b)

$$? \text{ mol Pb}^{2+} = 2.74 \text{ M } \underline{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{1 \text{ mol Pb}^{2+}}{1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2} \times 0.0310 \text{ L} = 8.494 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$? \text{ mol NO}_3^- = 2.74 \text{ M } \underline{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{2 \text{ mol NO}_3^-}{1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2} \times 0.0310 \text{ L} = 0.1699 \text{ mol}$$

$$? \text{ mol Na}^+ = 0.00163 \text{ M } \underline{\text{NaI}} \times \frac{1 \text{ mol Na}^+}{1 \text{ mol NaI}} \times 0.0200 \text{ L} = 3.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$? \text{ mol I}^- = 0.00163 \text{ M } \underline{\text{NaI}} \times \frac{1 \text{ mol I}^-}{1 \text{ mol NaI}} \times 0.0200 \text{ L} = 3.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{I}^-$	$\text{PbI}_2(\text{s})$
B	$8.494 \times 10^{-2} \text{ mol}$		0
A		$3.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$	
M	$-0.5 \times 3.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$-3.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$+0.5 \times 3.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$
A	$8.494 \times 10^{-2} \text{ mol}$	0	$1.63 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$1.63 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de précipités de  $\text{PbI}_2$  et le volume total est de  $20,0 \text{ ml} + 30,0 \text{ ml} = 51,0 \text{ ml}$

$$? [\text{Pb}^{2+}] = 8.494 \times 10^{-2} \text{ mol} / 0.0510 \text{ L} = 1.665 \text{ M}$$

$$? [\text{NO}_3^-] = 0.1699 \text{ mol} / 0.0510 \text{ L} = 3.33 \text{ M}$$

$$? [\text{Na}^+] = 3.26 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0.0510 \text{ L} = 6.39 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$? [\text{I}^-] = 0 \text{ mol} / 0.0510 \text{ L} = 0 \text{ M}$$

7. Encerclé  $\rightarrow \text{Ca}(\text{CN})_2$  et  $\text{LiF}$ Souligné  $\rightarrow \text{KCl}$  et  $\text{CuNO}_3$

# ANNEXE



# ANNEXE A | LE TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

---

## RÉFÉRENCE

- 1) Tableau périodique des éléments – UICPA : Union internationale de chimie pure et appliquée.  
<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/> (consulté le 9 août 2020).

# ANNEXE B | PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS

---

Élément	Symbole	Numéro atomique (Z)	Masse atomique <sup>1,2</sup>	État (conditions standard)	États d'oxydation communs	Nombre de ma stables <sup>3</sup>
Actinium	Ac	89	[227]	solide	+3	
Aluminium	Al	13	26,98	solide	+3	27
Americium	Am	95	[243]	solide	+3, +4, +5, +6	
Antimoine	Sb	51	121,8	solide	+3, +5	121, 123
Argent	Ag	47	107,9	solide	+1	107, 109
Argon	Ar	18	39,95	gaz	0	36, 38, 40
Arsenic	As	33	74,92	solide	+3, +5, -3	75
Astatine	At	85	[210]	solide		
Azote	N	7	14,01	gaz	+1, +2, +3, +4, +5, -1, -3	14, 15
Baryum	Ba	56	137,3	solide	+2	130, 132, 134, 1
Berkelium	Bk	97	[247]	solide	+3, +4	
Béryllium	Be	4	9,012	solide	+2	9
Bismuth	Bi	83	209,0	solide	+3, +5	209
Bohrium	Bh	107	[264]	solide*	+7*	
Bore	B	5	10,81	solide	+3	10, 11
Brome	Br	35	79,90	liquide	+1, +5, -1	79, 81
Cadmium	Cd	48	112,4	solide	+2	106, 108, 110, 116

Calcium	Ca	20	40,08	solide	+2	40, 42, 43, 44, 4
Californium	Cf	98	[251]	solide	+3	
Carbone	C	6	12,01	solide	+2, +4, -4	12, 13
Cérium	Ce	58	140,1	solide	+3, +4	136, 138, 140, 1
Césium	Cs	55	132,9	solide	+1	133
Chlore	Cl	17	35,45	gaz	+1, +5, +7, -1	35, 37
Chrome	Cr	24	52,00	solide	+2, +3, +6	50, 52, 53, 54
Cobalt	Co	27	58,93	solide	+2, +3	59
Copernicium	Cn	112	[285]	liquide/gaz*	+2, +4*	
Cuivre	Cu	29	63,55	solide	+1, +2	63, 65
Curium	Cm	96	[247]	solide	+3	
Darmstadtium	Ds	110	[271]	solide*	+2, +4, +6*	
Dubnium	Db	105	[262]	solide*	+5*	
Dysprosium	Dy	66	162,5	solide	+3	156, 158, 160, 1
Einsteinium	Es	99	[252]	solide	+3	
Étain	Sn	50	118,7	solide	+2, +4	112, 114, 115, 1 120, 122, 124
Erbium	Er	68	167,3	solide	+3	162, 164, 166, 1
Europium	Eu	63	152,0	solide	+2, +3	151, 153
Fer	Fe	26	55,85	solide	+2, +3	54, 56, 57, 58



Fermium	Fm	100	[257]	solide	+3	
Flérovium	Fl	114	[289]	liquide/gaz*	+2, +4*	
Fluor	F	9	19,00	gaz	-1	19
Francium	Fr	87	[223]	solide/liquide*	+1	
Gadolinium	Gd	64	157,3	solide	+3	152, 154, 155, 1
Gallium	Ga	31	69,72	solide	+3	69, 71
Germanium	Ge	32	72,63	solide	+2, +4	70, 72, 73, 74, 7
Hafnium	Hf	72	178,5	solide	+4	174, 176, 177, 1
Hassium	Hs	108	[265]	solide*	+8*	
Hélium	He	2	4,003	gaz	0	3, 4
Holmium	Ho	67	164,9	solide	+3	165
Hydrogène	H	1	1,008	gaz	+1	1, 2
Indium	In	49	114,8	solide	+3	113, 115
Iodine	I	53	126,9	solide	+1, +5, +7, -1	127
Iridium	Ir	77	192,2	solide	+3, +4	191, 193
Krypton	Kr	36	83,80	gaz	0	78, 80, 82, 83, 8
Lanthane	La	57	138,9	solide	+3	138, 139
Lawrencium	Lr	103	[260]	solide	+3	
Lithium	Li	3	6,94	solide	+1	6, 7

Livermorium	Lv	116	[293]	solide*	+2, +4*	
Lutetium	Lu	71	175,0	solide	+3	175, 176
Magnésium	Mg	12	24,31	solide	+2	24, 25, 26
Manganèse	Mn	25	54,94	solide	+2, +3, +4, +7	55
Meitnerium	Mt	109	[268]	solide*	+1, +3, +6*	
Mendelevium	Md	101	[258]	solide	+2, +3	
Mercure	Hg	80	200,6	liquide	+1, +2	196, 198, 199, 200
Molybdène	Mo	42	95,95	solide	+6	92, 94, 95, 96, 97, 98
Moscovium	Mc	115	[290]	solide*	+1, +3*	
Néodyme	Nd	60	144,2	solide	+3	142, 143, 144, 145
Néon	Ne	10	20,18	gaz	0	20, 21, 22
Neptunium	Np	93	[237]	solide	+3, +4, +5, +6	
Nickel	Ni	28	58,69	solide	+2, +3	58, 60, 61, 62, 63, 64
Nihonium	Nh	113	[286]	solide*	+1, +3*	
Niobium	Nb	41	92,91	solide	+3, +5	93
Nobelium	No	102	[259]	solide	+2, +3	
Oganesson	Og	118	[294]	solide*	0, +2, +4*	
Or	Au	79	197,0	solide	+1, +3	197
Osmium	Os	76	190,2	solide	+3, +4	184, 186, 187, 188

Oxygène	O	8	16,00	gaz	-2	16, 17, 18
Palladium	Pd	46	106,4	solide	+2, +3	102, 104, 105, 1
Phosphore	P	15	30,97	solide	+3, +5, -3	31
Platine	Pt	78	195,1	solide	+2, +4	190, 192, 194, 1
Plomb	Pb	82	207,2	solide	+2, +4	204, 206, 207, 2
Plutonium	Pu	94	[244]	solide	+3, +4, +5, +6	
Polonium	Po	84	[209]	solide	+2, +4	
Potassium	K	19	39,10	solide	+1	39, 40, 41
Praséodyme	Pr	59	140,9	solide	+3	141
Promethium	Pm	61	[145]	solide	+3	
Protactinium	Pa	91	231,0	solide	+4, +5	231
Radium	Ra	88	[226]	solide	+2	
Radon	Rn	86	[222]	gaz	0	
Rhenium	Re	75	186,2	solide	+4, +6, +7	185, 187
Rhodium	Rh	45	102,9	solide	+3	103
Roentgenium	Rg	111	[282]	solide*	+3, +5, -1*	
Rubidium	Rb	37	85,47	solide	+1	85, 87
Ruthenium	Ru	44	101,1	solide	+3	100, 101, 102, 1
Rutherfordium	Rf	104	[267]	solide*	+4	

Samarium	Sm	62	150,4	solide	+2, +3	144, 147, 148, 1
Scandium	Sc	21	44,96	solide	+3	45
Seaborgium	Sg	106	[269]	solide*	+6*	
Sélénium	Se	34	78,97	solide	+4, +6, -2	74, 76, 77, 78, 8
Silicium	Si	14	28,09	solide	+2, +4, -4	28, 29
Sodium	Na	11	22,99	solide	+1	23
Soufre	S	16	32,06	solide	+4, +6, -2	32, 33, 34, 36
Strontium	Sr	38	87,62	solide	+2	84, 86, 87, 88
Tantale	Ta	73	180,9	solide	+5	180, 181
Technétium	Tc	43	[97]	solide	+4, +6, +7	
Tellurium	Te	52	127,6	solide	+4, +6, -2	120, 122, 123, 1 130
Tennessee	Ts	117	[294]	solide*	+1, +3, +5*	
Terbium	Tb	65	158,9	solide	+3	159
Thallium	Tl	81	204,4	solide	+1, +3	203, 205
Thorium	Th	90	232,0	solide	+4	232
Thulium	Tm	69	168,9	solide	+3	169
Titane	Ti	22	47,87	solide	+2, +3, +4	46, 47, 48, 49, 5
Tungstène	W	74	183,8	solide	+6	180, 182, 183, 1
Uranium	U	92	238,0	solide	+3, +4, +5, +6	234, 235, 238

Vanadium	V	23	50,94	solide	+2, +3, +4, +5	50, 51
Xénon	Xe	54	131,3	gaz	0	124, 126, 128, 134, 136
Ytterbium	Yb	70	173,0	solide	+2, +3	168, 170, 171, 173
Yttrium	Y	39	88,91	solide	+3	89
Zinc	Zn	30	65,38	solide	+2	64, 66, 67, 68, 70
Zirconium	Zr	40	91,22	solide	+4	90, 91, 92, 94, 96

<sup>1</sup>Les masses atomiques sont données à quatre chiffres significatifs lorsque cela est possible.

<sup>2</sup>Les masses atomiques indiquées entre parenthèses indiquent la masse de l'isotope ayant la plus longue durée de vie.

<sup>3</sup>Comprend les isotopes radioactifs de très longue durée de vie, dont l'abondance terrestre est effectivement stable.

\*Prévu.

## RÉFÉRENCES

1) Coursey, J.S., Schwab, D.J., Tsai, J.J., et Dragoset, R.A. (2015), Atomic Weights and Isotopic Compositions (version 4.1). [En ligne] Disponible : <http://physics.nist.gov/Comp> [2020, août, 9]. Institut national des normes et de la technologie, Gaithersburg, MD.

2) Holden, N. E. ; Coplen, T. B. ; Böhlke, J. K. ; Tarbox, L. V. ; Benefield, J. ; Laeter, J. R. D. ; Mahaffy, P. G. ; O'Connor, G. ; Roth, E. ; Tepper, D. H. ; Walczyk, T. ; Wieser, M. E. ; Yoneda, S. IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes (IPTEI) for the Education Community (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2018, 90 (12), 1833-2092.

3) "Summary of Properties of the Elements" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100st Edition (Internet Version 2019), John R. Rumble, ed, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

# ANNEXE C | CONCEPTS MATHÉMATIQUES ESSENTIELS

---

## Notation scientifique/exponentielle

La notation scientifique (ou exponentielle) est utilisée pour exprimer des nombres très grands et très petits comme produit de deux nombres. Le premier nombre du produit, le *terme numérique*, est généralement un nombre qui n'est pas inférieur à 1 et pas supérieur à 10. Le deuxième nombre du produit, le *terme exponentiel*, s'écrit 10 avec un exposant. Voici quelques exemples de notation exponentielle :

---

$$1000 = 1 \times 10^3$$

$$100 = 1 \times 10^2$$

$$10 = 1 \times 10^1$$

$$1 = 1 \times 10^0$$

$$0,1 = 1 \times 10^{-1}$$

$$0,001 = 1 \times 10^{-3}$$

$$2386 = 2,386 \times 1000 = 2,386 \times 10^3$$

$$0,123 = 1,23 \times 0,1 = 1,23 \times 10^{-1}$$

---

La puissance (exposant) de 10 est égale au nombre de décimales décalées pour donner le nombre de chiffres. La méthode exponentielle est particulièrement utile pour la notation des très grands et très petits nombres. Par exemple,  $1\,230\,000\,000 = 1,23 \times 10^9$ , et  $0,00000000036 = 3,6 \times 10^{-10}$ .

### Ajout d'exponentiels

Convertissez tous les nombres à la même puissance de 10, ajoutez les termes numériques des nombres et, le cas échéant, reconvertissez le terme numérique en un nombre compris entre 1 et 10 en ajustant le terme exponentiel.

### Ajout d'exponentiels

#### Exemple C.1

Ajouter  $5,00 \times 10^{-5}$  et  $3,00 \times 10^{-3}$ .

#### Solution

$$3,00 \times 10^{-3} = 300 \times 10^{-5} (5,00 \times 10^{-5}) + (300 \times 10^{-5}) = 305 \times 10^{-5} = 3,05 \times 10^{-3}$$

### Soustraction des exponentielles

Convertissez tous les nombres à la même puissance de 10, prenez la différence des termes numériques et, le cas échéant, reconvertissez le terme numérique en un nombre compris entre 1 et 10 en ajustant le terme exponentiel.

### Soustraction des exponentielles

#### Exemple C.2

Soustrayez  $4,0 \times 10^{-7}$  de  $5,0 \times 10^{-6}$ .

#### Solution

$$4,0 \times 10^{-7} = 0,40 \times 10^{-6}$$

$$(5,0 \times 10^{-6}) - (0,40 \times 10^{-6}) = 4,6 \times 10^{-6}$$

### Multiplication des exponentiels

Multipliez les termes numériques de la manière habituelle et ajoutez les exposants des termes exponentiels.

### Multiplier les exponentielles

#### Exemple C.3

Multipliez  $4,2 \times 10^{-8}$  par  $2,0 \times 10^3$ .

#### Solution

$$(4,2 \times 10^{-8}) \times (2,0 \times 10^3) = (4,2 \times 2,0) \times 10^{-8+3} = 8,4 \times 10^{-5}$$

### Division des exposés des motifs

Divisez le terme numérique du numérateur par le terme numérique du dénominateur et soustrayez les exposants des termes exponentiels.

### Diviser les exponentiels

#### Exemple C.4

Divisez  $3,6 \times 10^5$  par  $6,0 \times 10^{-4}$ .

#### Solution

$$3,6 \times 10^5 \div 6,0 \times 10^{-4} = 3,66,0 \times 10^{(-5)-(-4)} = 0,60 \times 10^{-1} = 6,0 \times 10^{-2}$$

### La quadrature du cercle des exponentiels

Placez le terme numérique au carré de la manière habituelle et multipliez l'exposant du terme exponentiel par 2.

### La quadrature du cercle exponentiel

#### Exemple C.5

Placez le nombre  $4,0 \times 10^{-6}$  au carré.

#### Solution

$$4,0 \times 10^{-6} = 4 \times 4 \times 10^2 \times -6 = 16 \times 10^{-12} = 1,6 \times 10^{-11}$$

### Cubage des exponentiels

Cubez le terme numérique de la manière habituelle et multipliez l'exposant du terme exponentiel par 3.

**Cubage des exponentiels****Exemple C.6**

Cube le nombre  $2 \times 10^4$ .

**Solution**

$$2 \times 10^4{}^3 = 2 \times 2 \times 2 \times 10^3 \times 4 = 8 \times 10^{12}$$

**Prendre racine dans l'exponentiel**

Si nécessaire, diminuez ou augmentez le terme exponentiel de manière à ce que la puissance de 10 soit divisible par 2. Extrayez la racine carrée du terme numérique et divisez le terme exponentiel par 2.

**Trouver la racine carrée des exponentielles****Exemple C.7**

Trouvez la racine carrée de  $1,6 \times 10^{-7}$ .

**Solution**

$$1,6 \times 10^{-7} = 16 \times 10^{-8} = 16 \times 10^{-8} = 16 \times 10^{-8} = 4,0 \times 10^{-4}$$

**Chiffres significatifs**

Un apiculteur signale qu'il possède 525 341 abeilles. Les trois derniers chiffres du nombre sont évidemment inexacts, car pendant que l'apiculteur comptait les abeilles, certaines sont mortes et d'autres ont éclos, ce qui rend assez difficile la détermination du nombre exact d'abeilles. Il aurait été plus raisonnable que l'apiculteur déclare le nombre 525 000. En d'autres termes, les trois derniers chiffres ne sont pas significatifs, sauf pour fixer la position du point décimal. Leurs valeurs exactes n'ont aucune signification utile dans cette situation. Lorsque vous déclarez des quantités, n'utilisez qu'autant de chiffres significatifs que l'exactitude de la mesure le justifie.

L'importance des chiffres significatifs réside dans leur application au calcul fondamental. En addition et en soustraction, la somme ou la différence doit contenir autant de chiffres à droite de la décimale que dans le moins certain des nombres utilisés dans le calcul (indiqué par un soulignement dans l'exemple suivant).

**Addition et soustraction avec des chiffres significatifs****Exemple C.8**

Ajouter 4,383 g et 0,0023 g.

**Solution**

$$\begin{array}{r} 4,383 \text{ g} \\ 0,0023 \text{ g} \\ \text{image} \\ \hline 4,385 \text{ g} \end{array}$$

Dans la multiplication et la division, le produit ou le quotient ne doit pas contenir plus de chiffres que celui du facteur contenant le moins de chiffres significatifs.

**Multipliation et division avec des chiffres significatifs****Exemple C.9**

Multipliez 0,6238 par 6,6.



**Solution**

$$0,6238 \times 6,6 = 4,1$$

Lorsque nous prenons le *log* d'un nombre, nous exprimons ce nombre en notation scientifique ( $a \times 10^b$ )

) et calculer le logarithme pour les deux termes  $a$  et  $10^b$  séparément (sur la base de la règle du logarithme d'un produit de deux nombres). La valeur obtenue à partir du *logarithme* ( $a$ ) sera exprimée par le même nombre de chiffres significatifs, qui sera ensuite ajouté à la valeur du *logarithme* ( $10^b$ ).

**Opérations logarithmiques avec chiffres significatifs****Exemple C.10**

Prenez le logarithme de 22,38 en base 10.

**Solution**

$$\log 22,38 = \log 2,238 \times 10^1 = \log 2,238 + \log 10^1 = 0,3498760\dots + 1,00000\dots = 1,3499\dots$$

Lorsque vous arrondissez des chiffres, augmentez le chiffre retenu de 1 s'il est suivi d'un chiffre supérieur à 5 ("arrondir à l'entier supérieur"). Ne changez pas le chiffre retenu si les chiffres qui suivent sont inférieurs à 5 ("arrondir à l'inférieur"). Si le chiffre retenu est suivi de 5, arrondissez au chiffre supérieur si le chiffre retenu est impair, ou arrondissez au chiffre inférieur s'il est pair (après arrondi, le chiffre retenu sera donc toujours pair).

**REMARQUE :** Les éléments brièvement abordés ici concernant les chiffres significatifs sont abordés de manière beaucoup plus détaillée dans la section "Chiffres significatifs et incertitude" du chapitre d'introduction – voir cette section pour des explications plus détaillées, des exemples et des exercices pratiques concernant l'utilisation des chiffres significatifs.

**L'utilisation des logarithmes et des nombres exponentiels**

Le logarithme commun d'un nombre ( $\log$ ) est la puissance à laquelle 10 doit être porté pour être égal à ce nombre. Par exemple, le logarithme commun de 100 est 2, car 10 doit être porté à la deuxième puissance pour être égal à 100. D'autres exemples suivent.

---

**Logarithmes et nombres exponentiels**


---

Numéro	Nombre exprimé de manière exponentielle	Logarithme commun
1000	$10^3$	3
10	$10^1$	1
1	$10^0$	0
0,1	$10^{-1}$	-1
0,01	$10^{-2}$	-2

---

**Tableau C.1** Logarithmes et nombres exponentiels

Quel est le logarithme commun de 60 ? Puisque 60 se situe entre 10 et 100, qui ont des logarithmes de 1 et 2, respectivement, le logarithme de 60 est 1,7782, c'est-à-dire,

$$60 = 10^{1.7782}$$

Le logarithme commun d'un nombre inférieur à 1 a une valeur négative. Le logarithme de 0,03918 est de -1,4069, ou

$$0,03918 = 10^{-1,4069} = 10^{-1,4069}$$

Pour obtenir le logarithme commun d'un nombre, utilisez le bouton “log” de votre calculatrice. Pour calculer un nombre à partir de son logarithme, prenez le logarithme inverse du logarithme, ou calculez  $10^x$  (où  $x$  est le logarithme du nombre).

Le logarithme naturel d'un nombre ( $\ln$ ) est la puissance à laquelle  $e$  doit être porté pour être égal au nombre ;  $e$  est la constante 2,7182818. Par exemple, le logarithme naturel de 10 est 2,303 ; c'est-à-dire,

$$10 = e^{2,303} = 2,7182818^{2,303}$$

Pour obtenir le logarithme naturel d'un nombre, utilisez le bouton  $\ln$  de votre calculatrice. Pour calculer un nombre à partir de son logarithme naturel, entrez le logarithme naturel et prenez l'inverse  $\ln$  du logarithme naturel, ou calculez  $e^x$  (où  $x$  est le logarithme naturel du nombre).

Les logarithmes sont des exposants ; ainsi, les opérations impliquant des logarithmes suivent les mêmes règles que les opérations impliquant des exposants.

Le logarithme d'un produit de deux nombres est la somme des logarithmes des deux nombres.

$$\log xy = \log x + \log y, \text{ et } \ln xy = \ln x + \ln y$$

Le logarithme du nombre résultant de la division de deux nombres est la différence entre les logarithmes des deux nombres.

$$\log xy = \log x + \log y,$$

et

$$\ln xy = \ln x + \ln y$$

Le logarithme d'un nombre élevé en exposant est le produit de l'exposant et du logarithme du nombre.

$$\log x^n = n \log x \text{ et } \ln x^n = n \ln x$$

### La solution des équations quadratiques

Une forme de fonctions mathématiques que vous connaissez probablement très bien sont les fonctions linéaires (ou polynômes du premier ordre) – celles qui sont décrites par l'équation bien connue  $y = mx + b$ , où  $m$  définit la pente de la droite et  $b$  est la valeur qui dicte l'ordonnée à l'origine de la droite sur le graphique. En d'autres termes, le calcul de plusieurs paires  $x, y$  à partir d'une seule fonction, leur représentation graphique et la connexion de tous les points entre eux donnent une ligne droite sur le plan cartésien. Tout autre point de données que vous produisez à partir de la fonction se trouvera toujours sur la ligne tracée.

Une autre forme de fonctions mathématiques courantes sont les polynômes du second ordre ou, plus communément, les fonctions quadratiques.

$$ax^2 + bx + c = 0$$

La solution ou les racines de toute équation quadratique peuvent être calculées à l'aide de la formule suivante :

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

C'est ce qu'on appelle communément la formule quadratique. La dérivation pour résoudre  $x$  peut être effectuée de différentes manières, dont l'une est illustrée ci-dessous :

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad 4a^2x^2 + 4abx + 4ac = 0 \quad 4a^2x^2 + 4abx + b^2 - b^2 - 4ac = 0 \quad 4a^2x^2 + 4abx + b^2 = b^2 - 4ac$$

$$(2ax + b)^2 = b^2 - 4ac \quad 2ax + b = \pm \sqrt{b^2 - 4ac} \quad 2ax = -b \pm \sqrt{b^2 - 4ac} \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

### Résoudre des équations quadratiques

#### Exemple C.11

Résoudre l'équation quadratique  $3x^2 + 13x - 10 = 0$

#### Solution

En substituant les valeurs  $a = 3$ ,  $b = 13$ ,  $c = -10$  dans la formule, on obtient

$$x = \frac{-13 \pm \sqrt{13^2 - 4 \times 3 \times (-10)}}{2 \times 3}$$

$$x = \frac{-13 \pm \sqrt{169 + 120}}{6} = \frac{-13 \pm \sqrt{289}}{6} = \frac{-13 \pm 17}{6}$$

Les deux racines sont donc

$$x = \frac{-13 + 17}{6} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

et

$$x = \frac{-13 - 17}{6} = \frac{-30}{6} = -5$$

### Graphiques en deux dimensions ( $x - y$ )

La relation entre deux propriétés quelconques d'un système peut être représentée graphiquement par un tracé de données bidimensionnel. Un tel graphique a deux axes : un axe horizontal correspondant à la variable indépendante, ou à la variable dont la valeur est contrôlée ( $x$ ), et un axe vertical correspondant à la variable dépendante, ou à la variable dont la valeur est observée ou mesurée ( $y$ ).

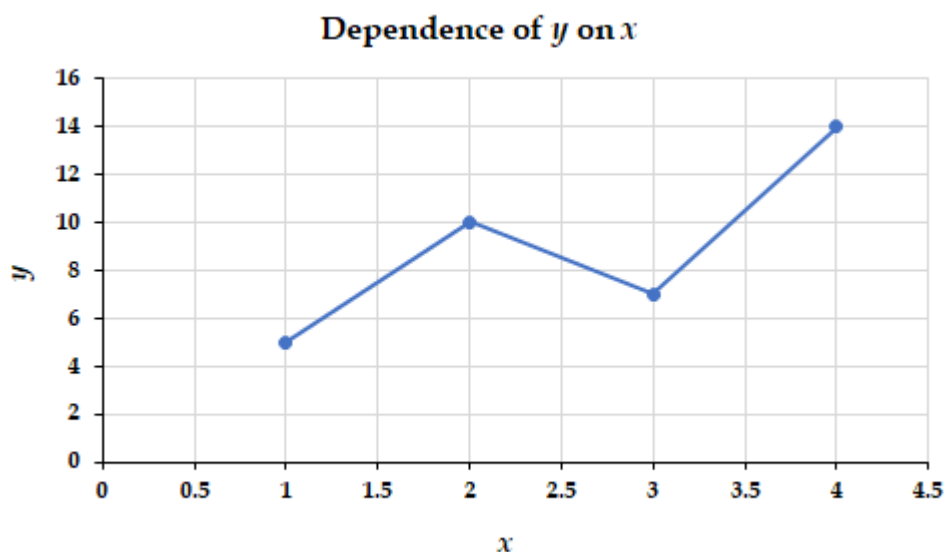
Lorsque la valeur de  $y$  change en fonction de  $x$  (c'est-à-dire que différentes valeurs de  $x$  correspondent à différentes valeurs de  $y$ ), on peut tracer ou esquisser un graphique de ce changement. Le graphique peut être produit en utilisant des valeurs spécifiques pour les paires de données ( $x,y$ ).

#### Graphique de la dépendance de $y$ par rapport à $x$

##### Exemple C.12

$x$	$y$
1	5
2	10
3	7
4	14

Ce tableau contient les points suivants :  $(1,5)$ ,  $(2,10)$ ,  $(3,7)$  et  $(4,14)$ . Chacun de ces points peut être tracé sur un graphique et relié pour produire une représentation graphique de la dépendance de  $y$  par rapport à  $x$ .



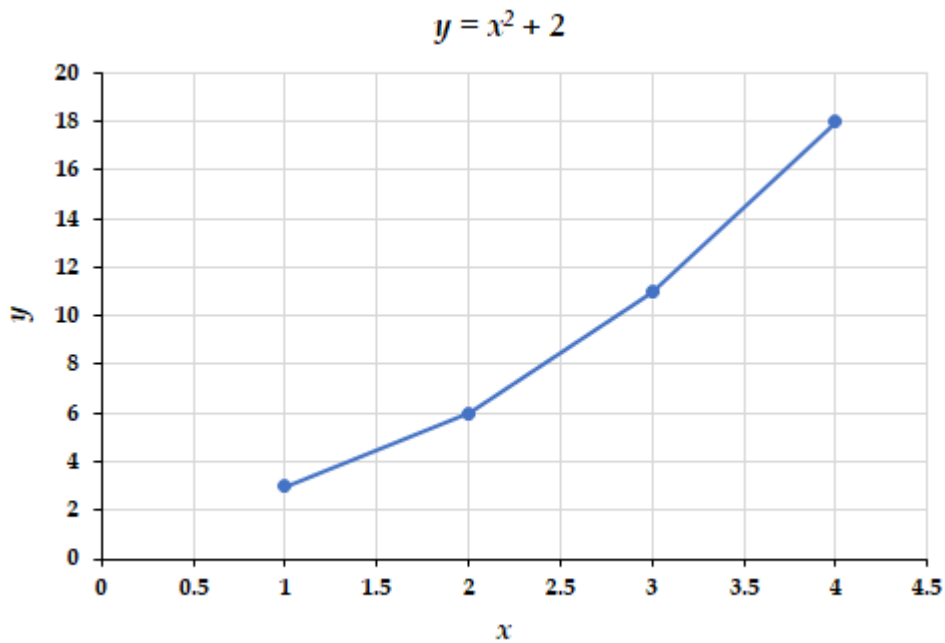
Si la fonction qui décrit la dépendance de  $y$  par rapport à  $x$  est connue, elle peut être utilisée pour calculer les paires de données  $x,y$  qui peuvent ensuite être tracées.

### Tracer des paires de données

#### Exemple C.13

Si nous savons que  $y = x^2 + 2$ , nous pouvons produire un tableau de quelques valeurs  $(x,y)$  et ensuite tracer la ligne sur la base des données indiquées ici.

$x$	$y = x^2 + 2$
1	3
2	6
3	11
4	18



# ANNEXE D | UNITÉS ET FACTEURS DE CONVERSION

<b>Facteur</b>	<b>Nom</b>	<b>Abréviation</b>	<b>Facteur</b>	<b>Nom</b>	<b>Abréviation</b>
$10^1$	déca	da	$10^{-1}$	deci	d
$10^2$	hecto	h	$10^{-2}$	centi	c
$10^3$	kilo	k	$10^{-3}$	milli	m
$10^6$	méga	M	$10^{-6}$	micro	$\mu$
$10^9$	giga	G	$10^{-9}$	nano	n
$10^{12}$	tera	T	$10^{-12}$	pico	p
$10^{15}$	peta	P	$10^{-15}$	femto	f
$10^{18}$	exa	E	$10^{-18}$	atto	a
$10^{21}$	zetta	Z	$10^{-21}$	zepto	z
$10^{24}$	yotta	Y	$10^{-24}$	yocto	y

**Tableau D.1** Préfixes SI

---

*Unité SI : mètre (m)*


---

$$1 \text{ mètre (m)} \approx 39,37 \text{ pouces (po.)}$$

$$1 \text{ centimètre (cm)} = 0,01 \text{ m}$$

$$1 \text{ millimètre (mm)} = 0,001 \text{ m}$$

$$1 \text{ kilomètre (km)} = 1000 \text{ m}$$

$$1 \text{ angström (Å)} = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ pouce (po.)} = 2,54 \text{ cm (exact, définition)}$$


---



---

**Tableau D.2** Unités de longueur

---

*Unité SI : mètre cube (m<sup>3</sup>)*


---

$$1 \text{ litre (L)} = 0,001 \text{ m}^3$$

$$= 1000 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ millilitre (mL)} = 0,001 \text{ L}$$

$$= 1 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ microlitre (μL)} = 10^{-6} \text{ L}$$

$$= 10^{-3} \text{ cm}^3$$


---



---

**Tableau D.3** Unités de volume

---

*Unité SI : kilogramme (kg)*

---

$$1 \text{ gramme (g)} = 0,001 \text{ kg}$$

$$1 \text{ milligramme (mg)} = 0,001 \text{ g}$$

$$1 \text{ kilogramme (kg)} = 1000 \text{ g}$$

$$\approx 2,205 \text{ livres}$$

$$1 \text{ tonne (métrique)} = 1000 \text{ kg}$$

$$1 \text{ livre (lb)} \approx 0,4535924 \text{ kg}$$

$$= 16 \text{ onces}$$

$$1 \text{ unité de masse atomique (uma)} \approx 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

---

---

**Tableau D.4** Unités de masse



---

*Unité SI : joule (J)*

---

$$1 \text{ joule (J)} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

$$\approx 9,4778 \times 10^{-4} \text{ BTU}^1$$

$$1 \text{ calorie thermochimique (cal)} \approx 4,184 \text{ J}$$

$$\approx 4,184 \times 10^7 \text{ erg}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ électron-volt (eV)} \approx 1,60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\approx 23,061 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$1 \text{ calorie nutritionnelle (Cal)} = 1000 \text{ cal}$$

$$\approx 4184 \text{ J}$$

---

---

**Tableau D.5** Unités d'énergie

---

*Unité SI : kelvin (K)*

---

$$0 \text{ kelvin (K)} = -273,15^\circ\text{C}$$

$$= -459,67^\circ\text{F}$$

$$\text{K} = ^\circ\text{C} + 273,15$$

$$^\circ\text{C} = \frac{5}{9} (^\circ\text{F} - 32)$$

$$^\circ\text{F} = \frac{9}{5} (^\circ\text{C}) + 32$$

---

---

**Tableau D.6** Unités de température

---

*Unité SI : pascal (Pa)*

---

1 pascal (Pa)	=	N m <sup>-2</sup>
	=	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>
1 Torr	=	1 mm Hg
1 atmosphère (atm)	=	760 mm Hg
	=	760 Torr
	=	101 325 N m <sup>-2</sup>
	=	101 325 Pa
	=	1,01325 bar
1 bar	=	10 <sup>5</sup> Pa
	=	10 <sup>5</sup> kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>

---

**Tableau D.7** Unités de pression**Analyse dimensionnelle**

L'analyse dimensionnelle est une forme de raisonnement proportionnel. Elle utilise des facteurs de conversion pour convertir une quantité d'une unité à une autre.

<b>Quantité avec unité souhaitée</b>	=	<b>Quantité avec unité donnée</b>	×	<b>Facteur de conversion</b>
--	---	---------------------------------------	---	------------------------------

---

En général, cette méthode commence par la valeur donnée qui sera ensuite multipliée ou divisée par un rapport ou une proportion connue. Lors de l'établissement des ratios, l'unité du dénominateur doit correspondre à celle du numérateur de la valeur donnée. En continuant avec l'unité du numérateur dans le

rapport suivant, elle doit correspondre au dénominateur du rapport suivant ou des unités nécessaires pour la réponse.

Par exemple, disons que vous essayez de convertir 3,41 grammes de He en un certain nombre d'atomes de He. Vous identifieriez 3,41 grammes comme la quantité donnée avec les grammes comme unité donnée. La première étape consiste toujours à placer la quantité donnée devant votre équation. Ensuite, trouvez un rapport qui vous aidera à convertir les unités de grammes en atomes. Comme vous l'avez probablement déjà deviné, vous devez utiliser quelques ratios pour vous aider dans ce problème. Le rapport que  $4,002 \text{ g de He} = 1 \text{ mole (masse molaire)}$  vous aidera dans ce problème. Le nombre d'Avogadro,  $6,022 \times 10^{23} \text{ atomes} = 1 \text{ mole}$ , vous aidera également à résoudre ce problème. Ensuite, vous réglez vos rapports de manière à ce que vos unités s'annulent avec succès (la même unité doit se trouver au numérateur de l'équation et également au dénominateur de l'équation). Enfin, vous multipliez pour obtenir votre réponse finale. Comme toujours, votre réponse finale doit contenir le bon nombre de sig figs et les bonnes unités.

$$3,41\text{g} \times 1\text{mole} / 4,002\text{g} \times 6,022 \times 10^{23} \text{atomes} / 1\text{mole} = 5,13 \times 10^{23} \text{atomes}$$

### **Inverser le facteur de conversion**

Notez qu'un facteur de conversion peut être inversé. Par exemple, les jours sont convertis en heures en multipliant les jours par le facteur de conversion de 24. La conversion peut être inversée en divisant les heures par 24 pour obtenir les jours. Le  $1/24$  réciproque pourrait être considéré comme le facteur de conversion inverse pour une conversion d'heures en jours. Le terme "facteur de conversion" est le multiplicateur, et non le diviseur, qui donne le résultat.

### **Considérons la relation suivante**

$$1\text{kg} / 1000\text{g} = 1000\text{g} / 1\text{kg}$$

Les deux fractions sont égales à 1 lorsque les unités sont ignorées. Comme les quotients sont toutes deux égales à 1, cela ne change pas l'équation, seulement les valeurs numériques relatives avec diverses unités.

### **Résoudre les problèmes d'analyse dimensionnelle**

Pour les problèmes d'analyse dimensionnelle, suivez cette liste d'étapes :

Identifiez le montant donné avec les unités données (voir le concept précédent pour plus d'informations).

Identifiez les facteurs de conversion qui vous aideront à passer de vos unités d'origine à l'unité souhaitée.

Configurez votre équation de manière à ce que vos unités non désirées s'annulent pour vous donner les unités désirées. Une unité s'annulera si elle apparaît à la fois au numérateur et au dénominateur pendant l'équation.

Multipliez par pour obtenir votre réponse finale. N'oubliez pas les unités et les sig figs !

### **Exemples de problèmes**

Combien d'heures en 3 jours ?

### **Solution**

1. Identifier les données : 3 jours

2. Identifiez les facteurs de conversion qui vous aideront à passer de vos unités d'origine à l'unité souhaitée :

24heures1jour

3. Configurez votre équation de manière à ce que vos unités non souhaitées s'annulent pour vous donner les unités souhaitées : 3 jours ×

24heures1jour

4. Multipliez par pour obtenir votre réponse finale : 72 heures

**Conversion entre taupes et grammes**

Trouvez la quantité de taupes dans 22,34 g d'eau.

**Solution**

$22,34\text{gH}_2\text{O} \times \frac{1\text{molH}_2\text{O}}{18\text{gH}_2\text{O}} = 1,24\text{molesdeH}_2\text{O}$

# ANNEXE E | FORMULES ET CONSTANTES PHYSIQUES FONDAMENTALES

---

## Formules clés

### Généralités

---

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

$$c = \frac{n}{V}$$

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{actual yield}}{\text{theoretical yield}} \times 100\%$$

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_T}$$

---

### Gaz

---

$$PV = nRT$$

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$P_T = \sum_{i=1}^n P_i = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

$$P_A = \chi_A P_T$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$E_K = \frac{1}{2} m \overline{u^2}$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}}$$

$$\frac{\text{Rate A}}{\text{Rate B}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_B}{\mathcal{M}_A}}$$

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

---

### Thermochimie

$$\Delta U = q + W \quad W_{\text{system}} = -P\Delta V = -\Delta nRT \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$q_P = \Delta U + P\Delta V \quad q = mc\Delta T \quad q = n\Delta H$$

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum n\Delta H_f^{\circ} \text{ products} - \sum n\Delta H_f^{\circ} \text{ reactants}$$

---

### Équilibre chimique

---

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} \quad \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

---

### Équilibres acide/base

---

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$K_a \times K_b = K_W \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$$

---

### Cinétique chimique

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

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

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

---

### Structure atomique

---

$$E = h\nu$$

$$c = \nu\lambda$$

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

---

### Constantes physiques fondamentales

Nom et symbole	Valeur
Unité de masse atomique ( $uma$ )	$1,6605390 \times 10^{-27}$ kg
Le numéro d'Avogadro ( $N_A$ )	$6,0221408 \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>
La constante de Boltzmann ( $k_B$ )	$1,380648 \times 10^{-23}$ J K <sup>-1</sup>
Rapport charge/masse pour l'électron ( $e/m_e$ )	$1,75882002 \times 10^{11}$ C kg <sup>-1</sup>
Charge des électrons ( $e$ )	$1,60217662 \times 10^{-19}$ C
Masse au repos des électrons ( $m_e$ )	$9,1093836 \times 10^{-31}$ kg
La constante de Faraday ( $F$ )	$9,6485333 \times 10^4$ C mol <sup>-1</sup>
Constante des gaz ( $R$ )	$8,314460$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	$8,20573 \times 10^{-2}$ L atm mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	$8,314460$ m <sup>3</sup> Pa mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	$8,314460$ L kPa mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	$8,314460 \times 10^{-2}$ bar L mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Volume molaire d'un gaz idéal, 1 atm, 273,15 K	$22,41396$ L mol <sup>-1</sup>
Volume molaire d'un gaz idéal, 1 bar, 273,15 K	$22,71095$ L mol <sup>-1</sup>
Masse au repos des neutrons ( $m_n$ )	$1,6749275 \times 10^{-27}$ kg
La constante de Planck ( $h$ )	$6,6260700 \times 10^{-34}$ J s
Masse au repos du proton ( $m_p$ )	$1,6726219 \times 10^{-27}$ kg
Constante de Rydberg ( $R_H$ )	$1,0973731568 \times 10^7$ m <sup>-1</sup>



$$2,1798723 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Vitesse de la lumière (dans le vide) ( $c$ )

$$2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

---

---

**Tableau E.1** Constantes physiques fondamentales et leurs valeurs

**RÉFÉRENCE**

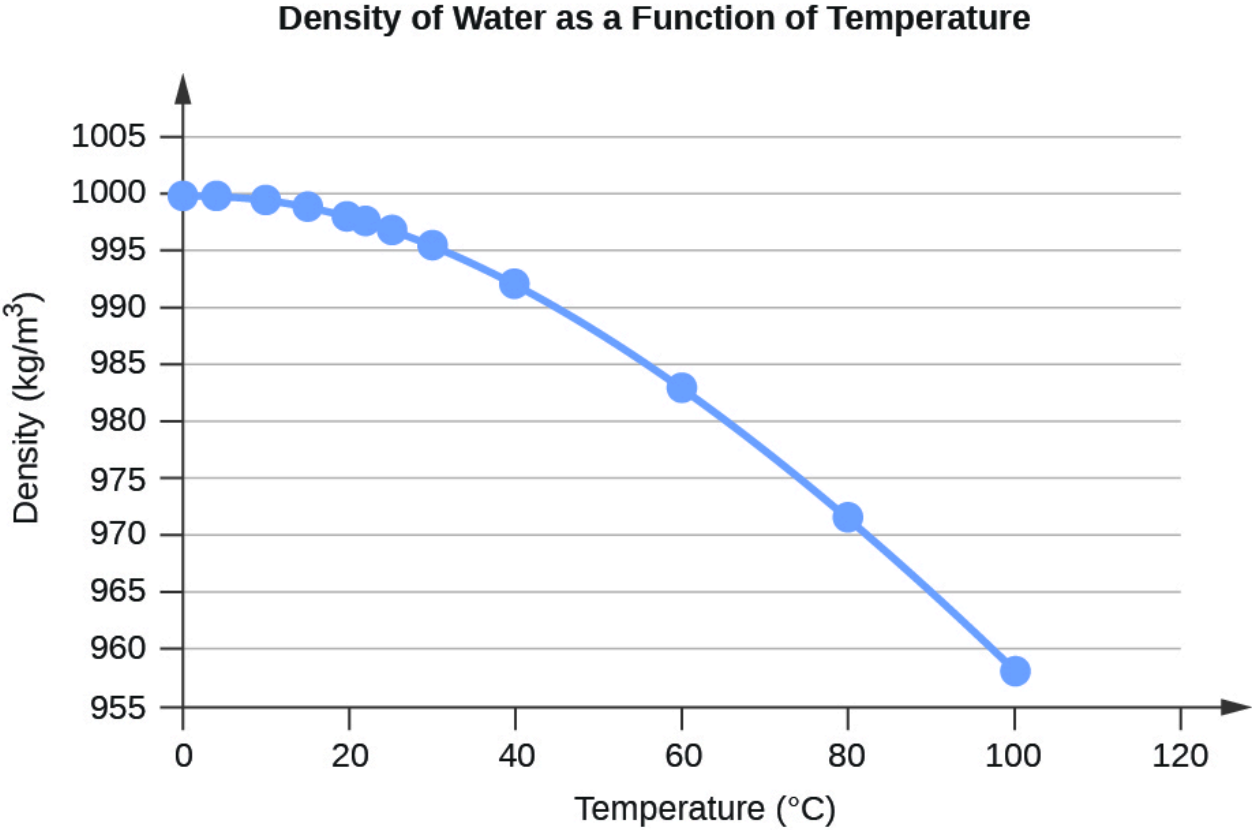
1) “CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants : 2018” in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100e édition (version Internet 2019), John R. Rumble, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

# ANNEXE F | PROPRIÉTÉS DE L'EAU

---

Température <sup>1</sup>	Densité <sup>2</sup>
0	999,84
4	999,9749 (densité maximale)
10	999,7027
15	999,1026
20	998,2067
22	997,7730
25*	997,0470
30	995,6488
40	992,2152
60	983,20
80	971,79
99,974	958,37

**Tableau F.1** Densité de l'eau ( $\text{kg/m}^3$ ) à différentes températures ( $^{\circ}\text{C}$ )



**Figure F.1** Densité de l'eau en fonction de la température

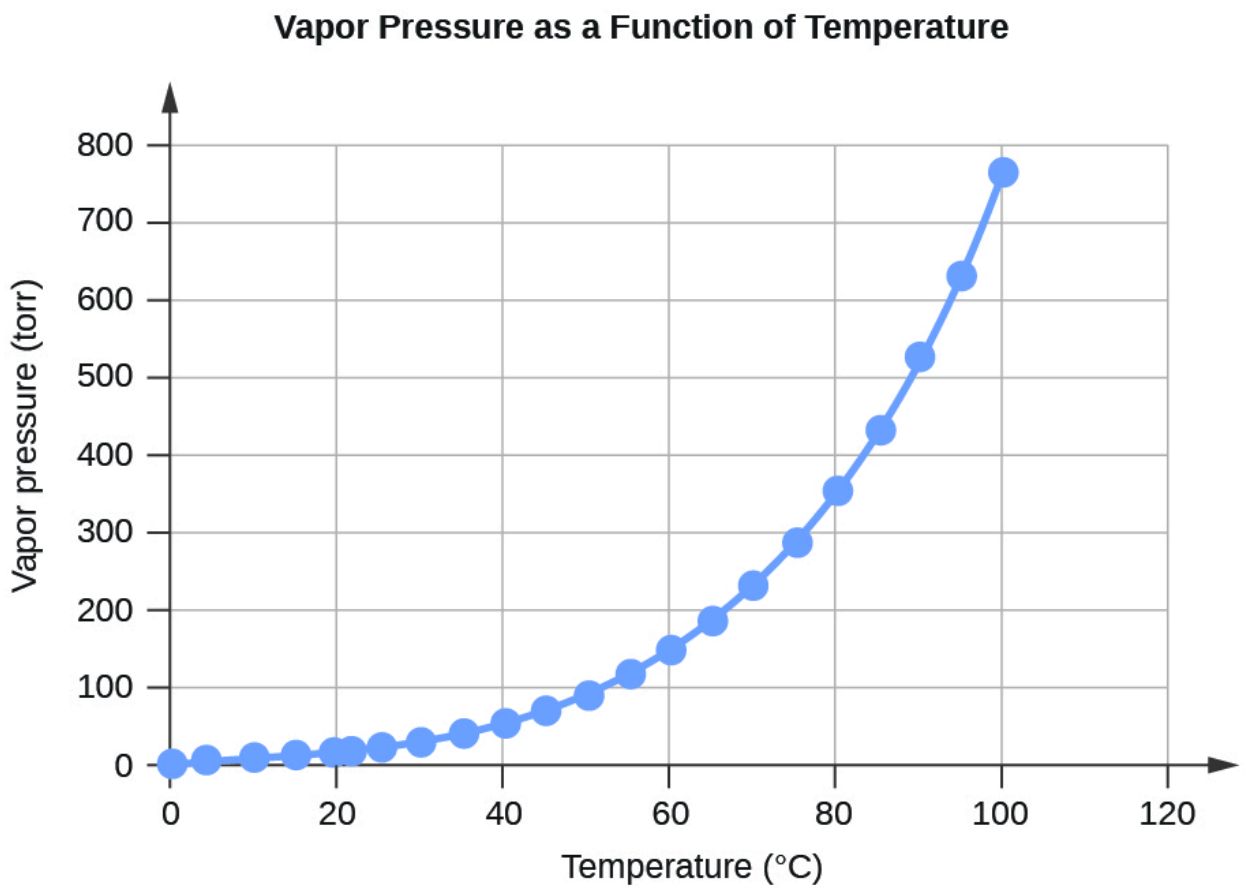
---

<b>Température</b>	<b>Pression de vapeur (Torr)</b>	<b>Pression de vapeur (Pa)</b>
-10	1,95	259,9
-5	3,08	401,7
-2	3,88	517,7
0,01	4,59	611,6
2	5,30	706,0
4	6,10	813,6
6	7,02	935,4
8	8,05	1073,0
10	9,21	1228,2
12	10,52	1402,8
14	11,99	1599,0
15	12,79	1705,6
16	13,64	1818,8
18	15,49	2064,7
19	16,48	2197,8
20	17,55	2339,3
21	18,66	2487,7
22	19,84	2645,3

23	21,08	2810,4
24	22,40	2985,8
25	23,78	3169,9
26	25,23	3363,9
27	26,75	3567,0
28	28,38	3783,1
29	30,06	4007,8
30	31,86	4247,0
35	42,20	5626,7
40	55,39	7384,9
45	71,93	9589,8
50	92,65	12352
55	118,1	15752
60	149,6	19946
65	187,7	25022
70	234,0	31201
75	289,2	38563
80	355,6	47414
85	433,6	57815

90	526,4	70182
95	634,0	84529
99	733,2	97759
100	760,7	$1,0142 \times 10^5$
101,0	787,49	$1,0499 \times 10^5$

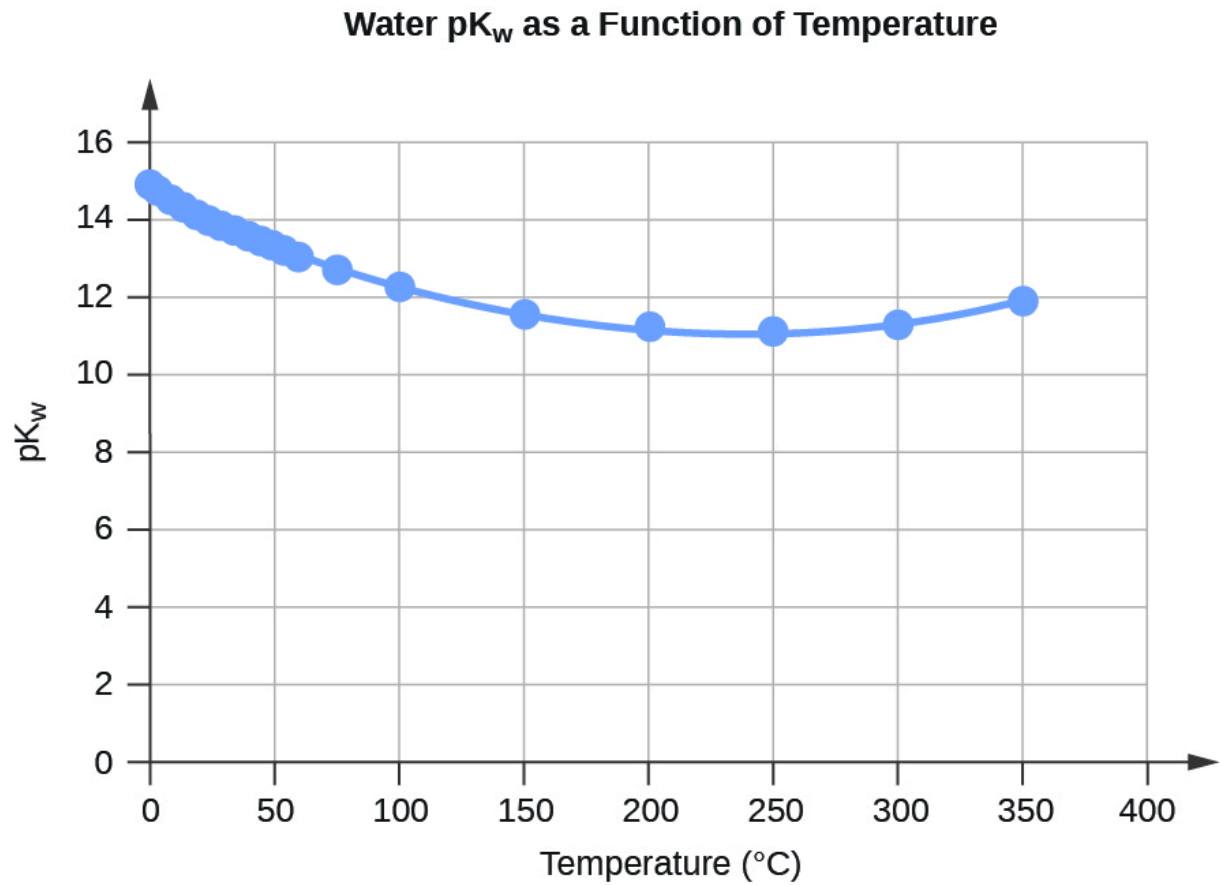
**Tableau F.2** Pression de vapeur d'eau à différentes températures (°C)



**Figure F.2** Pression de vapeur en fonction de la température

Température	$K_W 10^{-14}$	$pK_W^3$
0	0,113	14,947
5	0,184	14,734
10	0,292	14,534
15	0,453	14,344
20	0,684	14,165
25	1,012	13,995
30	1,469	13,833
35	2,089	13,680
40	2,917	13,535
45	4,018	13,396
50	5,433	13,265
55	7,244	13,140
60	9,550	13,020
75	20,14	12,696
100	55,98	12,252

**Tableau F.3** Eau  $K_W$  et  $pK_W$  à différentes températures (°C)



**Figure F.3** Eau  $pK_w$  en fonction de la température

---

**Capacité thermique spécifique de l'eau**

---

$$c(\text{H}_2\text{O}(l)) = 4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}(s)) = 2,13 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}(g)) = 2,01 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$


---

**Tableau F.4** Capacité thermique spécifique de l'eau



---

**Températures normales de fonte et d'ébullition de l'eau et enthalpies des transitions**


---

	Température (K)	$\Delta H$ (kJ/mol)
la fusion ( $\Delta H_{fus}$ )	273,15	6,01
bouillant ( $\Delta H_{vap}$ )	373,15	40,65 (43,98 à 298 K)

---

**Tableau F.5** Températures standard de fusion et d'ébullition de l'eau et enthalpies des transitions

---

**Constantes cryoscopiques (dépression du point de congélation) et ébullioscopiques (élévation du point d'ébullition) de l'eau**


---

 $K_f = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$  (constante cryoscopique)

 $K_b = 0,513 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$  (constante ébullioscopique)

---

**Tableau F.6** Constantes cryoscopiques (dépression du point de congélation) et ébullioscopiques (élévation du point d'ébullition) de l'eau

---

<sup>1</sup>Les données pour  $t < 0 \text{ } ^\circ\text{C}$  concernent l'eau surfondue

<sup>2</sup>Pour tous les calculs en cours, sauf indication contraire, supposons que la densité de l'eau est de  $1000 \text{ kg/m}^3 = 1,00 \text{ g/mL}$  à  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ 
<sup>3</sup> $\text{p}K_W = -\log_{10}(K_W)$ 
**RÉFÉRENCES**

- 1) "Ionization Constant of Normal and Heavy Water" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100e édition (version Internet 2019), John R. Rumble, éd., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- 2) "Standard Density of Water" dans le CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100e édition (version Internet 2019), John R. Rumble, éd., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- 3) "Vapor Pressure, Enthalpy of Vaporization, and Surface Tension of Water" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 101st Edition (Internet Version 2020), John R. Rumble, éd., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

4) "Vapor Pressure of Water from 0 to 370°C" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2008), John R. Rumble, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

# ANNEXE G | ENTHALPIES STANDARD DE FORMATION POUR CERTAINES SUBSTANCES

---

Toutes les enthalpies de formation énumérées ci-dessous pour des substances sélectionnées sont définies à l'état standard de 298,15 K et 1 bar (100 kPa).

Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Aluminium</b>	
Al ( <i>s</i> )	0,0
Al ( <i>g</i> )	330,0
Al <sup>3+</sup> ( <i>aq</i> )	-531,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-1675,7
AlF <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-1510,4
AlCl <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-704,2
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O ( <i>s</i> )	-2691,57
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-724,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-3445,06
<b>Antimoine</b>	
Sb ( <i>s</i> )	0,0
Sb ( <i>g</i> )	262,3
Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ( <i>s</i> )	-1440,55
SbCl <sub>3</sub> ( <i>g</i> )	-313,8
SbCl <sub>5</sub> ( <i>g</i> )	-394,34
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-174,89
SbCl <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-382,2

$\text{SbOCl} (s)$	-374,0
<hr/>	
<b>Argent</b>	
<hr/>	
$\text{Ag} (s)$	0,0
$\text{Ag} (g)$	284,9
$\text{Ag}^+ (aq)$	105,6
$\text{Ag}_2\text{O} (s)$	-31,1
$\text{AgCl} (s)$	-127,0
$\text{Ag}_2\text{S} (s)$	-32,6
<hr/>	
<b>Arsenic</b>	
<hr/>	
$\text{As} (s)$	0,0
$\text{As} (g)$	302,5
$\text{As}_4 (g)$	143,9
$\text{As}_4\text{O}_6 (s)$	-1313,94
$\text{As}_2\text{O}_5 (s)$	-924,9
$\text{AsCl}_3 (g)$	-261,5
$\text{As}_2\text{S}_3 (s)$	-169,0
$\text{AsH}_3 (g)$	66,44
$\text{H}_3\text{AsO}_4 (s)$	-906,3
<hr/>	
<b>Azote</b>	
<hr/>	

---

$\text{N}_2 (g)$	0,0
$\text{N} (g)$	472,7
$\text{NO} (g)$	91,3
$\text{NO}_2 (g)$	33,2
$\text{N}_2\text{O} (g)$	81,6
$\text{N}_2\text{O}_3 (g)$	86,6
$\text{NO}_3^- (aq)$	-207,4
$\text{N}_2\text{O}_4 (g)$	11,1
$\text{N}_2\text{O}_5 (g)$	13,3
$\text{NH}_3 (g)$	-45,9
$\text{NH}_4^+ (aq)$	-132,5
$\text{N}_2\text{H}_4 (l)$	50,6
$\text{N}_2\text{H}_4 (g)$	95,4
$\text{NH}_4\text{NO}_3 (s)$	-365,6
$\text{NH}_4\text{Cl} (s)$	-314,4
$\text{NH}_4\text{Br} (s)$	-270,8
$\text{NH}_4\text{I} (s)$	-201,4
$\text{NH}_4\text{NO}_2 (s)$	-256,5
$\text{HNO}_3 (l)$	-174,1

$\text{HNO}_3 (g)$	-133,9
<hr/>	
<b>Baryum</b>	
<hr/>	
$\text{Ba} (s)$	0,0
$\text{Ba} (g)$	180,0
$\text{Ba}^{2+} (aq)$	-537,6
$\text{BaO} (s)$	-548,0
$\text{BaCl}_2 (s)$	-855,0
$\text{BaSO}_4 (s)$	-1473,2
<hr/>	
<b>Béryllium</b>	
<hr/>	
$\text{Be} (s)$	0,0
$\text{Be} (g)$	324,0
$\text{BeO} (s)$	-609,4
<hr/>	
<b>Bismuth</b>	
<hr/>	
$\text{Bi} (s)$	0,0
$\text{Bi} (g)$	207,1
$\text{Bi}_2\text{O}_3 (s)$	-573,9
$\text{BiCl}_3 (s)$	-379,1
$\text{Bi}_2\text{S}_3 (s)$	-143,1
<hr/>	
<b>Bore</b>	
<hr/>	

---

B ( <i>s</i> )	0,0
B ( <i>g</i> )	565,0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-1273,5
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ( <i>g</i> )	36,4
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-1094,3
BF <sub>3</sub> ( <i>g</i> )	-1136,0
BCl <sub>3</sub> ( <i>g</i> )	-403,8
B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ( <i>l</i> )	-541,0
HBO <sub>2</sub> ( <i>s</i> )	-794,3

---

**Brome**

---

Br <sub>2</sub> ( <i>l</i> )	0,0
Br <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	30,9
Br ( <i>g</i> )	111,9
Br <sup>-</sup> ( <i>aq</i> )	-121,6
BrF <sub>3</sub> ( <i>g</i> )	-255,6
HBr ( <i>g</i> )	-36,3

---

**Cadmium**

---

Cd ( <i>s</i> )	0,0
Cd ( <i>g</i> )	111,8



$\text{Cd}^{2+} (aq)$	-75,9
$\text{CdO} (s)$	-258,4
$\text{CdCl}_2 (s)$	-391,5
$\text{CdSO}_4 (s)$	-933,3
$\text{CdS} (s)$	-161,9

---

### Calcium

---

$\text{Ca} (s)$	0,0
$\text{Ca} (g)$	177,8
$\text{Ca}^{2+} (aq)$	-542,8
$\text{CaO} (s)$	-634,9
$\text{Ca(OH)}_2 (s)$	-985,2
$\text{CaSO}_4 (s)$	-1434,5
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (s)$	-2022,63
$\text{CaCO}_3 (s)$ (calcite)	-1207,6
$\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (s)$	-1752,68

---

### Carbone

---

$\text{C} (s)$ (graphite)	0,0
$\text{C} (s)$ (diamant)	1,9
$\text{C} (g)$	716,7

CO ( <i>g</i> )	-110,5
CO <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	-393,5
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ( <i>aq</i> )	-677,1
CH <sub>4</sub> ( <i>g</i> )	-74,6
CH <sub>3</sub> OH ( <i>l</i> )	-239,2
CH <sub>3</sub> OH ( <i>g</i> )	-201,0
CCl <sub>4</sub> ( <i>l</i> )	-128,2
CCl <sub>4</sub> ( <i>g</i> )	-95,7
CHCl <sub>3</sub> ( <i>l</i> )	-134,1
CHCl <sub>3</sub> ( <i>g</i> )	-102,7
CS <sub>2</sub> ( <i>l</i> )	89,0
CS <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	116,7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	227,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ( <i>g</i> )	52,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ( <i>g</i> )	-84,0
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H ( <i>l</i> )	-484,3
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H ( <i>g</i> )	-432,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <i>l</i> )	-277,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <i>g</i> )	-234,8

$\text{HCO}_3^- (aq)$	-692,0
$\text{C}_3\text{H}_8 (g)$	-103,8
$\text{C}_6\text{H}_6 (g)$	82,9
$\text{C}_6\text{H}_6 (l)$	49,1
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 (l)$	-124,2
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 (g)$	-95,4
$\text{CH}_3\text{Cl} (g)$	-81,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} (l)$	-136,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} (g)$	-112,1
$\text{C}_2\text{N}_2 (g)$	306,7
$\text{HCN} (l)$	108,9
$\text{HCN} (g)$	135,1

---

**Césium**


---

$\text{Cs}^+ (aq)$	-258,3
--------------------	--------

---

**Chlore**


---

$\text{Cl}_2 (g)$	0,0
$\text{Cl} (g)$	121,3
$\text{Cl}^- (aq)$	-167,2
$\text{ClF} (g)$	-50,3

$\text{ClF}_3 (g)$	-163,2
$\text{Cl}_2\text{O} (g)$	80,3
$\text{Cl}_2\text{O}_7 (l)$	238,1
$\text{Cl}_2\text{O}_7 (g)$	272,0
$\text{HCl} (g)$	-92,3
$\text{HClO}_4 (l)$	-40,6

---

### Chrome

---

$\text{Cr} (s)$	0,0
$\text{Cr} (g)$	396,6
$\text{CrO}_4^{2-} (aq)$	-881,2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (aq)$	-1490,3
$\text{Cr}_2\text{O}_3 (s)$	-1139,7
$\text{CrO}_3 (g)$	-292,9
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (s)$	-1806,7

---

### Cobalt

---

$\text{Co} (s)$	0,0
$\text{Co}^{2+} (aq)$	-58,2
$\text{Co}^{3+} (aq)$	92,0
$\text{CoO} (s)$	-237,9

$\text{Co}_3\text{O}_4 (s)$  -891,0

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 (s)$  -420,5

---

### **Cuivre**

---

$\text{Cu} (s)$  0,0

$\text{Cu} (g)$  337,4

$\text{Cu}^+ (aq)$  71,7

$\text{Cu}^{2+} (aq)$  64,8

$\text{CuO} (s)$  -157,3

$\text{Cu}_2\text{O} (s)$  -168,6

$\text{CuS} (s)$  -53,1

$\text{Cu}_2\text{S} (s)$  -79,5

$\text{CuSO}_4 (s)$  -771,4

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (s)$  -302,9

---

### **Étain**

---

$\text{Sn} (s)$  0,0

$\text{Sn} (g)$  301,2

$\text{SnO} (s)$  -280,7

$\text{SnO}_2 (s)$  -577,6

$\text{SnCl}_4 (l)$  -511,3

$\text{SnCl}_4 (g)$	-471,5
<hr/>	
<b>Fer</b>	
<hr/>	
$\text{Fe} (s)$	0,0
$\text{Fe} (g)$	416,3
$\text{Fe}^{2+} (aq)$	-89,1
$\text{Fe}^{3+} (aq)$	-48,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 (s)$	-824,2
$\text{Fe}_3\text{O}_4 (s)$	-1118,4
$\text{Fe}(\text{CO})_5 (l)$	-774,0
$\text{Fe}(\text{CO})_5 (g)$	-733,87
$\text{FeCl}_2 (s)$	-341,8
$\text{FeCl}_3 (s)$	-399,5
$\text{FeO} (s)$	-272,0
$\text{Fe}(\text{OH})_2 (s)$	-569,0
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$	-823,0
$\text{FeS} (s)$	-100,0
$\text{Fe}_3\text{C} (s)$	25,1
<hr/>	
<b>Fluor</b>	
<hr/>	
$\text{F}_2 (g)$	0,0

F (g)	79,4
F <sup>-</sup> (aq)	-332,6
F <sub>2</sub> O (g)	24,5
HF (g)	-273,3

---

**Hydrogène**

---

H <sub>2</sub> (g)	0,0
H (g)	218,0
H <sup>+</sup> (aq)	0
OH <sup>-</sup> (aq)	-230,0
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	-285,8
H <sub>2</sub> O (l)	-285,8
H <sub>2</sub> O (g)	-241,8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	-136,3
HF (g)	-273,3
HCl (g)	-92,3
HBr (g)	-36,3
HI (g)	26,5
H <sub>2</sub> S (g)	-20,6

$\text{H}_2\text{Se} (g)$	29,7
<hr/>	
<b>Iodine</b>	
<hr/>	
$\text{I}_2 (s)$	0,0
$\text{I}_2 (g)$	62,4
$\text{I} (g)$	106,8
$\text{I}^- (aq)$	-55,2
$\text{SI} (g)$	-95,7
$\text{ICl} (g)$	17,8
$\text{IBr} (g)$	40,8
$\text{IF}_7 (g)$	-943,91
$\text{HI} (g)$	26,5
<hr/>	
<b>Lithium</b>	
<hr/>	
$\text{Li} (s)$	0,0
$\text{Li} (g)$	159,3
$\text{Li}^+ (aq)$	-278,5
$\text{LiH} (s)$	-90,5
$\text{Li}(\text{OH}) (s)$	-487,5
$\text{LiF} (s)$	-616,0
$\text{Li}_2\text{CO}_3 (s)$	-1215,9
<hr/>	



---

**Magnésium**


---

$\text{Mg}^{2+} (aq)$	-466,9
-----------------------	--------

---

**Manganèse**


---

$\text{Mn} (s)$	0,0
$\text{Mn} (g)$	280,7
$\text{Mn}^{2+} (aq)$	-220,8
$\text{MnO} (s)$	-385,2
$\text{MnO}_2 (s)$	-520,0
$\text{Mn}_2\text{O}_3 (s)$	-959,0
$\text{Mn}_3\text{O}_4 (s)$	-1387,8
$\text{MnO}_4^- (aq)$	-541,4
$\text{MnO}_4^{2-} (aq)$	-653,0

---

**Mercure**


---

$\text{Hg} (l)$	0,0
$\text{Hg} (g)$	61,4
$\text{Hg}^{2+} (aq)$	171,1
$\text{Hg}_2^{2+} (aq)$	172,4
$\text{HgO} (s)$ (rouge)	-90,8
$\text{HgO} (s)$ (jaune)	-90,5

HgCl <sub>2</sub> (s)	-224,3
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	-265,4
HgS (s) (rouge)	-58,2
HgS (s) (noir)	-53,6
HgSO <sub>4</sub> (s)	-707,5

---

**Nickel**

---

Ni <sup>2+</sup> (aq)	-54,0
-----------------------	-------

---

**Oxygène**

---

O <sub>2</sub> (g)	0,0
O (g)	249,2
O <sub>3</sub> (g)	142,7

---

**Phosphore**

---

P <sub>4</sub> (s)	0,0
P <sub>4</sub> (g)	58,9
P (g)	316,5
PH <sub>3</sub> (g)	5,4
PCl <sub>3</sub> (g)	-287,0
PCl <sub>5</sub> (g)	-374,9
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1640,1

$P_4O_{10}(s)$	-2984,0
$PO_4^{3-}(aq)$	-1277,4
$HPO_3(s)$	-948,5
$HPO_4^{2-}(aq)$	-1292,1
$H_2PO_4^{2-}(aq)$	-1296,3
$H_3PO_2(s)$	-604,6
$H_3PO_3(s)$	-964,4
$H_3PO_4(s)$	-1284,4
$H_3PO_4(l)$	-1271,7
$H_4P_2O_7(s)$	-2241,0
$POCl_3(l)$	-597,1
$POCl_3(g)$	-558,5

---

**Plomb**


---

$Pb(s)$	0,0
$Pb(g)$	195,2
$Pb^{2+}(aq)$	-1,7
$PbO(s)$ (jaune)	-217,3
$PbO(s)$ (rouge)	-219,0
$Pb(OH)_2(s)$	-515,9

PbS ( <i>s</i> )	-100,4
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>s</i> )	-451,9
PbO <sub>2</sub> ( <i>s</i> )	-277,4
PbCl <sub>2</sub> ( <i>s</i> )	-359,4

---

**Potassium**

---

K ( <i>s</i> )	0,0
K ( <i>g</i> )	89,0
K <sup>+</sup> ( <i>aq</i> )	-252,4
KF ( <i>s</i> )	-567,3
KCl ( <i>s</i> )	-436,5

---

**Rubidium**

---

Rb <sup>+</sup> ( <i>aq</i> )	-251,2
-------------------------------	--------

---

**Silicium**

---

Si ( <i>s</i> )	0,0
Si ( <i>g</i> )	450,0
SiO <sub>2</sub> ( <i>s</i> )	-910,7
SiH <sub>4</sub> ( <i>g</i> )	34,3
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-1188,7
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> ( <i>s</i> )	-1481,1

SiF <sub>4</sub> (g)	-1615,0
SiCl <sub>4</sub> (l)	-687,0
SiCl <sub>4</sub> (g)	-657,0
SiC (s, <i>bêta-cubique</i> )	-65,3
SiC (s, <i>alpha hexagonal</i> )	-62,8

---

### Sodium

---

Na (s)	0,0
Na (g)	107,5
Na <sup>+</sup> (aq)	-240,1
Na <sub>2</sub> O (s)	-414,2
NaCl (s)	-411,2

---

### Strontium

---

Sr <sup>2+</sup> (aq)	-545,8
-----------------------	--------

---

### Soufre

---

S <sub>8</sub> (s) (losange)	0,0
S (g)	277,2
S <sup>2-</sup> (aq)	33,1
SO <sub>2</sub> (g)	-296,8
SO <sub>3</sub> (g)	-395,7

$\text{SO}_4^{2-} (aq)$	-909,3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (aq)$	-652,3
$\text{H}_2\text{S} (g)$	-20,6
$\text{HS}^- (aq)$	-17,6
$\text{H}_2\text{SO}_4 (l)$	-814,0
$\text{HSO}_4^- (aq)$	-887,3
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 (s)$	-1273,6
$\text{SF}_4 (g)$	-763,2
$\text{SF}_6 (g)$	-1220,5
$\text{SCl}_2 (l)$	-50,0
$\text{SCl}_2 (g)$	-19,7
$\text{S}_2\text{Cl}_2 (l)$	-59,4
$\text{S}_2\text{Cl}_2 (g)$	-19,50
$\text{SOCl}_2 (g)$	-212,5
$\text{SOCl}_2 (l)$	-245,6
$\text{SO}_2\text{Cl}_2 (l)$	-394,1
$\text{SO}_2\text{Cl}_2 (g)$	-364,0

---

**Titane**

---

$\text{Ti} (s)$	0,0
-----------------	-----

Ti ( <i>g</i> )	473,0
TiO <sub>2</sub> ( <i>s</i> )	-944,0
TiCl <sub>4</sub> ( <i>l</i> )	-804,2
TiCl <sub>4</sub> ( <i>g</i> )	-763,2

---

**Tungstène**


---

W ( <i>s</i> )	0,0
W ( <i>g</i> )	849,4
WO <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-842,9

---

**Zinc**


---

Zn ( <i>s</i> )	0,0
Zn ( <i>g</i> )	130,4
Zn <sup>2+</sup> ( <i>aq</i> )	-153,9
ZnO ( <i>s</i> )	-350,5
ZnCl <sub>2</sub> ( <i>s</i> )	-415,1
ZnS ( <i>s</i> )	-206,0
ZnSO <sub>4</sub> ( <i>s</i> )	-982,8
ZnCO <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-812,8

---

**Complexes**


---

[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub> , <i>cis</i>	-898,7
--	--------

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ , <i>trans</i>	-896,2
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	-837,6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$	-2733,0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , <i>cis</i>	-874,9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , <i>trans</i>	-877,4
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ , <i>cis</i>	-689,5
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , <i>cis</i>	-681,2
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , <i>trans</i>	-677,4
$[\text{Co}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_3$	-762,7
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_2$	-595,8
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_2$	-475,3
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$	-519,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	-1034,7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$	-1088,7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	-1282,0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	-1017,1
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	-725,5
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	-994,1
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	-923,8



$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	-808,3
--	--------

---

---

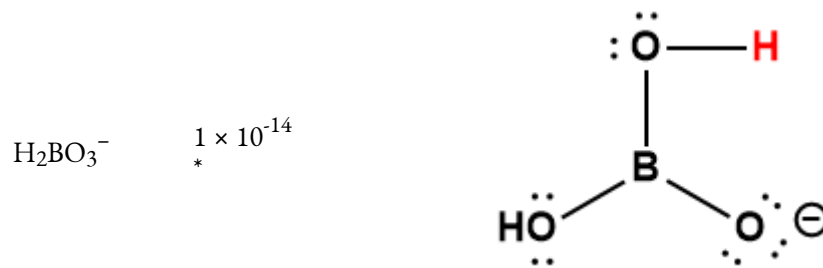
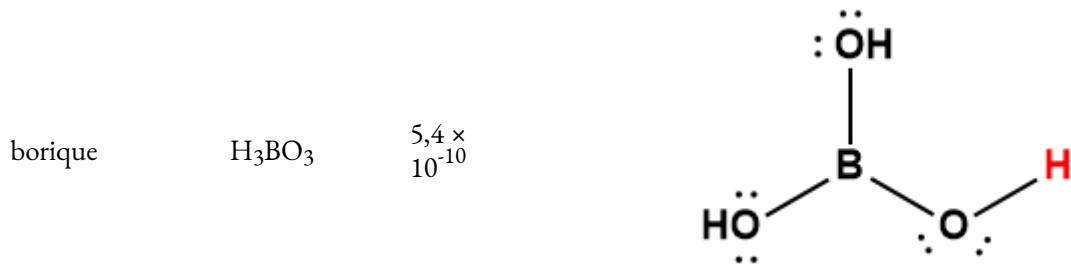
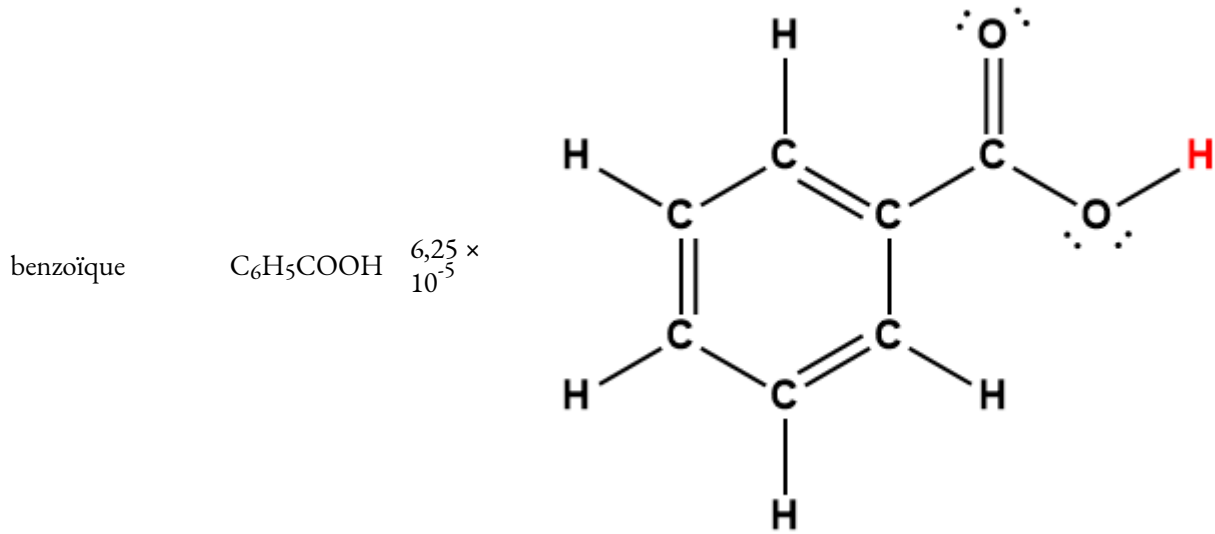
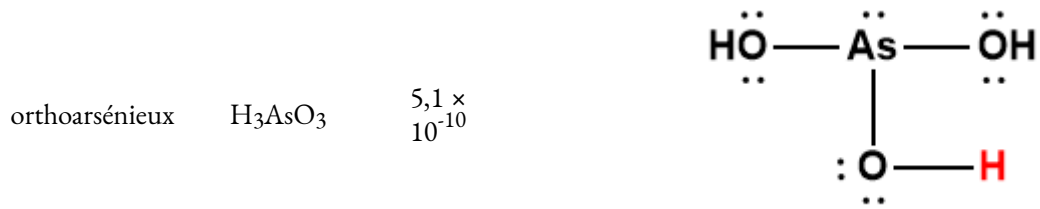
### RÉFÉRENCE

1) “Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances” dans le Handbook of Chemistry and Physics du CRC, 100e édition (version Internet 2019), John R. Rumble, éd., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

# ANNEXE H | CONSTANTES D'IONISATION DES ACIDES FAIBLES

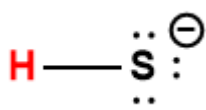
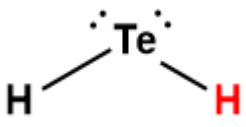
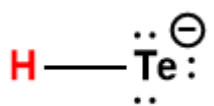
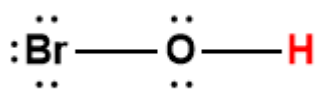
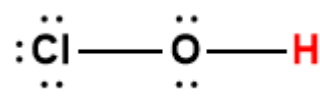
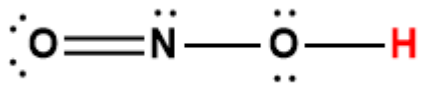
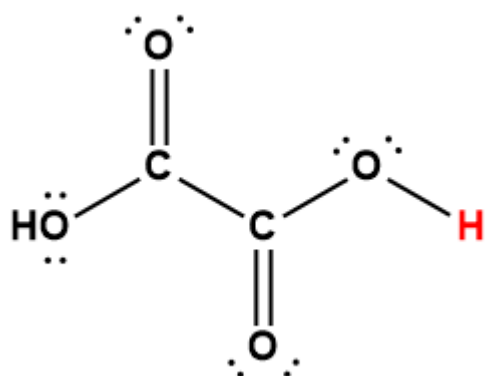
---

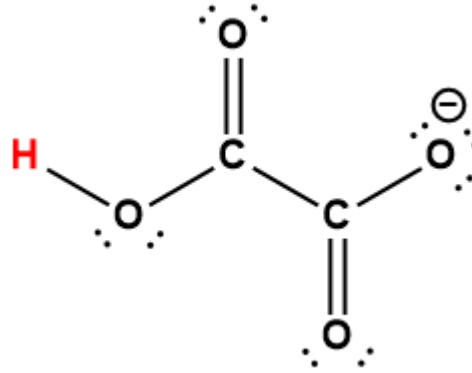
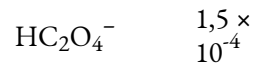
Acide	Formule	$K_a$ à 25 °C	Structure de Lewis <sup>1</sup>
acétique	CH <sub>3</sub> COOH	$1,75 \times 10^{-5}$	
arsénique	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$5,5 \times 10^{-3}$	
	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1,7 \times 10^{-7}$	
	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$5,1 \times 10^{-12}$	



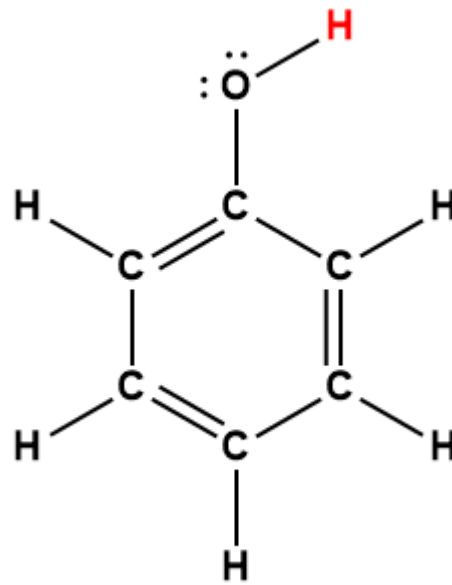
carbonique	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4,5 \times 10^{-7}$	
	$\text{HCO}_3^-$	$4,7 \times 10^{-11}$	
chloreux	$\text{HClO}_2$	$1,1 \times 10^{-2}$	
cyanique	$\text{HOCN}$	$3,5 \times 10^{-4}$	
formique	$\text{HCOOH}$	$1,8 \times 10^{-4}$	

hydrazoïque	$\text{HN}_3$	$2 \times 10^{-5}$	$\begin{array}{c} \ominus \ddot{\text{N}} = \overset{\oplus}{\text{N}} = \ddot{\text{N}} - \text{H} \\ \updownarrow \\ \text{: N} \equiv \overset{\oplus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\ddot{\text{N}}} - \text{H} \end{array}$
hydrocyanique	$\text{HCN}$	$6,2 \times 10^{-10}$	$\text{: N} \equiv \text{C} - \text{H}$
hydrofluorique	$\text{HF}$	$6,3 \times 10^{-4}$	$\text{: } \ddot{\text{F}} - \text{H}$
peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	$2,4 \times 10^{-12}$	$\text{H} - \ddot{\text{O}} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$
séléniure d'hydrogène	$\text{H}_2\text{Se}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$\begin{array}{c} \text{: Se} \text{:} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
	$\text{HSe}^-$	$1,0 \times 10^{-11}$	$\text{H} - \overset{\ominus}{\ddot{\text{Se}}} \text{:}$
sulfure d'hydrogène	$\text{H}_2\text{S}$	$8,9 \times 10^{-8}$	$\begin{array}{c} \text{: S} \text{:} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

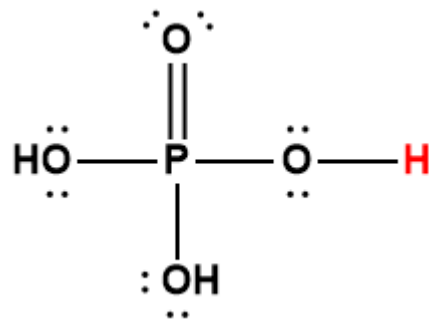
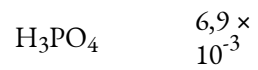
	$\text{HS}^-$	$1 \times 10^{-19}$	
tellure d'hydrogène	$\text{H}_2\text{Te}$	$2 \times 10^{-3}$	
	$\text{HTe}^-$	$1 \times 10^{-11}$	
hypobromeux	$\text{HOBr}$	$2,8 \times 10^{-9}$	
hypochloreux	$\text{HOCl}$	$4,0 \times 10^{-8}$	
nitreux	$\text{HNO}_2$	$5,6 \times 10^{-4}$	
oxalique	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \times 10^{-2}$	



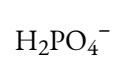
phénol



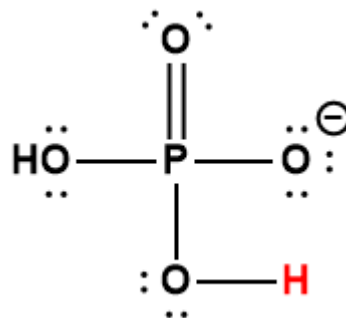
phosphorique



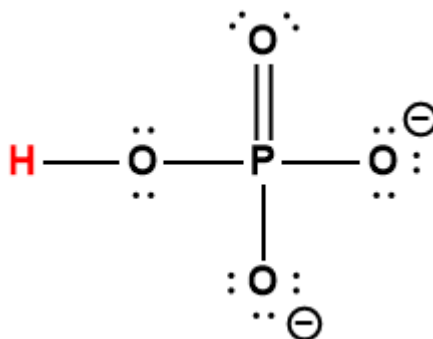




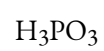
$6,2 \times 10^{-8}$



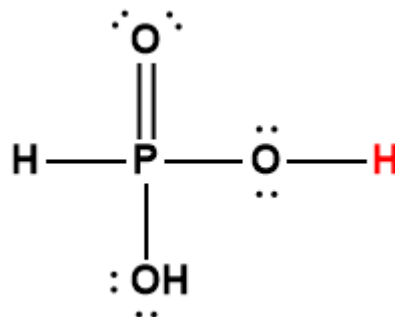
$4,8 \times 10^{-13}$



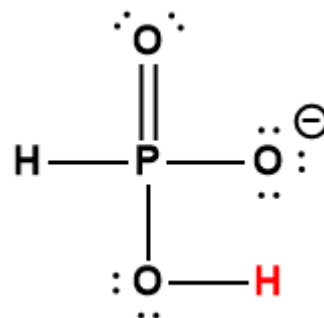
phosphore

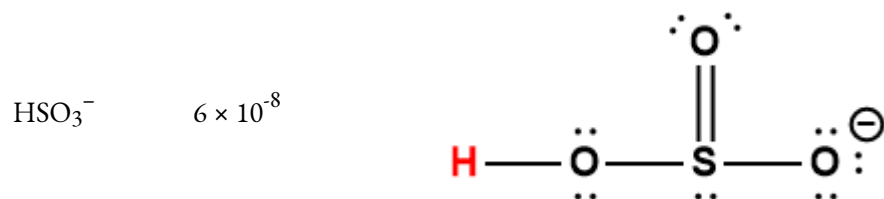
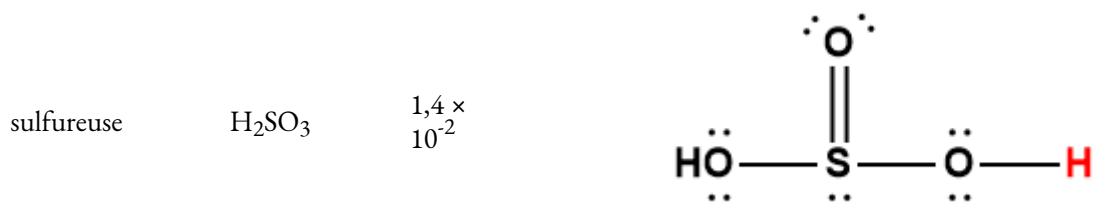
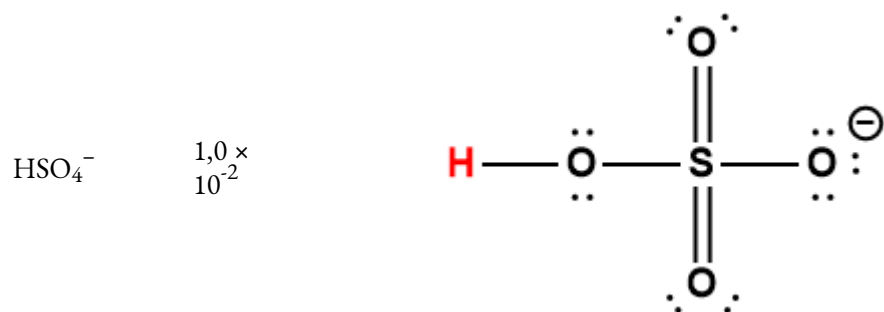
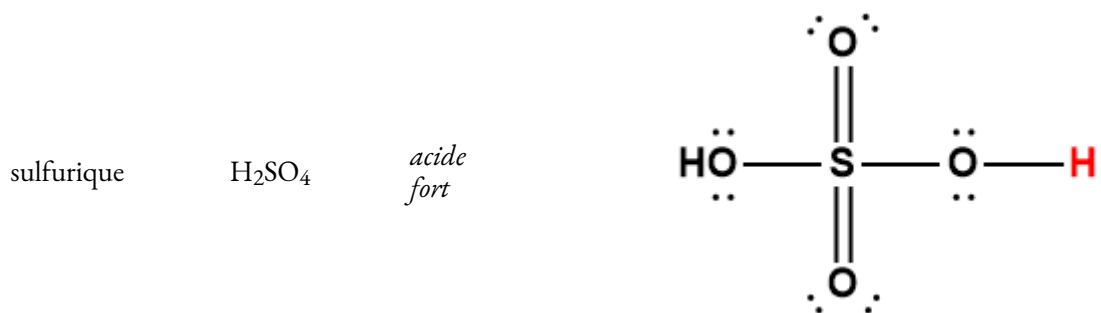


$5 \times 10^{-2}$



$2,0 \times 10^{-7}$





<sup>1</sup> L'atome d'hydrogène indiqué en rouge représente le proton donné dans une réaction acide-base.

\* Représente la valeur limite inférieure.

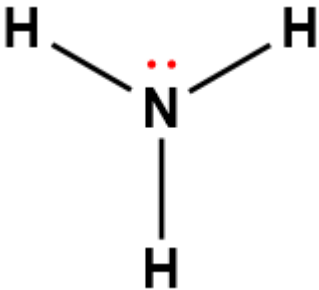
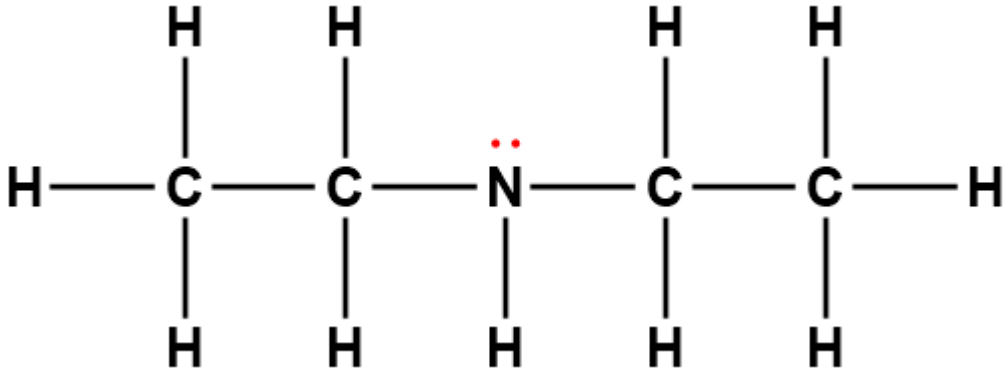
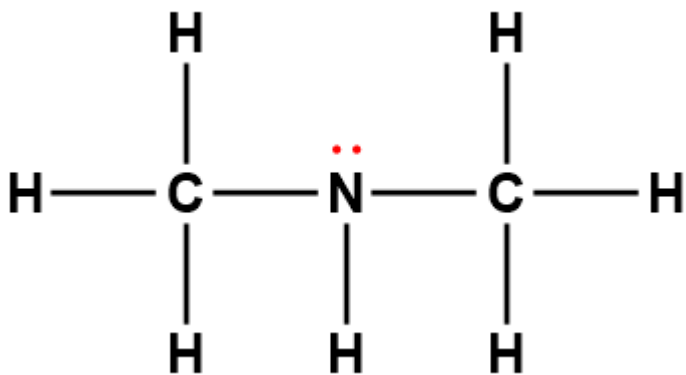
### RÉFÉRENCES

1) "Dissociation Constants of Inorganic Acids and Bases" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100e édition (version Internet 2019), John R. Rumble, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

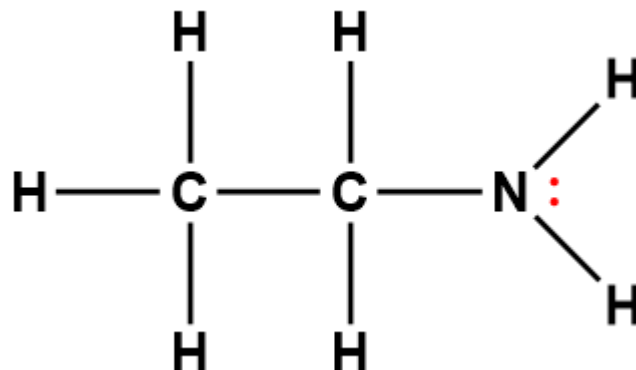
2) "Dissociation Constants of Organic Acids and Bases" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100e édition (version Internet 2019), John R. Rumble, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

# ANNEXE I | CONSTANTES D'IONISATION DES BASES FAIBLES

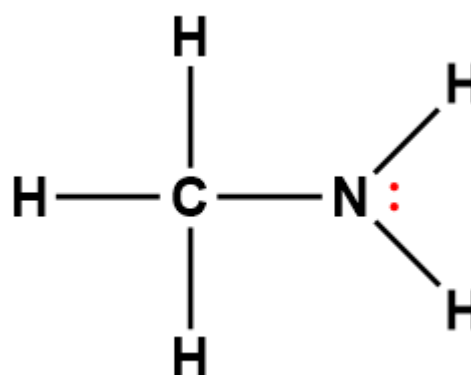
---

Base	Formule	$K_b$ à 25 °C	Structure de Lewis <sup>1</sup>
ammoniaque	NH <sub>3</sub>	1,8 × 10 <sup>-5</sup>	
diéthylamine	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	6,9 × 10 <sup>-4</sup>	
diméthylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	5,4 × 10 <sup>-4</sup>	

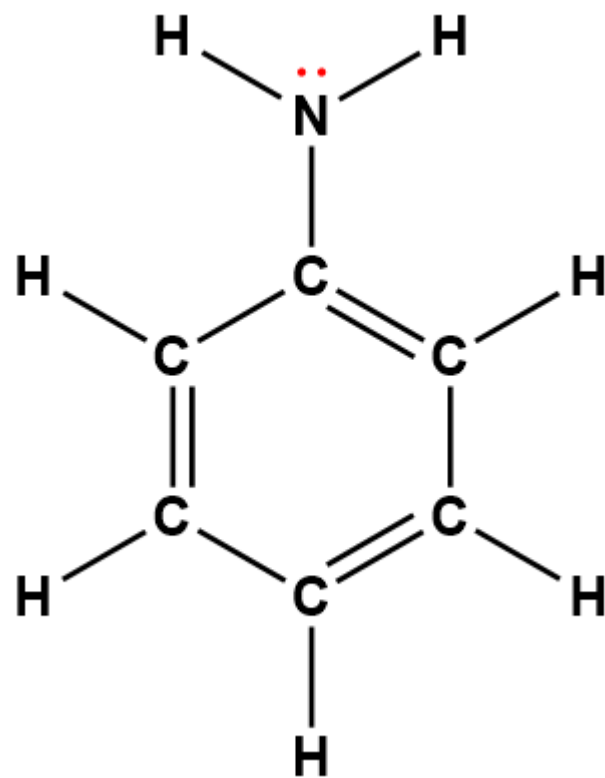
éthylamine       $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$        $4,5 \times 10^{-4}$



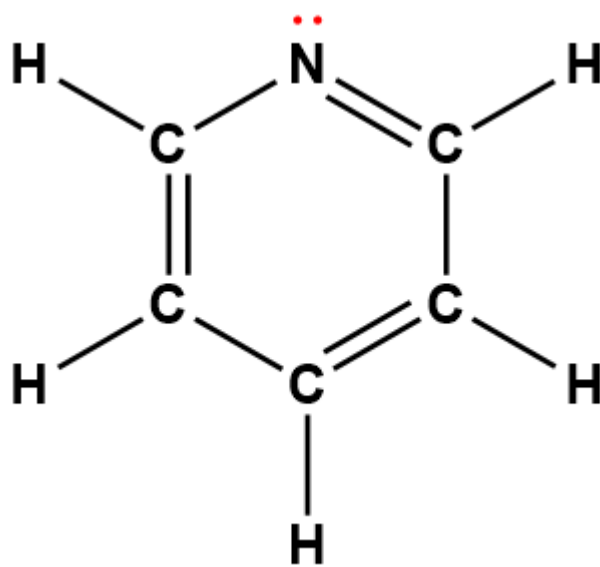
méthylamine       $\text{CH}_3\text{NH}_2$        $4,6 \times 10^{-4}$



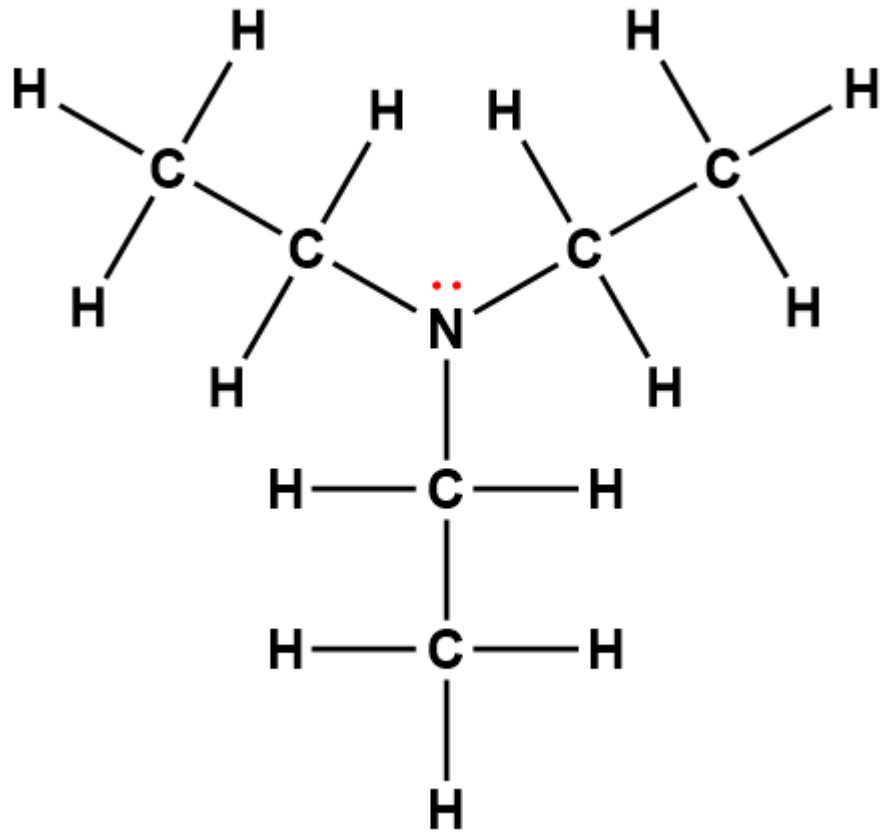
phénylamine  
(aniline)       $C_6H_5NH_2$        $7,4 \times 10^{-10}$



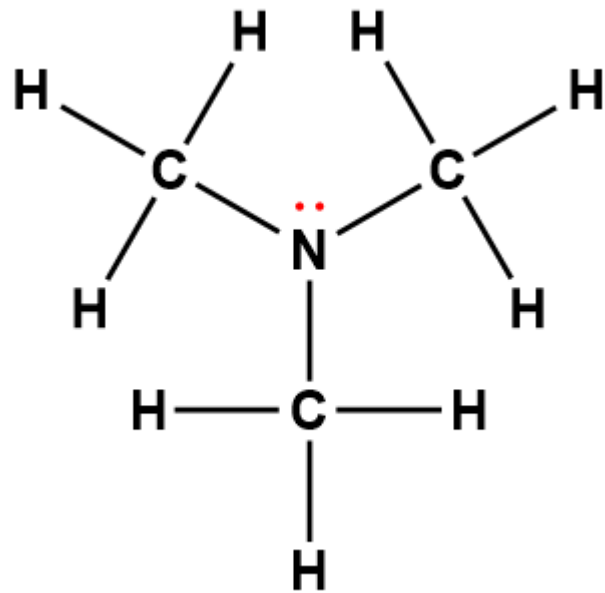
pyridine       $C_5H_5N$        $1,7 \times 10^{-9}$



triéthylamine (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N  $5,6 \times 10^{-4}$



triméthylamine (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N  $6,3 \times 10^{-5}$





<sup>1</sup> Les électrons indiqués en rouge participent à l'acceptation d'un proton provenant d'un acide dans une réaction acide-base.

### RÉFÉRENCES

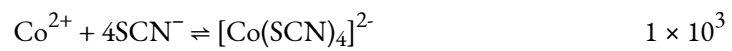
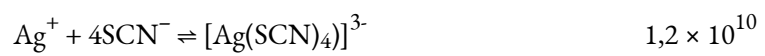
1) "Dissociation Constants of Inorganic Acids and Bases" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100e édition (version Internet 2019), John R. Rumble, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

2) "Dissociation Constants of Organic Acids and Bases" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100e édition (version Internet 2019), John R. Rumble, ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

# ANNEXE J | CONSTANTES DE FORMATION POUR LES IONS COMPLEXES

---

Équilibre	$K_f$
$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{AlF}_6]^{3-}$	$7 \times 10^{19}$
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,3 \times 10^7$
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \times 10^{18}$
$\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,3 \times 10^5$
$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2,3 \times 10^{33}$
$\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \times 10^{16}$
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,7 \times 10^{13}$
$\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,5 \times 10^{35}$
$\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$2 \times 10^{43}$
$\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$3,2 \times 10^3$
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1,1 \times 10^{16}$
$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,0 \times 10^8$
$\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$	$1,8 \times 10^5$
$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \times 10^{21}$
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,7 \times 10^7$
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2,1 \times 10^{19}$
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2 \times 10^{15}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$8,9 \times 10^2$



# ANNEXE K | RÈGLES DE SOLUBILITÉ POUR LES COMPOSÉS IONIQUES COMMUNS DANS L'EAU

---

---

## Les composés solubles contiennent

les cations métalliques du groupe 1 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  et  $\text{Cs}^+$ ) et l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )  
les ions halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , et  $\text{I}^-$ )  
les ions acétate ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ), bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et chlorate ( $\text{ClO}_3^-$ )  
l'ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

**Les exceptions** à ces règles de solubilité sont les suivantes

les halogénures de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  et  $\text{Pb}_2$   
les sulfates de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Sr}_2$

---

## Les composés insolubles contiennent

ions carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ),  
phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) et sulfure ( $\text{S}^{2-}$ )  
ion hydroxyde ( $\text{OH}^-$ )

**Les exceptions** à ces règles d'insolubilité sont les suivantes

les composés de ces ions avec des cations métalliques du groupe 1 et l'ion ammonium  
hydroxydes de cations métalliques du groupe 1 et  $\text{Ba}^{2+}$

---

---

# ANNEXE L | PRODUITS DE SOLUBILITÉ DES SELS COMMUNS

---

Substance	$K_{sp}$ à 25 °C
<b>Aluminium</b>	
Al(OH) <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-32}$
<b>Argent</b>	
12	
Ag <sub>2</sub> O (Ag <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> )	$2 \times 10^{-8}$
AgCl	$1,77 \times 10^{-10}$
AgBr	$5,35 \times 10^{-13}$
AgI	$8,52 \times 10^{-17}$
AgCN	$5,97 \times 10^{-17}$
AgSCN	$1,03 \times 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> S	$1,6 \times 10^{-49}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,46 \times 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,12 \times 10^{-12}$
Ag <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$1,55 \times 10^{-41}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,20 \times 10^{-5}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$8,89 \times 10^{-17}$
<b>Baryum</b>	
BaCO <sub>3</sub>	$2,58 \times 10^{-9}$

$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,1 \times 10^{-7}$
$\text{BaSO}_4$	$1,08 \times 10^{-10}$
$\text{BaCrO}_4$	$1,17 \times 10^{-10}$
$\text{BaF}_2$	$1,84 \times 10^{-7}$
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$2,55 \times 10^{-4}$
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6 \times 10^{-39}$
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	$1,1 \times 10^{-13}$

---

**Bismuth**

---

$\text{BiO}(\text{OH})$	$4 \times 10^{-10}$
$\text{BiOCl}$	$1,8 \times 10^{-31}$
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1 \times 10^{-97}$

---

**Cadmium**

---

$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$7,2 \times 10^{-15}$
$\text{CdS}$	$1,0 \times 10^{-28}$
$\text{CdCO}_3$	$1,0 \times 10^{-12}$

---

**Calcium**

---

$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,02 \times 10^{-6}$
$\text{CaCO}_3$	$3,36 \times 10^{-9}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3,14 \times 10^{-5}$



$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,32 \times 10^{-9}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,07 \times 10^{-33}$
$\text{CaHPO}_4$	$7 \times 10^{-7}$
$\text{CaF}_2$	$3,45 \times 10^{-11}$

---

**Chrome**


---

$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,7 \times 10^{-31}$
--------------------------	-----------------------

---

**Cobalt**


---

$\text{Co}(\text{OH})_2$	$5,92 \times 10^{-15}$
$\text{CdS} (\alpha)$	$5 \times 10^{-22}$
$\text{CdS} (\beta)$	$3 \times 10^{-26}$
$\text{CoCO}_3$	$1,4 \times 10^{-13}$
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$2,5 \times 10^{-43}$

---

**Cuivre**


---

$\text{CuCl}$	$1,72 \times 10^{-7}$
$\text{CuBr}$	$6,27 \times 10^{-9}$
$\text{CuI}$	$1,27 \times 10^{-12}$
$\text{CuSCN}$	$1,77 \times 10^{-13}$
$\text{Cu}_2\text{S}$	$2,5 \times 10^{-48}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,2 \times 10^{-20}$

CuS	$8,5 \times 10^{-45}$
-----	-----------------------

CuCO <sub>3</sub>	$2,5 \times 10^{-10}$
-------------------	-----------------------

---

**Étain**

---

Sn(OH) <sub>2</sub>	$5,45 \times 10^{-27}$
---------------------	------------------------

SnS	$1 \times 10^{-26}$
-----	---------------------

Sn(OH) <sub>4</sub>	$1,0 \times 10^{-57}$
---------------------	-----------------------

---

**Fer**

---

Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,87 \times 10^{-17}$
---------------------	------------------------

FeCO <sub>3</sub>	$3,13 \times 10^{-11}$
-------------------	------------------------

FeS	$3,7 \times 10^{-19}$
-----	-----------------------

Fe(OH) <sub>3</sub>	$2,79 \times 10^{-39}$
---------------------	------------------------

---

**Magnésium**

---

Mg(OH) <sub>2</sub>	$5,61 \times 10^{-12}$
---------------------	------------------------

MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2,38 \times 10^{-6}$
--------------------------------------	-----------------------

MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$3 \times 10^{-13}$
-----------------------------------	---------------------

MgF <sub>2</sub>	$5,16 \times 10^{-11}$
------------------	------------------------

MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$7 \times 10^{-7}$
---------------------------------	--------------------

---

**Manganèse**

---

Mn(OH) <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-13}$
---------------------	---------------------

MnCO <sub>3</sub>	$2,24 \times 10^{-11}$
-------------------	------------------------

MnS	$2,3 \times 10^{-13}$
-----	-----------------------

---

### **Mercure**

---

Hg <sub>2</sub> O·H <sub>2</sub> O	$3,6 \times 10^{-26}$
------------------------------------	-----------------------

Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,43 \times 10^{-18}$
---------------------------------	------------------------

Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$6,40 \times 10^{-23}$
---------------------------------	------------------------

Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$5,2 \times 10^{-29}$
--------------------------------	-----------------------

Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$3,6 \times 10^{-17}$
---------------------------------	-----------------------

Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$6,5 \times 10^{-7}$
---------------------------------	----------------------

Hg <sub>2</sub> S	$1,0 \times 10^{-47}$
-------------------	-----------------------

Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-9}$
----------------------------------	--------------------

HgS	$1,6 \times 10^{-54}$
-----	-----------------------

---

### **Nickel**

---

Ni(OH) <sub>2</sub>	$5,48 \times 10^{-16}$
---------------------	------------------------

NiCO <sub>3</sub>	$1,42 \times 10^{-7}$
-------------------	-----------------------

NiS (α)	$4 \times 10^{-20}$
---------	---------------------

NiS (β)	$1,3 \times 10^{-25}$
---------	-----------------------

---

### **Plomb**

---

Pb(OH) <sub>2</sub>	$1,43 \times 10^{-20}$
---------------------	------------------------

PbF <sub>2</sub>	$3,3 \times 10^{-8}$
PbCl <sub>2</sub>	$1,70 \times 10^{-5}$
PbBr <sub>2</sub>	$6,60 \times 10^{-6}$
PbI <sub>2</sub>	$9,8 \times 10^{-9}$
PbCO <sub>3</sub>	$7,40 \times 10^{-14}$
PbS	$7 \times 10^{-29}$
PbCrO <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-16}$
PbSO <sub>4</sub>	$1,3 \times 10^{-8}$
Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-54}$

---

**Potassium**

---

KClO <sub>4</sub>	$1,05 \times 10^{-2}$
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	$7,48 \times 10^{-6}$
KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	$3 \times 10^{-4}$

---

**Strontium**

---

Sr(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$3,2 \times 10^{-4}$
SrCO <sub>3</sub>	$5,60 \times 10^{-10}$
SrCrO <sub>4</sub>	$3,6 \times 10^{-5}$
SrSO <sub>4</sub>	$3,44 \times 10^{-7}$
SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	$4 \times 10^{-7}$

---

---

**Thallium**

---

TlCl  $1,86 \times 10^{-4}$

TlSCN  $1,57 \times 10^{-4}$

Tl<sub>2</sub>S  $6 \times 10^{-22}$

Tl(OH)<sub>3</sub>  $1,68 \times 10^{-44}$ 

---

**Zinc**

---

ZnCO<sub>3</sub>  $1,46 \times 10^{-10}$ 

---

---

**RÉFÉRENCE**

1) “Solubility Product Constants of Inorganic Salts” dans le CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100e édition (version Internet 2019), John R. Rumble, éd., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

# ANNEXE M | GLOSSAIRE

---

## **Acide (5.2)**

Une solution dans laquelle  $[H_3O^+] > [OH^-]$

## **Acide binaire (VII)**

Composé qui contient de l'hydrogène et un autre élément, liés de manière à conférer des propriétés acides au composé (capacité à libérer des ions  $H^+$  lorsqu'il est dissous dans l'eau) ; par exemple HCl, HBr,  $H_2S$

## **Acide conjugué (5.1)**

Substance formée lorsqu'une base gagne un proton

## **Acide d'Arrhenius (5.1)**

Composé qui augmente la concentration d'ions hydrogène en solution aqueuse

## **Acide de Brønsted-Lowry (5.1)**

Toute espèce qui peut donner un proton à une autre molécule

## **Acide de Lewis (5.6)**

Toute espèce capable d'accepter une paire d'électrons et de former une liaison covalente coordonnée

## **Acide diprotique (5.4)**

Acide contenant deux atomes d'hydrogène ionisables par molécule

## **Acide faible (5.3)**

Acide qui ne réagit que faiblement (moins de 100% d'ionisation) lorsqu'il est dissous dans l'eau pour donner des ions hydroniums

## **Acide fort (5.3)**

Acide qui réagit complètement (100% d'ionisation) lorsqu'il est dissous dans l'eau pour donner des ions hydroniums

## **Acide monoprotique (5.4)**

Acide contenant un atome d'hydrogène ionisable par molécule

**Acide triprotique (5.4)**

Acide qui contient trois atomes d'hydrogène ionisables par molécule

**Actinide (V)**

Métal de transition interne dans le bas des deux dernières rangées du tableau périodique

**Adduit de Lewis à base d'acide (5.6)**

Composé ou ion qui contient une liaison covalente coordonnée entre un acide de Lewis et une base de Lewis

**Affinité électronique (EA) (8.7)**

Changement d'énergie associé à l'ajout d'un électron à un atome ou un ion gazeux

**Agent oxydant (1.5)**

Une substance qui provoque l'oxydation d'une autre substance et qui, ce faisant, se réduit

**Agent réducteur (1.5)**

Une substance qui entraîne la réduction d'une autre substance et qui, ce faisant, s'oxyde

**Amphipathique (1.4)**

Décrit les molécules possédant à la fois des parties hydrophobes (non polaires ; *craignant l'eau*) et hydrophiles (polaires ; *aimant l'eau*)

**Amphiphile (voir amphipathique) (1.4)****Amphiprotique (5.2)**

Espèce pouvant agir comme donneur ou accepteur de protons dans une réaction acide-base de Bronsted-Lowry

**Amphotère (5.2)**

Espèces qui peuvent agir soit comme un acide, soit comme une base

**Amplitude (8.1)**

Ampleur du déplacement de la vague, correspondant à la moitié de la hauteur entre les pics et les creux ; liée à l'intensité d'une vague

**Analyse de la combustion (1.2)**

Technique gravimétrique utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un composé par la collecte et le pesage de ses produits de combustion gazeux

**Analyse dimensionnelle (II)**

Approche mathématique polyvalente pouvant être appliquée à des calculs allant de simples conversions d'unités à des calculs plus complexes, à plusieurs étapes, impliquant plusieurs quantités différentes

**Analyte (6.3)**

Espèces chimiques d'intérêt de concentration inconnue

**Angle de liaison (9.5)**

Angle entre deux liaisons covalentes quelconques qui partagent un atome commun

**Anion (V)**

Espèces ayant une charge globale négative ; par exemple, ion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), ion phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), ion acétate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

**Arrondissement (III)**

Procédure utilisée pour garantir que les résultats calculés reflètent correctement l'incertitude des mesures utilisées dans le calcul

**Atmosphère standard (atm) (2.3)**

Unité de pression ;  $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$

**Atome (I)**

Plus petite particule d'un élément qui conserve l'identité de cet élément et peut entrer dans une combinaison chimique

**Attraction dipôle-dipôle (2.1)**

Force intermoléculaire causée par des molécules ayant un dipôle permanent

**Autoionisation (5.2)**

Réaction entre des espèces identiques donnant des produits ioniques ; pour l'eau, cette réaction implique des molécules d'eau agissant à la fois comme acides (donneurs de protons) et comme bases (accepteurs de protons) les unes avec les autres pour donner des ions hydroniums et hydroxyde



**Barre (bar) (2.3)**

Unité de pression ; 1 bar = 100 000 Pa

**Baromètre (2.3)**

Appareil utilisé pour mesurer la pression atmosphérique

**Base conjuguée (5.1)**

Substance formée lorsqu'un acide perd un proton

**Base d'Arrhenius (5.1)**

Composé qui augmente la concentration en ions hydroxyde dans une solution aqueuse

**Base de Brønsted-Lowry (5.1)**

Toute espèce qui peut accepter un proton d'une autre molécule

**Base de Lewis (5.6)**

Toute espèce capable de donner une paire d'électrons et de former une liaison covalente coordonnée

**Base diprotique (5.4)**

Base capable d'accepter deux protons

**Basique (5.2)**

Une solution dans laquelle  $[H_3O^+] < [OH^-]$

**Buret (6.3)**

Tube de distribution volumétrique calibré avec précision, utilisé pour la distribution précise de volumes de liquide variables, comme dans une analyse de titrage

**Calorimètre à bombe (3.5)**

Dispositif conçu pour mesurer la variation d'énergie pour des processus se déroulant dans des conditions de volume constant ; couramment utilisé pour les réactions impliquant des réactifs ou des produits solides et gazeux

**Capacité tampon (6.2)**

Quantité d'un acide ou d'une base qui peut être ajoutée à un volume d'une solution tampon avant que son pH ne change de manière significative (généralement d'une unité de pH) ; en d'autres termes, la quantité d'acide ou de base qu'un tampon peut contrecarrer

**Calorie (cal) (3.1)**

Unité de chaleur ou autre énergie ; la quantité d'énergie nécessaire pour élever 1 gramme d'eau de 1 degré Celsius ; 1 cal est défini comme 4,184 J

**Calorimètre (3.5)**

Appareil utilisé pour mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée dans un processus chimique ou physique

**Calorimétrie (3.5)**

Procédé de mesure des changements d'enthalpie pour les réactions chimiques

**Cautionnement unique (9.4)**

Liaison dans laquelle une seule paire d'électrons est partagée entre deux atomes

**Capacité thermique (C) (3.5)**

Propriété étendue d'un corps de matière qui représente la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter sa température de 1 degré Celsius (ou 1 kelvin)

**Capacité thermique spécifique (c) (3.5)**

Propriété intensive d'une substance qui représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme de la substance de 1 degré Celsius (ou 1 kelvin)

**Catalyseur (7.1)**

Substance qui diminue l'énergie d'activation d'une réaction spécifique en fournissant une voie de réaction alternative, augmentant ainsi la vitesse d'une réaction sans être elle-même consommée par la réaction

**Catalyseur hétérogène (7.8)**

Catalyseur présent dans une phase différente de celle d'un ou de plusieurs réactifs (par exemple, en fournissant une surface sur laquelle une réaction peut se produire)

**Catalyseur homogène (7.8)**

Catalyseur présent dans la même phase que les réactifs

**Cation (V)**

Espèces ayant une charge globale positive ; par exemple  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$

**Celsius (°C) (II)**

Unité de température ; l'eau gèle à 0 °C et bout à 100 °C sur cette échelle

**Centimètre cube (cm<sup>3</sup> ou cc) (II)**

Volume d'un cube avec une longueur de bord d'exactly 1 cm

**Chaleur (*q*) (3.2)**

Transfert d'énergie thermique entre deux organismes

**Changement chimique (I)**

Changement produisant un type de matière différent du type de matière original ; c'est le processus de démonstration d'une propriété chimique

**Changement d'enthalpie ( $\Delta H$ ) (3.4)**

Chaleur libérée ou absorbée par un système sous pression constante au cours d'un processus chimique ou physique

**Changement physique (I)**

Changement de l'état ou des propriétés de la matière qui modifie une ou plusieurs de ses propriétés physiques sans changer sa composition chimique

**Charge formelle (9.4)**

Charge qui résulterait sur un atome en prenant le nombre d'électrons de valence sur l'atome neutre et en soustrayant les électrons non liés et le nombre de liaisons (la moitié des électrons liés)

**Charge nucléaire effective ( $Z_{eff}$ ) (8.7)**

Charge qui conduit à la force de Coulomb exercée par le noyau sur un électron, calculée comme la charge nucléaire moins le blindage ; charge nucléaire nette ressentie par les électrons de valence

**Chiffres significatifs (III)**

La limite du nombre de lieux où une mesure peut être correctement exprimée avec

**Chimie (I)**

Étude de la composition, des propriétés et des interactions de la matière avec d'autres matières et avec l'énergie

**Chimie acide-base de Lewis (5.6)**

Réactions impliquant la formation de liaisons covalentes coordonnées

**Coefficient (1.2)**

Le nombre placé devant les symboles ou les formules d'une équation chimique indiquant leur quantité relative et placé lorsqu'il y a plus d'une molécule d'une substance

**Complexe activé (7.5)**

Combinaison instable d'espèces réactives formée au cours d'une réaction chimique ; correspond au point de transition énergétique le plus élevé de l'étape élémentaire

**Composé (I)**

Substance pure qui peut être décomposée en deux ou plusieurs éléments

**Composé binaire (VI)**

Composé contenant deux éléments différents

**Composé ionique (VI)**

Composé composé de cations et d'anions combinés dans des rapports, donnant une substance électriquement neutre ; par exemple  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaHCO}_3$

**Composition en pourcentage (1.1)**

Pourcentage en masse des différents éléments d'un composé

**Concentré (1.4)**

Terme qualitatif désignant une solution contenant un soluté à une concentration relativement élevée

**Concentration (C) (1.4)**

Une mesure quantitative de la quantité de soluté dissoute dans une quantité donnée de solvant

**Conditions standard de température et de pression (STP) (2.1)**

273,15 K (0 °C) et 1 bar (100 kPa)

**Configuration des électrons (8.5)**

Liste qui identifie l'occupation en électrons des coquilles et sous-coquilles d'un atome

**Constante de dissociation ( $K_d$ ) (5.6)**

Constante d'équilibre pour la décomposition d'un ion complexe en ses composants

**Constante d'équilibre ( $K$ ) (4.2)**

Valeur du quotient de réaction pour un système à l'équilibre ; se rapporte au rapport entre les produits et les réactifs à l'équilibre ; peut être exprimé en utilisant les concentrations ( $K_c$ ) ou les pressions partielles ( $K_p$ )

**Constante de produit ionique de l'eau ( $K_W$ ) (5.2)**

Constante d'équilibre pour l'autoionisation de l'eau ; représente le produit des concentrations en ions hydrogène et en ions hydroxyde ;  $K_W = 1,0 \times 10^{-14}$  à 25 °C

**Constante de stabilité (voir constante de formation ( $K_f$ )) (5.6)****Constante de taux ( $k$ ) (7.3)**

Constante de proportionnalité dans une loi de vitesse spécifique à chaque réaction à une température particulière

**Constante d'ionisation de l'acide ( $K_a$ ) (5.3)**

Constante d'équilibre pour une réaction d'ionisation acide

**Constante d'ionisation de la base ( $K_b$ ) (5.3)**

Constante d'équilibre pour une réaction d'ionisation des bases

**Constante de formation ( $K_f$ ) (5.6)**

Constante d'équilibre pour la formation d'un ion complexe à partir de ses composants

**Constante de gaz idéal ( $R$ ) (2.4)**

Constante dérivée de l'équation du gaz idéal  $R = 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ou  $8,314 \text{ L kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

**Constante du produit de solubilité ( $K_{sp}$ ) (6.1)**

Constante d'équilibre pour la dissolution d'un composé ionique

**Courbe de titrage (6.3)**

Représentation graphique de certaines propriétés de l'échantillon (comme le pH) en fonction du volume de réactif de titrage ajouté

**Corps noir (8.1)**

Absorbeur parfait idéalisé de tous les rayonnements électromagnétiques incidents ; ces corps émettent des

rayonnements électromagnétiques dans des spectres continus caractéristiques appelés rayonnements de corps noirs

**Coquille (8.4)**

Orbitales atomiques avec le même nombre quantique principal,  $n$

**Coquille de valence (8.5)**

Coquille d'électrons la plus haute et la plus externe d'un atome de terre

**Dalton (Da) (V)**

Unité alternative équivalente à l'unité de masse atomique

**Demi-réaction (1.5)**

La réaction individuelle d'oxydation ou de réduction d'une réaction d'oxydoréduction

**Demi-vie d'une réaction ( $t_{1/2}$ ) (7.3)**

Temps nécessaire pour que la concentration d'un réactif tombe à la moitié de sa concentration initiale

**Densité ( $\rho$ ) (II)**

Une propriété physique définie comme le rapport entre la masse et le volume d'une substance ou d'un objet

**Diagramme des coordonnées de réaction (7.8)**

Utilisé en cinétique chimique pour illustrer la progression et les diverses propriétés d'une réaction

**Diagramme orbital (8.5)**

Représentation picturale de la configuration des électrons montrant chaque orbite sous forme de boîte et chaque électron sous forme de flèche

**Diamagnétisme (8.6)**

État magnétique des substances caractérisé par des paires d'électrons ; les substances diamagnétiques sont (faiblement) repoussées par un champ magnétique appliqué

**Diffusion (2.7)**

Mouvement d'un atome ou d'une molécule d'une région de concentration relativement élevée à une région de concentration relativement faible (discuté au chapitre 2 en ce qui concerne les espèces gazeuses, mais applicable aux espèces de toute phase)

**Diluer (1.4)**

Terme qualitatif désignant une solution contenant un soluté à une concentration relativement faible ; désigne également l'action d'ajouter du solvant, qui diminue la concentration du soluté dans la solution

**Dilution (1.4)**

Procédé d'ajout de solvant à une solution afin de réduire la concentration des solutés

**Dipôle (voir molécule polaire) (9.5)****Dipôle induit (2.1)**

Dipôle temporaire formé lorsque les électrons d'un atome ou d'une molécule sont déformés par le dipôle instantané d'un atome ou d'une molécule voisine

**Dipôle instantané (2.1)**

Dipôle temporaire qui se produit pendant un bref instant lorsque les électrons d'un atome ou d'une molécule sont répartis de manière asymétrique

**Distance de liaisons (voir longueur des liaisons) (9.5)****Dissous (1.4)**

Décrit le processus par lequel les composants du soluté sont dispersés dans un solvant

**Double caution (9.4)**

Liaison covalente dans laquelle deux paires d'électrons sont partagées entre deux atomes

**Durée (II)**

Mesure d'une dimension d'un objet

**Effet de nivellement de l'eau (5.3)**

Observation que la force acido-basique des solutés dans un solvant donné est limitée à celle des espèces acides et basiques caractéristiques du solvant (dans l'eau, les ions hydronium et hydroxyde, respectivement)

**Effet des ions communs (6.1)**

Effet sur l'équilibre lorsqu'une substance ayant un ion en commun avec l'espèce dissoute est ajoutée à la solution ; provoque une diminution de la solubilité d'une espèce ionique, ou une diminution de l'ionisation d'un acide ou d'une base faible

**Effusion (2.7)**

Transfert d'atomes ou de molécules gazeuses d'un récipient vers un vide par de très petites ouvertures

**Électron ( $e^-$ ) (IV)**

Particule subatomique chargée négativement, de masse relativement faible, située à l'extérieur du noyau

**Électronégativité ( $EN$ ) (9.3)**

Tendance relative d'un atome à attirer les électrons dans une liaison avec lui-même

**Électrons de base (8.5)**

Électron dans un atome qui occupe les orbitales des coquilles intérieures

**Électrons de valence (8.5)**

Électrons de la coque extérieure ou de valence (valeur la plus élevée de  $n$ ) plus les électrons de la dernière sous-coque non remplie d'un atome de terre ; les électrons les plus probablement impliqués dans les réactions chimiques

**Élément (I)**

Substance qui est composée d'un seul type d'atome ; une substance qui ne peut pas être décomposée en substances chimiques plus simples par des moyens chimiques ordinaires ; par exemple, l'hydrogène, le zinc, l'argon

**Élément de transition (V)**

Élément des groupes 3-12 ; par exemple, fer (Fe), tungstène (W), argent (Ag)

**Élément du groupe principal (V)**

Éléments des groupes 1, 2 et 13-18

**Élément représentatif (voir élément du groupe principal) (V)****Énergie ( $E$ ) (3.1)**

Capacité à fournir de la chaleur ou à effectuer des travaux

**Énergie d'activation ( $E_a$ ) (7.5)**

Quantité minimale de molécules d'énergie cinétique à posséder pour qu'une collision efficace se produise et qu'une réaction ait lieu



**Énergie de dissociation des liaisons (*BDE en anglais*) (9.3)**

Énergie nécessaire pour rompre une liaison covalente dans une substance gazeuse

**Énergie de liaison (voir énergie de dissociation des liaisons (*BE en anglais*)) (9.3)****Énergie d'ionisation (*IE*) (8.7)**

Énergie nécessaire pour éliminer un électron d'un atome ou d'un ion gazeux

**Énergie en treillis ( $\Delta H_{\text{réticulaire}}$ ) (9.2)**

Énergie nécessaire pour séparer une mole d'un solide ionique en ions gazeux qui le composent

**Énergie interne (*U*) (3.2)**

Total de tous les types d'énergie possibles présents dans une ou plusieurs substances

**Énergie cinétique (*E<sub>k</sub>*) (3.1)**

Énergie d'un corps en mouvement, en joules, égale à  $mv^2$  (où  $m$  = masse et  $v$  = vitesse)

**Énergie potentielle (*E<sub>pot</sub>*) (3.1)**

Énergie d'une particule ou d'un système de particules dérivée de la position relative, de la composition ou de l'état

**Énergie thermique (3.2)**

L'énergie cinétique associée au mouvement aléatoire des atomes et des molécules

**Enthalpie (*H*) (3.4)**

Somme de l'énergie interne d'un système et du produit mathématique de sa pression et de son volume

**Enthalpie standard de formation ( $\Delta H_f^\circ$ ) (3.6)**

Changement enthalpique d'une réaction chimique dans laquelle 1 mole d'une substance pure est formée à partir de ses éléments dans leurs états les plus stables dans des conditions d'état standard

**Enthalpie standard de la combustion ( $\Delta H_c^\circ$ ) (3.6)**

Chaleur dégagée lorsqu'une mole d'un composé subit une combustion complète dans des conditions normales

**Entropie (*S*) (4.4)**

Niveau de caractère aléatoire (ou de désordre) d'un système, ou mesure de la dispersion de l'énergie des molécules dans le système

**Étape déterminante de taux** (voir **échelon déterminante de taux**) (7.7)

**Étape limitante de taux** (7.7)

Réaction élémentaire la plus lente dans un mécanisme de réaction ; détermine le taux de la réaction globale

**État de transition** ( $\ddagger$ ) (voir **complexe activé**) (7.5)

**État standard** (3.4)

Ensemble de conditions physiques acceptées comme conditions de référence communes pour rendre compte des propriétés thermodynamiques ; 1 bar de pression, et solutions à 1 concentration molaire, généralement à une température de 298,15 K

**Équation chimique** (1.2)

Une façon concise, à l'aide de symboles ou de formules, de représenter une réaction chimique

**Équation d'Arrhenius** (7.5)

Relation mathématique entre la constante de vitesse d'une réaction, l'énergie d'activation et la température

**Équation de Henderson-Hasselbalch** (6.2)

Version logarithmique de l'expression de la constante d'ionisation de l'acide, formatée de façon pratique pour calculer le pH des solutions tampon

**Équation de Van der Waals** (2.8)

Version modifiée de l'équation du gaz idéal contenant des termes supplémentaires pour tenir compte du comportement non idéal du gaz, en corrigeant les forces intermoléculaires et le volume des molécules de gaz

**Équation de Van't Hoff** (4.4)

Relation linéaire entre  $\ln K$  et les enthalpies et entropies standard, décrivant la dépendance en température de la constante d'équilibre

**Équation des taux** (voir **loi sur les taux**) (7.3)

**Équation équilibrée** (1.2)

Équation chimique avec un nombre égal d'atomes pour chaque élément du réactif et du produit

**Équation ionique complète (1.4)**

Équation chimique dans laquelle tous les réactifs et produits ioniques dissous, y compris les ions spectateurs, sont explicitement représentés par des formules pour leurs ions dissociés

**Équation ionique nette (1.4)**

L'équation chimique dans laquelle seuls les réactifs ioniques dissous et les produits qui subissent un changement chimique ou physique sont représentés (à l'exclusion des ions spectateurs)

**Équilibre (4.1)**

État d'une réaction réversible dans laquelle les processus avant et arrière se déroulent à un rythme égal

**Équilibre hétérogène (4.2)**

Équilibre dans lequel les réactifs et les produits occupent deux ou plusieurs phases différentes

**Équilibre homogène (4.2)**

Équilibre dans lequel tous les réactifs et produits occupent la même phase

**État de base (voir état électronique de base) (8.2)****État d'oxydation (voir numéro d'oxydation) (1.5)****État électronique de base (8.2)**

État dans lequel les électrons d'un atome, d'un ion ou d'une molécule ont la plus faible énergie possible

**État électronique excité (8.2)**

État ayant une énergie supérieure à celle du sol

**État excité (voir état électronique excité) (8.2)****Excès de réactif (1.3)**

Réactif présent en quantité supérieure à celle requise par la stoechiométrie de la réaction

**Facteur de compressibilité ( $Z$ ) (2.8)**

Rapport entre le volume molaire mesuré expérimentalement pour un gaz et son volume molaire calculé à partir de l'équation du gaz idéal ; mesure de l'ampleur de l'écart par rapport au comportement idéal du gaz

**Facteur pré-exponentiel ( $A$ ) (7.5)**

Constante de proportionnalité dans l'équation d'Arrhenius, liée au nombre relatif de collisions ayant une orientation susceptible de conduire à la formation de produits

**Facteur stœchiométrique (1.3)**

Le rapport des coefficients dans une équation chimique équilibrée, utilisé dans les calculs relatifs aux quantités de réactifs et de produits

**Fahrenheit (°F) (2.3)**

Unité de température ; l'eau gèle à 32 °F et bout à 212 °F sur cette échelle

**Faible base (5.3)**

Base qui ne réagit que faiblement (moins de 100 % d'ionisation) lorsqu'elle est dissoute dans l'eau pour donner des ions hydroxyde

**Fonction de cheminement (3.3)**

Fonction qui dépend du chemin parcouru pour atteindre cette valeur spécifique

**Fonction d'état (3.3)**

La propriété dépend uniquement de l'état d'un système, et non du chemin parcouru pour atteindre cet état

**Fonction d'onde ( $\psi$ ) (8.4)**

Description mathématique d'une orbite atomique qui décrit la forme de l'orbite ; elle peut être utilisée pour calculer la probabilité de trouver l'électron à un endroit donné de l'orbite, ainsi que des variables dynamiques telles que l'énergie et le moment angulaire

***f* orbital (8.4)**

Région multilobée de l'espace à haute densité d'électrons, décrit des orbites avec  $\ell = 3$

**Force de dispersion (2.1)**

Force intermoléculaire entre deux dipôles temporaires à fluctuation rapide, causée par la position instantanée des électrons dans les molécules ; significative seulement lorsque les particules sont très proches les unes des autres

**Force de dispersion de London (voir force de dispersion) (2.1)****Force de Van der Waals (2.1)**

Force d'attraction ou de répulsion entre les molécules, y compris les forces de dispersion dipôle-dipôle, dipôle induit par le dipôle et de Londres ; ne comprend pas les forces dues à la liaison covalente ou ionique, ni l'attraction entre les ions et les molécules

**Force intermoléculaire (2.1)**

Force d'attraction non covalente entre les atomes, les molécules et/ou les ions

**Formule empirique (1.2)**

Formule montrant la composition d'un composé donnée comme le rapport en nombre entier le plus simple des atomes

**Formule moléculaire (1.2)**

Formule indiquant la composition d'une molécule d'un composé et donnant le nombre réel d'atomes de chaque élément dans une molécule du composé.

**Formule structurelle (1.2)**

Montre les atomes d'une molécule et comment ils sont reliés

**Fraction molaire ( $X$ ) (2.5)**

Rapport entre la quantité molaire d'un composant du mélange et le nombre total de moles de tous les composants du mélange

**Fréquence ( $\nu$ ) (8.1)**

Nombre de cycles d'ondes (pics ou creux) qui passent par un point donné dans l'espace par unité de temps

**Gaz (I)**

État dans lequel la matière n'a ni volume ni forme définis

**Gaz idéal (2.4)**

Gaz hypothétique dont les propriétés physiques sont parfaitement décrites par les lois du gaz ; il se conforme exactement aux principes de la théorie moléculaire cinétique

**Gaz inerte (voir gaz noble) (V)****Gaz noble (V)**

Élément du groupe 18 ; par exemple, hélium (He), néon (Ne), krypton (Kr)

**Gaz rare (voir gaz noble) (V)**

**Géométrie des paires d'électrons (9.5)**

Disposition autour d'un atome central de toutes les régions de densité électronique (liaisons, paires isolées ou électrons non appariés)

**Groupe (V)**

Colonne verticale du tableau périodique

**Halogène (V)**

Élément du groupe 17 ; par exemple, fluor (F), chlore (Cl), brome (Br)

**Hertz (Hz) (8.1)**

Unité de fréquence, qui est le nombre de cycles par seconde,  $s^{-1}$

**Hybride de résonance (9.4)**

Moyenne des formes de résonance indiquées par les différentes structures de Lewis

**Hydrate (VII)**

Composé contenant une ou plusieurs molécules d'eau liées à l'intérieur de ses cristaux ; par exemple  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

**Hydrocarbures (3.6)**

Composé composé uniquement d'hydrogène et de carbone ; principal composant des combustibles fossiles

**Hydrophiles (1.4)**

La tendance à interagir faiblement avec les molécules d'eau et à ne pas bien les mélanger

**Hydrophobe (1.4)**

La tendance à interagir fortement avec les molécules d'eau et à bien les mélanger

**Incertitude (III)**

Estimation de l'écart entre la mesure et la valeur réelle

**Indicateur acide-base (6.3)**

Acide ou base faible dont le partenaire conjugué donne une couleur différente à la solution ; le changement

de couleur indique le point d'équivalence d'un titrage ; utilisé dans les évaluations visuelles du pH de la solution

### **Intermédiaire (7.7)**

Espèce produite lors d'une étape élémentaire d'un mécanisme de réaction et consommée lors d'une étape ultérieure ; n'apparaît pas dans l'équation globale équilibrée

### **Intervalle de changement de couleur (6.3)**

Gamme de pH sur laquelle le changement de couleur d'un indicateur est observé

### **Ion (V)**

Espèces ayant une charge électrique globale

### **Ionisation de l'acide (5.1)**

Réaction impliquant le transfert d'un proton d'un acide à l'eau, produisant des ions hydroniums et la base conjuguée de l'acide

### **Ionisation des bases (5.1)**

Réaction impliquant le transfert d'un proton de l'eau à une base, produisant des ions hydroxyde et l'acide conjugué de la base

### **Ionisation progressive (5.4)**

Procédé dans lequel un acide polyprotique est ionisé par la perte séquentielle de protons

### **Ion d'hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) (5.1)**

Espèce chimique réelle qui représente un ion hydrogène se combinant avec une molécule d'eau en solution aqueuse

### **Ion monatomique (VI)**

Ion composé d'un seul atome ; par exemple  $\text{K}^+$  ;  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

### **Ion polyatomique (VI)**

Ion composé de plus d'un atome ; par exemple, ion hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ), ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )

### **Isoélectronique (8.7)**

Groupe d'ions ou d'atomes ayant une configuration électronique identique

**Isomères (1.2)**

Composés ayant la même formule chimique mais des structures différentes

**Isotopes (IV)**

Les atomes d'un même élément qui contiennent le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons ; par exemple, les isotopes du carbone sont le  $^{12}\text{C}$  (stable et le plus abondant), le  $^{13}\text{C}$  (également stable) et le  $^{14}\text{C}$  (radio-isotope)

**Joule (J) (3.1)**

Unité SI d'énergie ;  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  et  $4,184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$

**Kelvin (K) (II)**

Unité SI de température ;  $273,15 \text{ K} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

**Kilogramme (kg) (II)**

Unité de masse standard SI ;  $1 \text{ kg} =$  environ 2,2 livres

**La dualité onde-particule (8.1)**

Observation que les particules élémentaires peuvent présenter à la fois des propriétés ondulatoires et particulaires

**La loi d'Avogadro (2.4)**

Le volume d'un gaz à température et pression constantes est proportionnel au nombre de molécules de gaz

**La loi de Boyle (2.4)**

Le volume d'un nombre donné de moles de gaz maintenu à température constante est inversement proportionnel à la pression sous laquelle il est mesuré

**La loi de Charles (2.4)**

Le volume d'un nombre donné de moles de gaz est directement proportionnel à sa température kelvin lorsque la pression est maintenue constante

**La théorie atomique de Dalton (IV)**

Ensemble de postulats qui ont établi les propriétés fondamentales des atomes

**La loi de Dalton sur les pressions partielles (2.5)**



La pression totale d'un mélange de gaz idéaux est égale à la somme des pressions partielles des gaz composants

### **La loi d'effusion de Graham (2.7)**

Les taux de diffusion et d'effusion des gaz sont inversement proportionnels aux racines carrées de leurs masses moléculaires

### **La loi de Hess (3.6)**

Si un processus peut être représenté comme la somme de plusieurs étapes, le changement d'enthalpie du processus est égal à la somme des changements d'enthalpie des étapes

### **La loi de Proust (voir loi de proportions définies) (IV)**

### **La loi Gay-Lussac (2.4)**

La pression d'un nombre donné de moles de gaz est directement proportionnelle à sa température kelvin lorsque le volume est maintenu constant

### **Lanthanide (V)**

Métal de transition interne dans le haut des deux rangées inférieures du tableau périodique

### **La règle de Hund (8.5)**

Chaque orbite d'une sous-coque est occupée par un seul électron avant qu'une autre orbite ne soit doublement occupée, et tous les électrons des orbitales occupées par un seul électron ont le même spin

### **Le modèle de Bohr (8.2)**

Modèle structurel dans lequel un électron se déplace autour du noyau uniquement sur des orbites circulaires, chacune ayant un rayon spécifique autorisé

### **Le principe de Le Châtelier (4.4)**

Un équilibre soumis à un stress va se déplacer de manière à contrer le stress et à rétablir l'équilibre

### **Les environs (3.1)**

Toute question autre que le système étudié

### **Liaison covalente (VI)**

Liaison chimique formée par deux atomes partageant des électrons (force d'attraction entre les noyaux des atomes d'une molécule et paires d'électrons entre les atomes)

**Liaison covalente coordonnée (5.6)**

Liaison covalente dans laquelle les deux électrons proviennent du même atome

**Liaison covalente non polaire (voir liaison covalente pure) (9.3)**

**Liaison covalente polaire (9.3)**

Liaison covalente entre différents atomes de différentes électronégativités, qui provoque un déséquilibre de la distribution des électrons ; une liaison covalente avec une extrémité partiellement positive et une extrémité partiellement négative

**Liaison covalente pure (9.3)**

Liaison covalente entre des atomes d'électronégativités identiques

**Liaison dative (voir liaison covalente coordonnée) (5.6)**

**Liaison ionique (VI)**

Forces d'attraction électrostatiques entre les ions d'un composé ionique chargés de manière opposée

**Liaison hydrogène (2.1)**

Force intermoléculaire qui se produit lorsque des dipôles exceptionnellement forts s'attirent ; ces interactions existent lorsque l'hydrogène est lié à l'un des trois éléments les plus électronégatifs : F, O ou N

**Ligand (5.6)**

Molécule ou ion agissant comme une base de Lewis dans la formation d'un ion complexe ; liaisons avec l'atome central du complexe

**Linéaire (9.5)**

Forme dans laquelle deux groupes extérieurs sont placés sur les côtés opposés d'un atome central

**Lipophile (1.4)**

La tendance à interagir fortement avec les lipides (graisses/huiles) et les solvants non polaires et à bien les mélanger

**Litre (L) (II)**

Aussi appelé décimètre cube ; unité de volume ;  $1 \text{ L} = 1\,000 \text{ cm}^3$

**Liquide (I)**

État de la matière qui a un volume défini mais une forme indéfinie

**Loi Amontons (voir loi Gay-Lussac) (2.4)****Loi de la conservation de la matière (I)**

Lorsque la matière se convertit d'un type à un autre ou change de forme, il n'y a pas de changement détectable dans la quantité totale de matière présente

**Loi de la composition constante (voir loi des proportions définies) (IV)****Loi de proportions définies (IV)**

Tous les échantillons d'un composé pur contiennent les mêmes éléments dans les mêmes proportions en masse

**Loi de taux différenciés (voir loi sur les taux) (7.3)****Loi des gaz idéals (2.4)**

Relation entre la pression, le volume, la quantité et la température d'un gaz dans des conditions dérivées par la combinaison des lois simples des gaz

**Loi des proportions multiples (IV)**

Lorsque deux éléments réagissent pour former plus d'un composé, une masse fixe d'un élément réagit avec les masses de l'autre élément dans un rapport de petits nombres entiers

**Loi des taux intégrés (7.3)**

Équation qui relie la concentration d'un réactif au temps de réaction écoulé

**Loi sur les tarifs (7.3)**

Équation mathématique montrant la dépendance de la vitesse de réaction à la constante de vitesse et à la concentration d'un ou plusieurs réactifs

**Longueur des liaisons (9.5)**

Distance entre les noyaux de deux atomes liés, à laquelle l'énergie potentielle la plus faible est atteinte

**Longueur d'onde ( $\lambda$ ) (8.1)**

Distance entre deux pics ou creux consécutifs (ou autres points correspondants) dans une vague

**Manomètre (2.3)**

Appareil utilisé pour mesurer la pression d'un gaz emprisonné dans un récipient

**Masse ( $m$ ) (I)**

Propriété fondamentale indiquant la quantité de matière

**Masse atomique (V)**

Masse moyenne des atomes d'un élément (calculée comme la moyenne pondérée des masses des isotopes qui composent un élément), exprimée en *amu*

**Masse de la formule empirique (1.2)**

Somme des masses atomiques moyennes pour tous les atomes représentés dans une formule empirique

**Masse molaire ( $M_m$ ) (1.1)**

Masse en grammes de 1 mole d'une substance

**Matière (I)**

Tout ce qui occupe l'espace et a une masse

**Mécanique quantique (8.4)**

Domaine d'étude qui comprend la quantification de l'énergie, la dualité onde-particule et le principe d'incertitude de Heisenberg pour décrire la matière

**Mécanisme de réaction (7.7)**

Séquence par étapes des réactions élémentaires par lesquelles un changement chimique a lieu

**Mélange (I)**

Combinaison physique de plusieurs substances ; peut ensuite être séparée en ses composants par des moyens physiques

**Mélange hétérogène (I)**

Combinaison de substances dont la composition varie d'un point à l'autre

**Mélange homogène (I)**

Combinaison de substances avec une composition uniforme

**Métal alcalin (V)**

Élément du groupe 1 ; par exemple Li, Na, K

**Métal alcalino-terreux (V)**

Élément du groupe 2 ; par exemple Mg, Ca, Sr

**Métal de transition (voir élément de transition) (V)****Méthode de demi-réaction (1.5)**

Méthode d'équilibrage des réactions d'oxydoréduction par l'écriture et l'équilibrage des demi-réactions individuelles

**Mètre (m) (II)**

Métrique standard et unité de longueur SI

**Mètre cube (m<sup>3</sup>) (II)**

Unité SI de volume ; volume d'un cube avec une longueur de bord d'exactly 1 m

**Millilitre (mL) (II)**

1/1000e de litre ; égal à 1 cm<sup>3</sup>

**Modèle d'interférence (8.1)**

Motif généralement constitué d'une alternance de franges claires et sombres ; il résulte de l'interférence constructive et destructive des ondes

**Molalité (b) (1.4)**

Unité de concentration définie comme le rapport entre le nombre de moles de soluté et la masse du solvant en kilogrammes

**Molarité (M) (1.4)**

Unité de concentration, définie comme le nombre de moles de soluté dissoutes dans 1 litre de solution

**Mole (n) (1.1)**

Quantité de substance contenant le même nombre d'atomes, de molécules, d'ions ou d'autres entités que le nombre d'atomes dans exactement 12 grammes de <sup>12</sup>C ; équivaut à 6,022 × 10<sup>23</sup> choses

**Molécularité (7.7)**

Nombre d'espèces réactives impliquées dans une réaction élémentaire

**Molécule (I)**

Collecte liée de deux ou plusieurs atomes d'éléments identiques ou différents ; par exemple, l'eau (H<sub>2</sub>O), le glucose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), l'ozone (O<sub>3</sub>)

**Molécule hypervalente (voir octet élargi) (9.4)**

**Molécule polaire (9.5)**

Molécule avec un moment dipolaire global

**Moment dipolaire magnétique (voir moment magnétique) (8.6)**

**Moment de dipôle (9.5)**

Propriété d'une molécule qui décrit la séparation de charge déterminée par la somme des moments de liaison individuels sur la base de la structure moléculaire

**Moment dipolaire de la liaison (9.5)**

Séparation des charges dans une liaison qui dépend de la différence d'électronégativité et de la distance de liaison représentée par des charges partielles ou un vecteur

**Moment magnétique (8.6)**

Mesure de la force et de la direction magnétiques d'un système ; une grandeur vectorielle

**Moyenne du parcours libre (2.7)**

Distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions

**Neutre (5.2)**

Décrit une solution dans laquelle  $[H_3O^+] = [OH^-]$

**Neutron (IV)**

Particule subatomique non chargée située dans le noyau

**Nœud (8.1)**

Tout point d'une onde stationnaire d'amplitude nulle

**Nombre de spin quantique ( $m_s$ ) (8.4)**

Nombre spécifiant la direction du spin de l'électron, soit +1/2 ou -1/2

### **Nombre exact (III)**

Nombre obtenu par comptage ou par définition ; techniquement, il comporte un nombre infini de chiffres significatifs

### **Nombre quantique (8.2)**

Nombre n'ayant que des valeurs spécifiques autorisées et utilisé pour caractériser la disposition des électrons dans un atome

### **Nombre quantique du moment angulaire ( $\ell$ ) (8.4)**

Nombre quantique distinguant les différentes formes d'orbitales ; c'est aussi une mesure du moment angulaire orbital

### **Nombre quantique magnétique ( $m_\ell$ ) (8.4)**

Nombre quantique signifiant l'orientation d'une orbite atomique autour du noyau

### **Nombre quantique principal ( $n$ ) (8.4)**

Nombre quantique spécifiant la coquille qu'un électron occupe dans un atome

### **Nomenclature (VI)**

Système de règles pour nommer les objets d'intérêt ; en chimie, un système très spécifique pour nommer les composés, dans lequel des substances uniques reçoivent des noms uniques

### **Non métallique (V)**

Élément qui semble terne, mauvais conducteur de chaleur et d'électricité ; par exemple, le carbone (C), le phosphore (P), le soufre (S)

### **Nucleus (IV)**

Centre massif, chargé positivement, d'un atome composé de protons et de neutrons

### **Numéro atomique ( $Z$ ) (V)**

Nombre de protons dans le noyau d'un atome

### **Numéro d'Avogadro ( $N_A$ ) (1.1)**

La valeur déterminée expérimentalement du nombre d'entités comprenant 1 mole de substance, égale à  $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**Numéro de masse ( $A$ ) (V)**

Somme des nombres de neutrons et de protons dans le noyau d'un atome

**Numéro d'oxydation (1.5)**

La charge que chaque atome d'un élément aurait dans un composé si ce dernier était ionique

**Octaédral (9.5)**

Forme dans laquelle six groupes extérieurs sont placés autour d'un atome central de telle sorte qu'une forme tridimensionnelle est générée avec quatre groupes formant un carré et les deux autres formant le sommet de deux pyramides, une au-dessus et une au-dessous du plan carré

**Octet élargi (9.4)**

Décrit une molécule hypervalente, qui contient au moins un élément du groupe principal ayant plus de huit électrons dans sa coquille de valence

**Onde permanente (8.1)**

Phénomène d'onde localisé caractérisé par des longueurs d'onde discrètes déterminées par les conditions limites utilisées pour générer les ondes ; les ondes stationnaires sont intrinsèquement quantifiées

**Onde stationnaire (voir onde stationnaire) (8.1)****Orbitale atomique (8.4)**

Fonction mathématique qui décrit le comportement d'un électron dans un atome (également appelée fonction d'onde) ; définit un ensemble spécifique de nombres quantiques principaux, de moments angulaires et magnétiques pour un électron

**Orbitale  $d$  (8.4)**

Région de l'espace à forte densité d'électrons qui est soit quadrilobée, soit contient une forme d'haltère et de tore ; décrit les orbites avec  $\ell = 2$ .

**Orbitales dégénérées (8.4)**

Des orbitales qui ont la même énergie

**Orbitale  $p$  (8.4)**

Région de l'espace en forme d'haltère à haute densité d'électrons, décrit des orbites avec  $\ell = 1$



**Orbitale s (8.4)**

Région sphérique de l'espace à haute densité d'électrons, décrit des orbites avec  $\ell = 0$

**Ordonnance de liaison (9.4)**

Nombre de paires d'électrons entre deux atomes ; il peut être déterminé par le nombre de liaisons dans une structure de Lewis ou par la différence entre le nombre d'électrons de liaison et d'anti-liaison divisé par deux

**Ordre de réaction (7.3)**

Valeur d'un exposant dans une loi de taux (par exemple, ordre zéro pour 0, premier ordre pour 1, deuxième ordre pour 2, etc.)

**Ordre de réaction global (7.3)**

Somme des ordonnances de réaction pour chaque substance représentée dans la loi sur les taux

**Oxoacide (VII)**

Composé qui contient de l'hydrogène, de l'oxygène et un autre élément, liés de manière à conférer des propriétés acides au composé (capacité à libérer des ions  $H^+$  lorsqu'ils sont dissous dans l'eau) ; par exemple  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$

**Oxoanion (VII)**

Anion polyatomique composé d'un atome central lié aux atomes d'oxygène ; par exemple sulfite ( $SO_3^{2-}$ ), nitrate ( $NO_3^-$ ), perchlorate ( $ClO_4^-$ )

**Oxydant (voir agent oxydant) (1.5)****Oxydation (1.5)**

Perte d'un ou de plusieurs électrons par un atome ; augmentation du nombre d'oxydation

**Paire isolée (9.4)**

Deux (une paire) d'électrons de valence qui ne sont pas utilisés pour former une liaison covalente

**Paramagnétisme (8.6)**

État magnétique des substances caractérisé par un ou plusieurs électrons non appariés ; les substances paramagnétiques sont attirées par un champ magnétique appliqué de l'extérieur

**Particule alpha ( $\alpha$  particle) (IV)**

Type d'émission radioactive produisant une particule chargée positivement composée de deux protons et de deux neutrons (équivalent à un noyau d'hélium)

**Parties par milliard (ppb) (1.4)**

Le rapport de la masse du soluté à la masse de la solution multiplié par  $10^9$

**Parties par million (ppm) (1.4)**

Le rapport de la masse du soluté à la masse de la solution multiplié par  $10^6$

**Pascal (Pa) (2.3)**

Unité SI de pression ;  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

**Période (V)**

Ligne horizontale du tableau périodique

**pH (5.2)**

Mesure logarithmique de la concentration des ions hydronium dans une solution (calculée comme le logarithme négatif de la concentration des ions hydronium)

**Photon (8.1)**

Le plus petit paquet discret possible de rayonnement électromagnétique, une particule de lumière

**Plasma (I)**

État gazeux de la matière contenant un grand nombre d'atomes et/ou de molécules chargés électriquement

**pOH (5.2)**

Mesure logarithmique de la concentration des ions hydroxyde dans une solution (calculée comme le logarithme négatif de la concentration des ions hydroxyde)

**Poids (I)**

Force que la gravité exerce sur un objet

**Point d'équivalence (6.3)**

Volume de la solution de titrage nécessaire pour réagir complètement avec l'analyte dans une analyse de titrage ; fournit une quantité stœchiométrique de titrant pour l'analyte de l'échantillon en fonction de la réaction de titrage

**Point final (6.3)**

Volume mesuré de la solution de titrage qui donne le changement d'aspect de la solution de l'échantillon (par exemple, changement de couleur) ou toute autre propriété prévue pour l'équivalence stœchiométrique

**Point milieu (6.3)**

Point auquel exactement assez d'acide (ou de base) a été ajouté pour neutraliser la moitié de l'acide (ou de la base) initialement présent ; se situe à mi-chemin du point d'équivalence

**Polarisabilité (2.1)**

Mesure de la capacité d'une charge à déformer la répartition de la charge d'une molécule (nuage d'électrons)

**Position axiale (9.5)**

Localisation dans une géométrie bipyramidale trigonale dans laquelle un autre atome se trouve à un angle de  $180^\circ$  et les positions équatoriales à un angle de  $90^\circ$

**Position équatoriale (9.5)**

Une des trois positions dans une géométrie bipyramidale trigonale avec des angles de  $120^\circ$  entre elles ; les positions axiales sont situées à un angle de  $90^\circ$

**Pourcentage de masse ( $m/m \%$ ) (1.4)**

Le rapport de la masse du soluté à la masse de la solution, exprimé en pourcentage

**Pourcentage d'ionisation (5.3)**

Rapport de la concentration d'acide ionisé à la concentration initiale d'acide, exprimé en pourcentage

**Pourcentage de rendement (1.3)**

Mesure de l'efficacité d'une réaction exprimée en pourcentage du rendement théorique ; le rendement réel divisé par le rendement théorique multiplié par  $100 \%$  pour donner un pourcentage compris entre 0 et 100

**Pourcentage en volume ( $v/v \%$ ) (1.4)**

Le rapport entre le volume de soluté et de solution exprimé en pourcentage

**Pourcentage masse-volume ( $m/v \%$ ) (1.4)**

Le rapport entre la masse du soluté et le volume de la solution, exprimé en pourcentage

**Précipiter (6.1)**

Produit insoluble qui se forme à partir de la réaction de réactifs solubles

**Précipitations sélectives (6.4)**

Procédé de séparation d'ions utilisant des différences de solubilité avec un réactif de précipitation donné

**Précision (III)**

Dans quelle mesure une mesure correspond à la même mesure lorsqu'elle est répétée

**Précision (III)**

Le degré de concordance entre une mesure et une valeur correcte

**Pression (*P*) (2.3)**

Force exercée par unité de surface

**Pression atmosphérique (2.3)**

Pression que l'air exerce à la surface de la Terre

**Pression de vapeur de l'eau (2.5)**

Pression exercée par la vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide dans un récipient fermé à une température déterminée

**Pression partielle (2.5)**

Pression exercée par un gaz individuel dans un mélange

**Première loi de la thermodynamique (3.3)**

L'énergie interne d'un système change en raison du flux de chaleur entrant ou sortant du système ou des travaux effectués sur ou par le système

**Principe d'Aufbau (8.5)**

Procédure dans laquelle la configuration électronique des éléments est déterminée en les "construisant" dans l'ordre des numéros atomiques, en ajoutant un proton au noyau et un électron à la sous-coque appropriée à la fois ; les électrons remplissent d'abord les orbitales de plus faible énergie

**Principe d'exclusion Pauli (8.5)**

Spécifie qu'aucun électron dans un atome ne peut avoir la même valeur pour les quatre nombres quantiques

**Principe d'incertitude de Heisenberg (8.3)**

Règle stipulant qu'il est impossible de déterminer exactement et simultanément certaines propriétés

dynamiques conjuguées telles que le moment cinétique et la position d'une particule. Le principe d'incertitude est une conséquence du fait que les particules quantiques présentent une dualité onde-particule

**Procédé exothermique (3.2)**

Réaction chimique ou changement physique qui libère de la chaleur

**Processus endothermique (3.2)**

Réaction chimique ou changement physique qui absorbe la chaleur

**Produit ionique ( $Q$ ) (6.4)**

Produit des concentrations des ions en solution portées aux mêmes puissances que dans l'expression du produit de solubilité ; analogue au quotient de réaction ( $Q$ ) discuté pour les équilibres gazeux

**Produit (1.2)**

Substance formée par un changement chimique ou physique ; représentée sur le côté droit de la flèche dans une équation chimique

**Profil de réaction (voir le **diagramme des coordonnées de réaction**) (7.8)****Propriété chimique (I)**

Comportement lié à la transformation d'un type de matière en un autre type de matière ; c'est une caractéristique qui décrit comment la matière change de forme en présence d'une autre matière

**Propriété extensive (I)**

Propriété d'une substance qui dépend de la quantité de celle-ci

**Propriété intensive (I)**

Propriété d'une substance qui est indépendante de la quantité de cette substance

**Propriété physique (I)**

Caractéristique d'une matière qui n'est associée à aucun changement de sa composition chimique

**Protection (8.7)**

Désigne le blocage de l'attraction des électrons de la coque de valence par le noyau en raison de la présence d'électrons de la coque interne

**Proton (IV)**

Particule subatomique chargée positivement, située dans le noyau

**Quantification (8.1)**

Limitation de certains biens à des valeurs discrètes spécifiques, non continues

**Quotient de réaction ( $Q$ ) (4.2)**

Fonction mathématique décrivant les quantités relatives de réactifs et de produits dans un mélange réactionnel ; peut être exprimée en termes de concentrations ( $Q_c$ ) ou de pressions ( $Q_p$ )

**Radiation électromagnétique (8.1)**

Énergie transmise par des ondes qui ont une composante de champ électrique et une composante de champ magnétique

**Radicaux libres (9.4)**

Molécule qui contient un nombre impair d'électrons

**Rayon de covalence (8.7)**

La moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes identiques lorsqu'ils sont reliés par une liaison covalente

**Réactif (1.2)**

Substance subissant un changement chimique ou physique ; indiquée sur le côté gauche de la flèche dans une équation chimique

**Réactif limitant (1.3)**

Réactif présent en quantité inférieure à celle requise par la stœchiométrie de la réaction ; il s'épuise en premier pour une réaction chimique donnée et limite donc la quantité de produit généré

**Réaction à déplacement simple (1.5)**

Réaction redox impliquant l'oxydation d'une substance élémentaire par une espèce ionique ; un élément est substitué à un autre élément dans un composé

**Réaction bimoléculaire (7.7)**

Réaction élémentaire impliquant deux espèces réactives

**Réaction trimoléculaire (7.7)**

Réaction élémentaire impliquant trois espèces réactives

**Réaction de combustion (1.5)**

Réaction chimique redox dans laquelle un réactif se combine avec l'oxygène pour produire des oxydes de tous les autres éléments en tant que produits ; produit des quantités importantes d'énergie sous forme de chaleur et, parfois, de lumière

**Réaction de neutralisation (5.5)**

Réaction d'un acide et d'une base pour produire de l'eau et un sel

**Réaction de précipitation (1.4)**

Réaction qui produit un ou plusieurs produits insolubles ; lorsque les réactifs sont des composés ioniques, parfois appelée double déplacement ou métathèse

**Réaction de remplacement (voir réaction de déplacement unique) (1.5)****Réaction d'oxydation-réduction (1.5)**

Une réaction chimique qui implique le transfert d'électrons, donc un changement du nombre d'oxydation pour un ou plusieurs éléments réactifs

**Réaction d'oxydoréduction (voir réaction d'oxydoréduction) (1.5)****Réaction élémentaire (7.7)**

Réaction qui se déroule en une seule étape, exactement comme le décrit son équation chimique

**Réaction moléculaire (7.7)**

Réaction élémentaire impliquant trois espèces réactives

**Réaction réversible (4.1)**

Réaction chimique qui peut se dérouler dans le sens avant et arrière dans des conditions données

**Réaction unimoléculaire (7.7)**

Réaction élémentaire impliquant une seule espèce de réactif

**Réducteur (voir agent réducteur) (1.5)****Réduction (1.5)**

Gain d'un ou de plusieurs électrons par un atome ; diminution du nombre d'oxydation

**Règle de l'octet (9.4)**

Directive qui stipule que les atomes du groupe principal formeront des structures dans lesquelles huit électrons de valence interagissent avec chaque noyau, en comptant les électrons de liaison comme interagissant avec les deux atomes reliés par la liaison

**Rendement réel (1.3)**

La quantité réelle de produit formé lors d'une réaction chimique

**Rendement théorique (1.3)**

Quantité de produit qui peut être produite à partir d'une quantité donnée de réactif(s) selon la stoechiométrie de la réaction

**Résonance (9.4)**

Situation dans laquelle une structure de Lewis est insuffisante pour décrire la liaison dans une molécule et où la moyenne des structures multiples est observée

**Saturés (6.1)**

De concentration égale à la solubilité ; contenant la concentration maximale de soluté possible pour une température et une pression donnée

**Seconde (s) (II)**

Unité de temps SI

**Semimétallique (voir métalloïde) (V)****Solide (I)**

État de la matière qui est rigide, qui a une forme définie et qui a un volume assez constant

**Solubilité (6.1)**

Mesure dans laquelle un soluté peut être dissous dans l'eau ou dans un solvant quelconque

**Solubilité molaire (6.4)**

Solubilité d'un composé exprimée en unités de moles par litre (mol/L)

**Soluté (1.4)**

Composant de la solution présent à une concentration inférieure à celle du solvant ; composant mineur d'une solution



**Solution (voir mélange homogène) (I)****Solution aqueuse (1.4)**

Solution dont l'eau est le solvant

**Solvant (1.4)**

Composant de la solution présent en concentration plus élevée par rapport aux autres composants ; le composant principal d'une solution

**Sous-coquille (8.4)**

Orbitales atomiques avec les mêmes valeurs de  $n$  et  $\ell$

**Spectateur (1.4)**

Un ion qui ne subit pas de changement chimique ou physique au cours d'une réaction, mais dont la présence est nécessaire pour maintenir la neutralité de la charge

**Spectre électromagnétique (8.1)**

La gamme complète des longueurs d'onde, des fréquences et des énergies possibles que peut comporter le rayonnement électromagnétique, y compris les radiations, les micro-ondes, les infrarouges, le visible, l'ultraviolet, les rayons X et les rayons gamma

**Spectre continu (8.1)**

Rayonnement électromagnétique émis dans une série ininterrompue de longueurs d'onde, contenant toutes les couleurs de lumière (par exemple, la lumière blanche du soleil)

**Spectre de lignes (8.2)**

Rayonnement électromagnétique émis à des longueurs d'onde discrètes (c'est-à-dire ne contenant que certaines couleurs de lumière) par un (ou plusieurs) atome(s) spécifique(s) dans un état excité

**Stoechiométrie (1.3)**

Relations entre les quantités de réactifs et les produits d'une réaction chimique

**Structure de Lewis (9.4)**

Diagramme montrant les paires isolées et les paires d'électrons de liaison dans une molécule ou un ion

**Structures de résonance (9.4)**

Deux ou plusieurs structures de Lewis qui ont le même arrangement d'atomes mais des arrangements différents d'électrons

**Structure moléculaire (9.4 & 9.5)**

Arrangement des atomes dans une molécule ou un ion ; dans la théorie VSEPR, il s'agit d'une structure qui ne comprend que le placement des atomes dans la molécule

**Substance pure (I)**

Substance homogène dont la composition est constante ; les types de substances pures comprennent des éléments et des composés

**Sursaturé (6.1)**

de concentration qui dépasse la solubilité (plus que la quantité maximale normale de soluté qu'il contient) ; un état de non-équilibre

**Symbole chimique (V)**

Abréviation d'une, deux ou trois lettres utilisées pour représenter un élément ou ses atomes ; par exemple C (pour le carbone), Cu (pour le cuivre), Xe (pour le xénon)

**Symbole de l'électron point de Lewis (voir symbole de Lewis) (9.1)****Symbole de Lewis (9.1)**

Symbole d'un élément ou d'un ion monoatomique qui utilise un point pour représenter chaque électron de valence dans l'élément ou l'ion

**Système (3.1)**

Partie de la matière subissant un changement chimique ou physique qui est étudiée

**Système fermé (3.1)**

Système qui peut échanger de l'énergie mais qui n'a pas d'importance avec son environnement

**Système isolé (3.1)**

Système qui n'échange ni énergie ni matière avec l'environnement

**Système ouvert (3.1)**

Système qui échange à la fois de la matière et de l'énergie avec son environnement

**Tableau périodique (V)**

Tableau des éléments qui rapproche les éléments ayant des propriétés chimiques similaires

**Tampon (6.2)**

Mélange de quantités appréciables d'une paire acide-base faible ; le tampon résiste à des changements spectaculaires du pH lorsque de petites quantités d'acide ou de base sont ajoutées

**Taux de diffusion (2.7)**

Quantité de gaz se diffusant à travers une zone donnée pendant un temps donné

**Taux de réaction (7.1)**

Mesure de la vitesse à laquelle une réaction chimique a lieu

**Taux de réaction initial (7.2)**

Vitesse instantanée d'une réaction chimique à  $t = 0$  s (immédiatement après le début de la réaction)

**Taux de réaction instantané (7.2)**

Vitesse d'une réaction chimique à tout moment, déterminée par la pente de la droite tangentielle à un graphique de concentration en fonction du temps

**Taux de réaction moyen (7.2)**

Taux d'une réaction chimique calculé comme le rapport entre un changement mesuré de la quantité ou de la concentration d'une substance et l'intervalle de temps au cours duquel le changement s'est produit

**Température ( $T$ ) (3.2)**

Propriété intensive de la matière qui est une mesure quantitative de la "chaleur" et de la "froideur" ; mesure de la quantité moyenne d'énergie cinétique que contient un système

**Tétraèdre (9.5)**

Forme dans laquelle quatre groupes extérieurs sont placés autour d'un atome central de telle sorte qu'une forme tridimensionnelle est générée avec quatre coins et des angles de  $109,5^\circ$  entre chaque paire et l'atome central

**Théorie cinétique moléculaire (2.6)**

Théorie basée sur des principes et des hypothèses simples qui explique efficacement le comportement idéal des gaz en nous aidant à comprendre les gaz au niveau moléculaire et leurs propriétés physiques

**Théorie de la répulsion des paires d'électrons de la coque de Valence (VSEPR) (9.5)**

Théorie utilisée pour prédire les angles de liaison dans une molécule basée sur le positionnement de régions à haute densité d'électrons aussi éloignées que possible les unes des autres pour minimiser la répulsion électrostatique

**Théorie de l'état de transition (7.6)**

Théorie selon laquelle entre l'état où les molécules sont des réactifs et l'état où les molécules sont des produits, il existe un état de transition où les réactifs sont combinés en une espèce appelée le complexe activé

**Théorie des collisions (7.5)**

Modèle qui met l'accent sur l'énergie et l'orientation des collisions moléculaires dans les réactions chimiques pour expliquer et prédire la cinétique des réactions

**Théorie du taux absolu (voir théorie de l'état de transition) (7.6)****Thermochimie (3.1)**

Étude de la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou libérée lors d'une réaction chimique ou d'un changement physique

**Thermodynamique chimique (3.2)**

Domaine scientifique qui traite des relations entre la chaleur, le travail et toutes les formes d'énergie associées aux processus chimiques et physiques

**Titrant (6.3)**

Solution contenant une concentration connue de substance qui réagira avec l'analyte lors d'une analyse de titrage

**Torr (2.3)**

Unité de pression ; autre nom pour un millimètre de mercure ; 1 Torr = atm

**Travail ( $w$ ) (3.1)**

Transfert d'énergie dû à des modifications de variables externes et macroscopiques telles que la pression et le volume, ou à la mise en mouvement de la matière contre une force opposée

**Travail d'expansion (3.3)**

Le travail effectué au fur et à mesure que le système s'étend ou se contracte contre la pression extérieure

**Trigonal bipyramidal (9.5)**

Forme dans laquelle cinq groupes extérieurs sont placés autour d'un atome central de telle sorte que trois forment un triangle plat avec des angles de  $120^\circ$  entre chaque paire et l'atome central, et les deux autres forment le sommet de deux pyramides, une au-dessus et une au-dessous du plan triangulaire

**Trigonal planar (9.5)**

Forme dans laquelle trois groupes extérieurs sont placés dans un triangle plat autour d'un atome central avec des angles de  $120^\circ$  entre chaque paire et l'atome central

**Triple liaison (9.4)**

Liaison dans laquelle trois paires d'électrons sont partagées entre deux atomes

**Une base solide (5.3)**

Base qui réagit complètement (100% d'ionisation) lorsqu'elle est dissoute dans l'eau pour donner des ions d'hydroxyde

**Unité (II)**

Réaction élémentaire impliquant une seule espèce de réactif

**Unité de masse atomique (*amu*) (V)**

Unité de masse égale à

112

de la masse d'un atome de  $^{12}\text{C}$

**Unité de masse atomique unifiée (*u*) (V)**

Unité alternative équivalente à l'unité de masse atomique

**Unité fondamentale de charge (V)**

Aussi appelée charge élémentaire ; égale à la magnitude de la charge d'un électron ( $e^-$ ) avec  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

**Unités SI (Système international d'unités) (II)**

Normes fixées par accord international dans *le Système International d'Unités (International System of Units)*

**Vapeur (2.2)**

Matière en phase gazeuse due à l'évaporation

**Vague (8.1)**

Oscillation d'une propriété dans le temps ou l'espace ; peut transporter l'énergie d'un point à un autre

**Vecteur (9.5)**

Quantité ayant une magnitude et une direction

**Vitesse quadratique moyenne ( $u_{rms}$ ) (2.6)**

Mesure de la vitesse moyenne pour un groupe de particules calculée comme la racine carrée de la vitesse moyenne au carré

**Volume ( $V$ ) (II)**

Quantité d'espace occupé par un objet

**Volume molaire standard (2.4)**

Volume de 1 mole de gaz à la STP, soit environ 22,7 L pour les gaz se comportant idéalement

**Zéro absolu (2.3)**

Température minimale possible, étiquetée 0 K (zéro kelvins) ; température à laquelle le volume d'un gaz serait égal à zéro selon la loi de Charles

# ANNEXE N | ATTRIBUTION

---

## Page de Couverture

Les illustrateurs de la page de couverture étaient Sarah Nersesian et Anupreet Kharbanda de Designs that Cell.

## Rencontrer les Auteurs

Les illustrateurs des images d'auteur étaient Sarah Nersesian et Anupreet Kharbanda de Designs that Cell.

## 1 – Stœchiométrie

### 1.1 – La mole

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 3.1 “Formula Mass and the Mole Concept” et ses exercices, respectivement, de la ressource de manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0, y compris :

Paragraphe 1 à 7,

Exemples 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3, 1.1.4, 1.1.5 et 1.1.6,

“Vérifiez votre apprentissage” 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3, 1.1.4, 1.1.5 et 1.1.6, et

Tableau 1.1.1.

Ce chapitre contient également des informations tirées de la section 1.5 “Densité et composition en pourcentage” : Leur utilisation dans la résolution de problèmes” de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la chimie générale : Principles and Modern Applications (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0, y compris :

Le paragraphe 10, et

Exemple 1.1.7.

Ce chapitre contient des éléments tirés du point 3.2 – Détermination des formules empiriques et moléculaires, y compris les paragraphes 8 et 9.

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 3.1 “Formula Mass and the Mole Concept” du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0, y compris la fin de la section 1.1 questions et ses réponses.

Ce chapitre contient des documents originaux de Jessica Thomas, y compris les documents entre parenthèses de l'exemple 1.1.1 et les réponses aux questions 1 et 7 de la fin de la section 1.1.

Ce chapitre contient des documents originaux de Leanne Trepanier et Nathan Biniam, y compris les réponses à la fin de la section 1.1, questions 5 et 8.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O'Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des figures, des exemples et des tableaux.

Ce chapitre contient les figures 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3 et 1.1.4 tirées de la section 3.1 – Formule de masse et concept de mole.

## 1.2 – Détermination des formules chimiques

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 2.3 “Structure atomique et symbolisme”.

La boîte “Au cas où vous seriez intéressé ... Spectrométrie de masse

Section 2.4 “Formules chimiques” et ses exercices,

Paragraphe 2 à 6 et 11,

Section 3.2 “Déterminer les formules empiriques et moléculaires” et ses exercices,

Paragraphe 12-16 et 18-23,

Exemples 1.2.1, 1.2.2 et 1.2.4,

“Vérifiez votre apprentissage” 1.2.1 et 1.2.2,

Section 4.1 “Rédaction et équilibrage des équations chimiques” et ses exercices,

Paragraphe 24-33,

L'encadré “Équations chimiques équilibrées – pratique supplémentaire”,

Section 4.5 “Analyse chimique quantitative”.

Paragraphe 17,

Exemples 1.2.3 et 1.2.5,

“Vérifiez votre apprentissage” 1.2.3 et 1.2.7,

tous utilisés sous une licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient également un exercice tiré de la section 1.3 “Introduction to Combustion Analysis” du manuel ouvert Physical Methods in Chemistry and Nano Science (par Raja et Barron) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient également un exemple et des exercices tirés des exercices de la section 3 “Stoechiométrie” de la carte de textes Libretexes pour la chimie : The Central Science (par Brown, LeMay, Busten, Murphy et Woodward) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous licence CC BY-NC-SA 4.0.



Ce chapitre contient l'exemple 1.2.4 tiré de la section 3.2 – Détermination des formules empiriques et moléculaires.

Ce chapitre contient la fin de la section 1.2, les questions 1 et 2 et leurs réponses tirées de la section 2.4 “Formules chimiques” du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0.

Ce chapitre contient la fin de la section 1.2 questions 3-6 et ses réponses tirées de la section 3.2 “Determining Empirical and Molecular Formulas” du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, and Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0.

Ce chapitre contient la fin de la section 1.2, les questions 7 et 8, et ses réponses tirées des exercices 3. E “Stoechiométrie (Exercices)” de la carte de texte LibreTexts pour la chimie : The Central Science (par Brown, LeMay, Busten, Murphy et Woodward) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous licenceCC BY-NC-SA 4.0.

Ce chapitre contient la fin de la section 1.2 question 9-11 et ses réponses tirées de la section 4.1 “Writing and Balancing Chemical Equations” du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, and Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0.

Ce chapitre contient du matériel original écrit par le Dr. Brandi West, y compris le paragraphe sous la réponse de “Vérifiez votre apprentissage” 1.2.6.

Ce chapitre comprend le matériel original écrit par Mahdi Zeghal, y compris les paragraphes 1 et 7-9, les parenthèses de la deuxième phrase du paragraphe 3, les parenthèses de la première phrase du paragraphe 4, les parenthèses de la deuxième phrase du paragraphe 6, les parenthèses de la quatrième phrase du paragraphe 11, les parenthèses de la première phrase du paragraphe 17, la case “problèmes d'analyse de combustion – hypothèse sous-jacente”, le troisième paragraphe sous la solution de “Vérifiez votre apprentissage” 1.2.4 et la première phrase de la case “Équations chimiques équilibrées – pratique supplémentaire”.

Ce chapitre contient des documents originaux de Geneviève O'Keefe, notamment la quatrième phrase du paragraphe 6 et le paragraphe 10.

Ce chapitre contient des documents originaux de Leanne Trepanier et Nathan Biniam, y compris les réponses à la fin de la section 1.2, questions 5 et 11.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O'Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des exemples.

Ce chapitre contient la figure 1.2.9 tirée de “Structure atomique et symbolisme”.

Ce chapitre contient les figures 1.2.1, 1.2.2, 1.2.3 et 1.2.4 tirées de “Chemical Formulas”.

Ce chapitre contient les figures 1.2.5, 1.2.6 et 1.2.7 tirées de “Determining Empirical and Molecular Formulas”.

Ce chapitre contient les figures 1.2.11 et 1.2.12 tirées de “Writing and Balancing Chemical Equations”.

Ce chapitre contient la figure 1.2.8 tirée de “Analyse chimique quantitative”.

## 1.3 – Stœchiométrie des réactions

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 4.3 “Stœchiométrie des réactions” et ses exercices,

Paragaphes 1 à 8,

Exemples 1.3.1, 1.3.2, 1.3.3, 1.3.4,

“Vérifiez votre apprentissage” 1.3.4,

Fin du chapitre 1.3 questions 1-8, et

Section 4.4 “Rendements de réaction” et ses exercices,

Paragaphes 9 à 15,

Exemples 1.3.5, et 1.3.6,

“Vérifiez votre apprentissage” 1.3.5 (a), et

Fin du chapitre 1.3 questions 9-12,

tous deux utilisés sous une licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient le contenu original créé par Jessica Thomas, y compris l'exemple 1.3.5 question et réponse pour b, et la question et réponse pour l'exemple 1.3.6.

Ce chapitre contient les réponses originales aux questions 1, 2, 5, 6, 8, 9, 10 et 12 créées par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O'Keefe, y compris la numérotation de certains chiffres et la réponse à la question 5 à la fin de cette section.

Ce chapitre contient le contenu original de Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient les figures 1.3.1 et 1.3.2 tirées de la section 4.3 “Stœchiométrie des réactions”.

Ce chapitre contient les figures 1.3.3 et 1.3.4 tirées de la section 4.4 “Rendements de réaction”.

## 1.4 – Stœchiométrie des solutions

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 3.3 “Molarité” et de ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0, y compris :

Paragaphes 1-5 et 19-22,

Exemples 1.4.1, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.4, 1.4.5, 1.4.11, 1.4.12, 1.4.13, et

“Vérifiez votre apprentissage” 1.4.1, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.4, 1.4.5, 1.4.11, 1.4.12, et 1.4.13.

Ce chapitre contient également du matériel tiré des manuels scolaires ouverts suivants du projet LibreTexts Open Education Resource (OER) :

“Caractéristiques fondamentales de l'eau”, une section de la chimie aquatique (par Chieh) des modules

supplémentaires de Chemistry Libretextssur la chimie environnementale, utilisée sous licenceCC BY-NC-SA 3.0,

Paragraphes 17 et 18,

Section 7.6 “WritingChemical Equationsfor Reactionsin Solution- Molecular, Complete Ionic, and Net Ionic Equations“, une section de la carte de texte Chemistry Libretexts pour la *chimie d’introduction* (par Tro), utilisée sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Paragraphes 24 à 29,

Exemples 1.4.14 et 1.4.16,

“Vérifiez votre apprentissage” 1.4.15 et 1.4.16, et

Section 16.11 “Molalité“, une section de la *chimie d’introduction (CK-12)*, utilisée sous une licenceCC BY-NC 4.0,

Les paragraphes 14 à 16, et

Exemple 1.4.10.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Brandi West, y compris la deuxième phrase du paragraphe 24.

Ce chapitre contient le contenu original de Jessica Thomas, y compris la phrase 2 du paragraphe 9, la phrase de l’exemple 1.4.6 au-dessus du sous-titre “Vérifiez votre apprentissage”, la question et la réponse pour (a) dans “Vérifiez votre apprentissage” 1.4.9, la dernière phrase du paragraphe 20, les 3 premiers points numérotés sous “Équations moléculaires, ioniques complètes et nettes” et les questions de fin de chapitre de 8 à 16.

Ce chapitre contient des réponses originales aux questions 7 à 18 créées par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

Ce chapitre contient l’équation du point 1 sous “Équations moléculaires, ioniques complètes et nettes” (Réactions acide-base).

Ce chapitre contient l’équation du point 2 sous “Équations moléculaires, ioniques complètes et nettes” (5.6 – Réactions d’oxydation-réduction (Redox)).

Ce chapitre contient un exercice et sa réponse à la question 21 de la fin du chapitre, tirés de la section 4.2 “Classifier les réactions chimiques” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient des figures et du matériel provenant de (3.4 – Autres unités pour les concentrations de solutions), notamment les figures 1.4.3, 1.4.4, 1.4.5 et 1.4.7 et les paragraphes 6 et 8 à 13, la première phrase du paragraphe 1, les exemples 1.4.6, 1.4.7, 1.4.8 et 1.4.9, et “Vérifiez votre apprentissage” 1.4.6, 1.4.7, 1.4.8 et 1.4.9 (b).

Ce chapitre contient les figures 1.4.1, 1.4.2, et 1.4.6 tirées de “Molarité“.

Ce chapitre contient les figures 1.4.8 tirées de “Writing Chemical Equations for Reactions in Solution-Molecular, Complete Ionic, and Net Ionic Equations“.

## 1.5 – Réactions d'oxydoréduction

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 4.2 “Classification des réactions chimiques” et ses exercices,

Paragraphe 1-3 et 5-9,

Exemples 1.5.1 et 1.5.2,

“Vérifiez votre apprentissage” 1.5.1 et 1.5.2, et

Section 17.1 “Examen de la chimie redox” et ses exercices,

Exemples 1.5.3 et 1.5.5, et

“Vérifiez votre apprentissage” 1.5.4 et 1.5.5,

tous deux utilisés sous une licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris :

Phrases dans les étapes de l'exemple 1.5.5,

“Trucs et astuces – acronymes d'oxydation et de réduction”,

Au paragraphe 5 : le “(par exemple)” pour les points 1, 2 et 4, et la dernière partie de la phrase, sous le point 4, après la dernière virgule aux points 4.2 et 4.3,

Paragraphe 6,

Les phrases 1 et 5 du paragraphe 10, ainsi que les étapes 1 et 9, et

“Note” dans l'exemple 1.5.3 et la phrase dans l'exemple 1.5.3 concernant l'étape 7 de la solution de l'exemple.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O'Keefe, y compris la deuxième et dernière phrase du paragraphe 1.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O'Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient les réponses originales aux questions 1, 3, 5, 10 et 11 créées par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

Ce chapitre contient la figure 1.5.2 tirée de “Classification des réactions chimiques”.

## Chapitre 1 Termes clés

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 2 “Key Terms” du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0 :

**Formule empirique**

**Isomères**

**Formule moléculaire**

**Formule structurale**

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 3 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

<b>Solution aqueuse</b>	<b>Dilution</b>	<b>Molarité (<math>M</math>)</b>	<b>Solute</b>
<b>Le numéro d'Avogadro (<math>N_A</math>)</b>	<b>Masse de la formule empirique</b>	<b>Mole (<math>n</math>)</b>	<b>Solvant</b>
<b>Concentré</b>	<b>Pourcentage de masse (<math>m/m</math> %)</b>	<b>Parties par milliard (ppb)</b>	<b>Pourcentage en volume (<math>v/v</math> %)</b>
<b>Concentration (<math>C</math>)</b>	<b>Pourcentage masse-volume (<math>m/v</math> %)</b>	<b>Parties par million (ppm)</b>	
<b>Diluer</b>	<b>Masse molaire (<math>Mm</math>)</b>	<b>Composition en pourcentage</b>	

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 4 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

<b>Rendement réel</b>	<b>Excès de réactif</b>	<b>Pourcentage de rendement</b>	<b>Spectateur</b>
<b>Équation équilibrée</b>	<b>Limiter le réactif</b>	<b>Réaction aux précipitations</b>	<b>Facteur stœchiométrique</b>
<b>Coefficient</b>	<b>Équation ionique nette</b>	<b>Produit</b>	<b>Stoichiométrie</b>
<b>Analyse de la combustion</b>	<b>Numéro d'oxydation</b>	<b>Réactif</b>	<b>Rendement théorique</b>
<b>Réaction de combustion</b>	<b>Réaction d'oxydation-réduction</b>	<b>Agent réducteur</b>	
<b>Équation ionique complète</b>	<b>Agent oxydant</b>	<b>Réaction à un seul déplacement</b>	

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 11 Termes clés du manuel ouvert

*Chemistry 2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

### Amphipathique

### Molalité (*b*)

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du glossaire du manuel ouvert *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition* (par Key and Ball), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 4.0 :

Équation chimique	Diluer	Mole ( <i>n</i> )	Réduction
Coefficient	Demi-réaction	Oxydation	Réaction à un seul déplacement
Réaction de combustion	Méthode de demi-réaction	Réaction d'oxydation-réduction	Solute
Concentration	Limiter le réactif	Pourcentage de rendement	Solvant

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées d'un autre manuel scolaire ouvert du projet LibreTexts de l'Open Education Resource (OER) :

**Hydrophiles** et **hydrophobes** – tiré de “Fundamental Characteristics of Water“, une section de Aquatic Chemistry (par Chieh) des modules supplémentaires de Chemistry Libtextssur la chimie environnementale, utilisé sous licenceCC BY-NC-SA 3.0.

## 2 – Les gaz

### 2.1 – Forces intermoléculaires

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 10.1 “Forces intermoléculaires” et ses exercices,

Paragraphe 1 à 22,

Exemple 2.1.1,

“Vérifiez votre apprentissage” 2.1.1 – 2.13,

Figures 2.1.1 – 2.1.13, et

Questions et réponses 2, 5, 6 et 7.

Ce chapitre contient également du matériel tiré des manuels scolaires ouverts suivants du projet LibreTexts Open Education Resource (OER) :

Section 3.7 “Forces intermoléculaires“, une section unitaire du cours CHEM1130 Principes de chimie I (du Northern Alberta Institute of Technology), utilisée sous licence CC BY-NC-SA 3.0,

Paragraphe 23,

Questions 1, 3 et 4, et

Réponses 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Phrase 3 du paragraphe 3,

La quatrième phrase du paragraphe 16, et

Réponse à la question “Vérifiez votre apprentissage” 2.1.3.

Ce chapitre contient du contenu original de Jessica Thomas, y compris :

Résumé à la fin du chapitre.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient les réponses originales aux questions 5 créées par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

## 2.2 – Les gaz et le tableau périodique

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 10.1 “Caractéristiques des gaz” de la carte de texte Libretxtes sur la *chimie : The Central Science* (par Brown, LeMay, Busten, Murphy, et Woodward) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 4.0, y compris :

Paragrapes 1 à 3,

Exemples,

“Vérifiez votre apprentissage”, et

Figure 2.2.1.

Ce chapitre contient le contenu original de Jessica Thomas et du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Questions et réponses 1 et 2.

## 2.3 – Mesure des variables des gaz

Ce chapitre contient du matériel et/ou des exemples tirés des manuels scolaires ouverts suivants du projet LibreTexts Open Education Resource (OER) :

Section 2.2 “Expressing Units“, une section de *Beginning Chemistry* (by Ball), utilisée sous une licence CC BY-NC-SA 4.0,

Paragrapes 18-19,

Figure 2.3.5, et

Section 2.4 “Température”, une unité du cours CHM101 : Chemistry and Global Awareness (par Gordon de l’université Furman), utilisée sous licence CC BY-NC-SA 4.0,

Paragraphe 20-26,

Exemple 2.3.6,

Figure 2.3.6, et

Section 5.2 “Gas Pressure and Its Measurement”, une section de la carte de texte de Chemistry Libretexts pour *Chemistry – The Molecular Nature of Matter and Change* (par Silberberg), utilisée sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Paragraphe 8 à 16

Exemples 2.3.4, 2.3.5,

Figures 2.3.2, 2.3.3, 2.3.4,

“Vérifiez votre apprentissage” 2.3.3, 2.3.4, 2.3.5, et

Sections 9.3 “Pressure” et 9.4 “Measurement of Pressure”, sections de *ChemPRIME* (par Moore et al.), toutes deux utilisées sous une licence CC BY-NC-SA 4.0,

Paragraphe 1 à 7,

Exemples 2.3.1, 2.3.3,

Figure 2.3.1,

“Vérifiez votre apprentissage” 2.3.2, et

Questions 8 et 9.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Les modifications apportées aux paragraphes 9, 12, 15, 18 et 23, et

Fin du chapitre questions 1, 2, 3, 5, 6 et 11.

Ce chapitre contient le contenu original de Derek Fraser-Halberg, y compris :

Réponses à la fin du chapitre.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris :

Sous-rubrique de la figure 2.3.1.

Ce chapitre contient le contenu original de Leanne Trepanier et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

## 2.4 – Lois sur le gaz

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 9.2 “Relating Pressure, Volume, Amount, and Temperature: The Ideal Gas Law” et ses exercices, respectivement, de la ressource de manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0, y compris :

Paragraphe 1 à 25,



Exemples 2.4.1 – 2.4.6,

Figures 2.4.1 – 2.4.10,

“Vérifiez votre apprentissage” 2.4.1 – 2.4.6,

Questions 1 à 14, et

Réponses 11 et 14.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Modifications des titres, des équations et des chiffres.

Ce chapitre contient un contenu original de Leanne Trepanier et Geneviève O’Keefe, y compris la numérotation des équations, des chiffres et les réponses 1, 3, 4, 5, 7, 9 et 10.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris les modifications apportées à la section Laboratoire CHEM1311.

Ce chapitre contient les réponses originales aux questions 2, 6, 8, 12 et 13 créées par Nathan Biniam.

## 2.5 – Mélanges de gaz et pressions partielles

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 9.3 “Stoéchiométrie des substances, mélanges et réactions gazeuses” et ses exercices,

Paragraphes :

Sous l’équation 2.5.1 (paragraphe entier),

Paragraphe 4, deuxième phrase,

Paragraphe 5 (paragraphe entier),

Paragraphe 6 (paragraphe entier),

Paragraphe 7 (paragraphe entier),

Exemples,

Figure 2.5.1, et

“Vérifiez votre apprentissage”.

## 2.6 – Théorie cinétique moléculaire des gaz (comportements idéaux des gaz)

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 9.5 “La théorie cinétique et moléculaire” et ses exercices,

Paragraphes 1 à 12,

Exemple 2.6.1,

Figures 2.6.1, 2.6.2, 2.6.3, 2.6.4, 2.6.5, et

“Vérifiez votre apprentissage” 2.6.1.

Ce chapitre contient le contenu original de Leane Trapier et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des équations et les sous-titres des équations.

Ce chapitre contient du contenu original de Jessica Thomas, y compris :

Phrase 1 du paragraphe 9 (ajoutée “où  $M$  est la masse moyenne des particules”),

Paragraphe 10 (ajouté “(pour étendre votre apprentissage, consultez la dérivation pour le  $KE_{avg}$ ) :”),

La première phrase de la réponse à “Vérifiez votre apprentissage” 2.6.1, et

Questions 1-8.

Ce chapitre contient du contenu original de Geneviève O’Keefe, notamment

Insérer “diminuer les deux” dans la loi de Charles – phrase 3, et

Réponses 2, 5 et 7.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Ajout de la “loi de Gay-Lussac” à “La théorie cinétique et moléculaire explique le comportement des gaz, partie I – Amontons”,

Ajout d’un paragraphe sous l’équation 2.6.2, et

Ajout de “exprimé en kilogrammes” au paragraphe 9.

Ce chapitre contient du contenu original de Nathan Biniam, notamment

Fin du chapitre réponses 1, 3, 4, 6 et 8.

## 2.7 – Diffusion et effusion

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 9.4 “Effusion et diffusion des gaz” et ses exercices,

Paragraphe 1 à 10,

Exemples 2.7.1, 2.7.2, 2.7.3,

Figures 2.7.1, 2.7.2, 2.7.3, et

“Vérifiez votre apprentissage” 2.7.1, 2.7.2, 2.7.3.

Ce chapitre contient du contenu original de Genevieve O’Keefe, notamment

Les deux premières phrases du paragraphe 1,

Paragraphe 6, première phrase,

Exemple 2.7.3,

Paragraphe 1, troisième phrase,

Solution – Phrase 4,

Un paragraphe a été ajouté au-dessus de “Vérifiez votre apprentissage” 2.7.3,

Il a écrit “Au cas où vous seriez intéressé... Utilisation de la diffusion pour les applications de l’énergie nucléaire : Section “Enrichissement de l’uranium”, et

Réponses aux questions 1, 3, 5, 7 et 9.

Ce chapitre contient du contenu original de Jessica Thomas, y compris :

Questions 1 à 9.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris :

Ajouté à la phrase 1 de la section “La théorie cinétique et moléculaire explique le comportement des gaz, partie II,

Exemple 2.7.3 “Éléments et masses molaires”, et

Réponse à la question 6.

Ce chapitre contient du contenu original de Leanne Trepanier, notamment :

Réponses aux questions 2, 3, 4, 8, et

Passez aux questions 1 et 8.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Paragraphe 7,

Exemple 2.7.1,

Ajout de quelques mots au premier paragraphe, et

Solution complète (autre que l'équation).

Ce chapitre contient le contenu original de Leane Trapier et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des équations et les sous-titres des équations.

## **2.8 – Comportements réels ou non des gaz**

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, notamment :

Section 9.6 “Comportement des gaz non toxiques” et ses exercices,

Paragrapes 1 à 9,

Exemple 2.8.1,

Tableau 2.8.1,

Figures 2.8.1, 2.8.2, 2.8.3, 2.8.4, et

“Vérifiez votre apprentissage” 2.8.1.

Ce chapitre contient du contenu original de Jessica Thomas, y compris :

Questions 1 à 7.

Ce chapitre contient du contenu original de Leanne Trepanier, notamment :

Réponse à la question 4, phrases 2 et 3.

Ce chapitre contient du contenu original de Geneviève O’Keefe, notamment

Réponse aux questions 1, 3, 5 et 7.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Phrase 3 du paragraphe sous la figure 2.8.3,

Figure 2.8.2 phrase 2, et

Petites modifications sur le paragraphe sous la figure 2.8.2.

Ce chapitre contient du contenu original de Nathan Biniyam, notamment

Réponses aux questions 2, 4, 6

Ce chapitre contient le contenu original de Leane Trapier, Jessica Thomas et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des équations et les sous-titres des équations.

## Chapitre 2 Termes clés

La définition du terme clé suivant a été adaptée du chapitre 1 “Key Terms” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0 :

### Fahrenheit (°F)

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 9 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0 :

<b>Zéro absolu</b>	<b>Diffusion</b>	<b>Manomètre</b>	<b>Atmosphère standard (atm)</b>
<b>La loi d'Avogadro</b>	<b>Effusion</b>	<b>Signifie chemin libre</b>	<b>Volume molaire standard</b>
<b>Bar (bar)</b>	<b>La loi Gay-Lussac</b>	<b>Fraction molaire (X)</b>	<b>Torr</b>
<b>Baromètre</b>	<b>La loi de l'effusion de Graham</b>	<b>Pression partielle</b>	<b>L'équation de Van der Waals</b>
<b>La loi de Boyle</b>	<b>Le gaz idéal</b>	<b>Pascal (Pa)</b>	<b>Pression de vapeur de l'eau</b>
<b>La loi de Charles</b>	<b>Constante de gaz idéale (R)</b>	<b>Pression (P)</b>	
<b>Facteur de compressibilité (Z)</b>	<b>La loi idéale sur le gaz</b>	<b>Taux de diffusion</b>	
<b>La loi des pressions partielles de Dalton</b>	<b>Théorie cinétique moléculaire</b>	<b>Vitesse quadratique moyenne (<i>u<sub>rms</sub></i>)</b>	

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 10 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

<b>Force de dispersion</b>	<b>Dipôle induit</b>	<b>Force intermoléculaire</b>	<b>La force de Van der Waals</b>
<b>Liaison hydrogène</b>	<b>Dipôle instantané</b>	<b>Polarisabilité</b>	

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du glossaire du manuel ouvert *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition* (par Key and Ball), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 4.0 :

<b>Zéro absolu</b>	<b>Force de dispersion</b>	<b>Torr</b>
<b>Facteur de compressibilité (Z)</b>	<b>Le gaz idéal</b>	<b>L'équation de Van der Waals</b>
<b>Attraction dipôle-dipôle</b>	<b>Théorie cinétique moléculaire</b>	<b>Vapeur</b>

---

La définition du terme clé suivant a été adaptée d'un autre manuel scolaire ouvert du projet LibreTexts de l'Open Education Resource (OER) :

**Pression atmosphérique** – de *ChemPRIME* (par Moore et al.), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 4.0.

## 3 – La thermochimie

### 3.1 – Introduction à la thermochimie

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 5.1 “Les bases de l'énergie“,

Paragraphe 1 à 8,

Figure 3.1.1, et

Section 5.2 “La première loi de la thermodynamique“,

Les paragraphes 14-15, et

Figures 3.1.3.

Ce chapitre contient le contenu original de Leanne Trepanier, y compris les réponses aux questions 1, 2 et 4.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris :

Figure 3.1.1 sous-titre,

A écrit des titres,

a rédigé la section “Mesurer les calories nutritionnelles”, et

Ajout de quelques mots à la dernière phrase du paragraphe 11.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Brandi West, y compris :

Phrase 1 du paragraphe 1 de la section “L’énergie dans l’univers”,

Ajout de quelques mots aux questions 1 à 4, et

Rédaction d’une réponse aux questions 3 et 4.

Ce chapitre contient du contenu original de Geneviève O’Keefe, notamment

Ajout de quelques mots à la dernière phrase du paragraphe 11,

A écrit le titre et la première phrase de la section “L’énergie dans l’univers”,

“Mesurer les calories nutritionnelles” paragraphe 3 dernière phrase,

Les phrases 3 à 5 du paragraphe 7, et

Paragraphe 10.

Ce chapitre contient le contenu original de Derek Fraser-Halberg, y compris les questions 1 à 4.

### 3.2 – Types d’énergie

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Sections 5.1 “Notions de base sur l’énergie” et 5.3 “Enthalpie”.

Paragraphe 1, 2, 3 (dernière phrase), 4-7,

“Vérifiez votre apprentissage” 3.2.1,

Exemple 3.2.2,

Figures 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4,

“InternalEnergy”, une section de Thermodynamics (contribution d’Alborzfar) des modules complémentaires de Chemistry LibreTexts sur la chimie physique et théorique,

Paragraphe 3, phrases 1-2,

“Work and Heat”, une section du *supplément de chimie générale* (par Eames), utilisé sous une licence CC BY 4.0,

Paragraphe 12, phrases 1 à 4 et phrase 13,

Section 1.2 “La chaleur en tant que mécanisme de transfert d’énergie”, une unité du cours de Chimie générale 2B avec mention,

Paragraphe 8 à 10,

Section 5.4 “Enthalpie de réaction”, une section de la carte de texte des LibreTextes de la chimie pour la *chimie : La science centrale*,

Paragraphe 12, phrases 5 à 8,

Section 7.2 “Travail et chaleur“, une section unitaire du cours hybride CHEM 051 – Principes fondamentaux de chimie I,

Le paragraphe 11, et

Exemple 3.2.1.

Ce chapitre contient le contenu original de Leanne Trepanier, y compris la numérotation des équations et la réponse à la question 5.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe, y compris l’ajout de quelques mots aux questions 1 et 5.

Ce chapitre contient le contenu original de Derek Fraser-Halberg, y compris l’ajout de quelques mots aux questions 1.

Ce chapitre contient le contenu original de Nathan Biniam, y compris la numérotation des équations et les réponses aux questions 1 à 4.

### 3.3 – Première loi de la thermodynamique

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, notamment :

Section 5.3 “Enthalpie“,

Les paragraphes 1 (phrases 1-3), 3 (phrases 2-8), 4, 5, 7, et

Figures 3.3.1 et 3.3.3.

Ce chapitre contient du contenu original de Leanne Trepanier, notamment :

La numérotation des équations,

Questions 1, 2, 4 et 5, et

Réponses 1 à 4.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Brandi West, y compris :

Paragraphe 1, dernière phrase,

Paragraphe 2,

Paragraphe 3, première phrase,

Changement de titres,

Paragraphe 6,

Options pour les questions 2 et 5,

Question 3 et 6, et

Réponses à la question 5.

#### **3.4 – Enthalpie**

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Sections 5.2 “Calorimétrie” et 5.3 “Enthalpie”, et ses exercices,

Paragraphe 1-6, 7 (de la section 5.3) 8-11,  
Figure 3.4.1,  
Exemples 3.4.1, 3.4.2,  
“Vérifiez votre apprentissage” 3.4.1, 3.4.2,  
Questions 1-8, et  
Réponses 6 et 8.

Ce chapitre contient le contenu original de Leanne Trepanier, Mahdi Zeghal, Nathan Biniam et Derek Fraser-Halberg, y compris les équations de numérotation, les réponses et les sous-titres.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Brandi West, y compris :  
Question 3 et réponse.

## 3.5 – Calorimétrie

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Sections 5.1 “Les bases de l’énergie“.

Paragraphe 3-7, 9 -11, 13-15,

Exemples 3.5.1, 3.5.2,

Figure 3.5.1,

“Vérifiez votre apprentissage” 3.5.2,

5.2 “Calorimétrie,”

Paragraphe 1 (phrases 1-4), 17-20, 21 (phrases 4, 5), 24-27, 29,

Exemples 3.5.2 – 3.5.7,

Figures 3.5.6, 3.5.8,

“Vérifiez votre apprentissage” 3.5.3 – 3.5.8,

Venkateswaran, R. Chimie générale,

Laboratoire CHM1311 | Expérience 2 : Enthalpie de diverses réactions, et

Exercices,

Questions 1 à 13.

Ce chapitre contient le contenu original de Leanne Trepanier et Nathan Biniam, y compris la numérotation des équations.

Ce chapitre contient du contenu original de Geneviève O’Keefe, notamment

Paragraphe 1, phrases 5 à 8,

Paragraphe 8 et 12,

Paragraphe 15, phrases 2 et 5,

Paragraphe 16, première phrase,

Sous-titres,



Paragraphe 20, phrases 1 à 3,  
 Paragraphe 21-22,  
 Ajout d'une phrase dans l'exemple de solution 3.5.4 et 3.5.5,  
 Ajout d'un paragraphe à la solution 3.5.6 "Vérifiez votre apprentissage",  
 Ajout d'un paragraphe à la solution de l'exemple 3.5.6,  
 Est-ce que la section "Au cas où vous seriez intéressé... La thermochimie des chauffe-mains"  
 A fait la section "Calorimétrie des bombes – Vidéo",  
 Exemple 3.5.7 Partie (b), et  
 Réponses aux questions 5, 7, 9 et 10.  
 Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Brandi West, y compris :  
 Solution par exemple 3.5.7.  
 Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris :  
 Tableau des chaleurs spécifiques des substances courantes à 25°C et 1 bar.

### 3.6 – Loi de Hess

Ce chapitre contient des éléments tirés des sections 5.1 "Energy Basics" et 5.3 "Enthalpy" du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0, notamment :

Section 5.3 "Enthalpie" et ses exercices,  
 Paragraphes 2 à 15,  
 Exemples 3.6.1 – 3.6.7,  
 Figures 3.6.1 – 3.6.5,  
 "Vérifiez votre apprentissage" 3.6.1 – 3.6.7, et

Section 5.4 "Enthalpie de réaction" et "Changements d'enthalpie dans les réactions" de la carte de texte des Libretexes de chimie: *The Central Science*,

Paragraphe 1.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Brandi West, y compris :

Ajout de la phrase 3 -6 au paragraphe 1,  
 Ajout de la phrase 3 sous la figure 3.6.1, et  
 Ajout de "Kilo – watts heures" à la question 20, partie (f).

Ce chapitre contient du contenu original de Leanne Trepanier, notamment :

Numérotation des équations.

Ce chapitre contient le contenu original de Leane Trapier, Nathan Biniam et le Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris les questions de fin de chapitre.

Ce chapitre contient le contenu original de Nathan Biniam, y compris la fin de la réponse au chapitre (Geneviève O'Keefe a fait la réponse à la question 18) et le tableau 3.6.2.



(contribué par Billings, Morris, Starr, et Oberoi) des modules supplémentaires de Chemistry Libretext sur la chimie physique et théorique, utilisés sous une licence CC BY-NC-SA 3.0.

## 4 – Équilibre chimique

### 4.1 – Introduction à l'équilibre chimique

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 13.1 “Équilibres chimiques” et de ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient également des informations tirées des manuels scolaires ouverts suivants :

Section 13.1 “Équilibres chimiques”, une section de *chimie* (par l’université du riz), utilisée sous licence CC BY 4.0, et

Section 15.2 “L’expression de la constante d’équilibre”, une section de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0, y compris :

Paragraphe 13 à 15, et la deuxième phrase du paragraphe 17,

Équations 4.1.1 et 4.1.2,

Exemple 4.1.1, et

“Vérifiez votre apprentissage” 4.1.1.

Ce chapitre comprend des éléments tirés de 13.1 – Équilibres chimiques, y compris les paragraphes 1-9 et 11, et l’encadré “Équilibre et boissons non alcoolisées”.

Ce chapitre comprend le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris la première phrase pour la réponse à la question 4 de la fin de la section 4.1 des questions.

Ce chapitre comprend des documents originaux de Mahdi Zeghal, notamment la phrase après le tiret du paragraphe 1, les paragraphes 10 et 16, la première et dernière phrase du paragraphe 11, la “note” sous l’équation 4.1.2, le tableau 4.1.1, les deux dernières phrases du paragraphe 17 et la case “quand dois-je utiliser une flèche à un côté ?

Ce chapitre comprend des documents originaux de Leanne Trepanier et Nathan Biniam, y compris la réponse à la fin de la section 4.1, questions 2 et 4.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des figures, des tableaux et des équations.

Ce chapitre comprend les figures 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 et 4.1.4 tirées de la section 13.1 – Équilibres chimiques.

Ce chapitre comprend la figure 4.1.5 tirée de “The Equilibrium Constant Expression”.

## 4.2 – La constante d'équilibre et le quotient de réaction

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 13.2 “Equilibrium Constants” et ses exercices, respectivement, de la ressource de manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0, y compris :

Paragraphe 3.

Ce chapitre contient également des informations tirées des sections 15.2 “L'expression de la constante d'équilibre”, 15.3 “Relations impliquant les constantes d'équilibre” et 15.5 “Le quotient de réaction, Q – Prédire la direction du changement net” de la carte de texte des Libretexes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0, y compris :

Section 15.2 :

Paragraphe 2 et 5 à 9,

Équations 4.2.1, 4.2.2 et 4.2.3,

Exemple 4.2.1,

“Vérifiez votre apprentissage” 4.2.1 et 4.2.2,

Section 15.3 :

Paragraphe 10 à 18,

“Résumé” au-dessus de l'exemple 4.2.2,

Équations 4.2.4 et 4.2.5,

Exemples 4.2.2, 4.2.3 et 4.2.5,

“Vérifiez votre apprentissage” 4.2.3 et 4.2.5, et

Section 15.5 :

Les paragraphes 19-20 et 22-23, et

Équation 4.2.8.

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 13.2 – Constantes d'équilibre, y compris :

Les puces du paragraphe 3 et la section de l'équation 4.2.6 écrite ci-dessous,

Équations 4.2.6 et 4.2.7,

Exemples 4.2.4, 4.2.6, 4.2.7 et 4.2.8, et

“Vérifiez votre apprentissage” 4.2.4, 4.2.6, 4.2.7 et 4.2.8.

Ce chapitre comprend les questions de la fin de la section 4.2 et ses réponses tirées de la section 13.2 “Equilibrium Constants” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0.

Ce chapitre comprend des documents originaux du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, dont

La partie de l'écriture après le “et” dans la phrase 3 du paragraphe 2,

La deuxième phrase du troisième point du paragraphe 3,

“Pour plus d'informations sur les activités, cliquez ici”,

La deuxième phrase sous la solution pour (a) et (d) de l'exemple 4.2.1,

La dernière phrase du paragraphe 15,

La deuxième phrase du paragraphe 16,

La description du PK et du R selon l'équation 4.2.6,

La deuxième phrase dans la case marquée sous l'équation 4.2.7, et

La dernière phrase du paragraphe 21.

Ce chapitre comprend des documents originaux de Mahdi Zeghal, dont

Les paragraphes 1, 4, 21 ainsi que les puces,

Le troisième point et la dernière partie de la phrase après la virgule du point 4 du paragraphe 3,

“Note” sous le paragraphe 4,

La dernière phrase du paragraphe 7,

Les parenthèses du paragraphe 13,

Sous “résumé”, les parenthèses des points 1 et 2, ainsi que la totalité du troisième point,

La première phrase de la case marquée sous l'équation 4.2.7,

“Note” sous la case marquée, et

La boîte “CHM 1311 Pointers”.

Ce chapitre comprend des documents originaux de Leanne Trepanier et Nathan Biniam, y compris les réponses aux questions 2, 3, 5, 10, 11, 12, 15 et 17 de la fin de la section 4.2.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O'Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient la figure 4.2.1 tirée de “Le quotient de réaction, Q – Prévoir la direction du changement net”.

## 4.3 – Résoudre les problèmes d'équilibre

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 13.4 “Equilibrium Calculations” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0.

Ce chapitre contient également du matériel et des exercices tirés de la section 15.7 “Equilibrium Calculations– Some Illustrative Examples” de la carte de texte Libretxts pour la chimie *générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 3.0.

Exemples 4.3.3 et 4.3.6, et

“Vérifiez votre apprentissage” 4.3.3 et 4.3.7.

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 13.4 – Calculs à l'équilibre, y compris :

Les paragraphes 1 à 9, 10 et les points en dessous, 11 à 12, 15 à 16 et 18 à 23,

Exemples 4.3.1, 4.3.2, 4.3.4, 4.3.5, 4.3.7 et 4.3.8, et

“Vérifiez votre apprentissage” 4.3.1, 4.3.2, 4.3.4, 4.3.5, 4.3.6, 4.3.8 et 4.3.9.

Ce chapitre contient le paragraphe 14 tiré de La constante d'équilibre.

Ce chapitre contient la fin de la section 4.3 questions 1-17 tirées de 15.3 – Résolution des problèmes d'équilibre.

Ce chapitre contient des documents originaux du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris le texte ci-dessus sur le “calcul d'une constante d'équilibre”.

Ce chapitre contient des documents originaux de Mahdi Zeghal, dont

Paragraphe 13 et 17,

“Notez” ci-dessous la solution de l'exemple 4.3.5,

Le début de la troisième phrase, avant les points-virgules, du paragraphe 22,

“Note” en dessous du paragraphe 23,

Cases marquées sous la rubrique “Vérifiez votre apprentissage” 4.3.8, et

La deuxième phrase, la partie après le tiret dans la cinquième phrase, la septième à la neuvième phrase et la partie après le tiret dans la dixième phrase dans la solution par exemple 4.3.8.

Ce chapitre comprend des documents originaux de Leanne Trepanier et Nathan Biniam, y compris les réponses à la fin de la section 4.3, questions 1 à 17.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O'Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres.

Ce chapitre contient la figure 4.3.2 tirée de “Equilibrium Calculations– Some Illustrative Examples”.

## 4.4 – Le principe du Châtelier

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, notamment :

Section 12.7 “Catalyse”.

Le paragraphe 24, et

Section 13.3 “Changement des équilibres” : Le principe du Châtelier” et ses exercices, tous utilisés sous une licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient également du matériel et/ou des exemples tirés des manuels scolaires ouverts suivants :

Section 13.3 “Changement des équilibres” : Le principe du Châtelier”, une section de *chimie* (par l'Université du riz), utilisée sous une licence CC BY 4.0,

Paragraphe 1-16 et 25-32,

“Effet du changement de pression sur l'équilibre – Démonstration vidéo”,

Tableau 4.4.1,

Section 14.E “Principles of Chemical Equilibria (Exercices)”, exercices de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet Libre Texts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Section 19.2 “Le concept d'entropie”, une section de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie*

*générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Section 19.7 “ $\Delta G^\circ$  and K as Functions of Temperature”, une section de la carte de texte des Libretexes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Paragraphe 20 à 23,

Équation 4.4.1,

Exemple 4.4.1,

“Vérifiez votre apprentissage” 4.4.1, et

Section 95 “Changement des équilibres” : Le Principe du Châtelier”, une section de l'*introduction à la chimie – 1ère édition canadienne* (par Key and Ball), utilisée sous licence CC BY-NC-SA 4.0,

La boîte “Au cas où vous seriez intéressé... les équilibres dans le jardin”.

Ce chapitre contient la fin de la section 4.4 questions 1-16 et ses réponses tirées de la section 13.3 “Changement des équilibres” : Le Châtelier’s Principle” du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient des documents originaux écrits par le Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris les crochets de la deuxième phrase du paragraphe 18.

Ce chapitre comprend des documents originaux écrits par Mahdi Zeghal, dont

Paragraphe 17-19 et 33,

Les points de l'équation 4.4.1,

Première et dernière phrase du paragraphe 23,

“Note” en dessous du paragraphe 23,

“Note” au paragraphe 24,

Les deux premières phrases du paragraphe 25,

Boîte signalée sous le paragraphe 25, et

Dernière phrase de la case “Au cas où vous seriez intéressé... les équilibres dans le jardin”.

Ce chapitre contient des documents originaux de Leanne Trepanier et Nathan Biniam, y compris les réponses aux questions 4, 8, 9, 11, 12, 14, 15 et 16 de la fin de la section 4.4.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des figures, des tableaux, des équations et des exemples.

Ce chapitre contient les figures 4.4.1 et 4.4.3 tirées de “Shifting Equilibria” : Le principe du Châtelier,”.

Ce chapitre contient la figure 4.4.2 tirée de “ $\Delta G^\circ$  et K comme fonctions de la température,”.

Ce chapitre contient la figure 4.4.4 tirée de “Shifting Equilibria” : Le principe du Châtelier,”.

## Chapitre 4 Termes clés

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 13 Termes clés du manuel ouvert

*Chemistry 2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

<b>Équilibre</b>	<b>Équilibre hétérogène</b>	<b>Le principe du Châtelier</b>	<b>Réaction réversible</b>
<b>Constante d'équilibre (<math>K</math>)</b>	<b>Équilibre homogène</b>	<b>Quotient de réaction (<math>Q</math>)</b>	

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du glossaire du manuel ouvert *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition* (par Key and Ball), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 4.0 :

<b>Entropie (<math>S</math>)</b>	<b>Constante d'équilibre (<math>K</math>)</b>
----------------------------------	---

---

La définition du terme clé suivant a été adaptée d'un autre manuel scolaire ouvert du projet LibreTexts de l'Open Education Resource (OER) :

**Équation de van't Hoff** – de la section 19.7“ $\Delta G^\circ$  et  $K$  comme fonctions de la température“, une section de la carte de texte des Libretxtes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 3.0.

## 5 – Équilibres acide/base

### 5.1 – Définitions des acides de base et paires d'acides de base conjugués

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 14.1 “Brønsted-Lowry Acids and Bases” et ses exercices

Paragraphe 12, 16-18,

Questions 1 à 7, et

Section 16.1 “Théorie d'Arrhenius : Un bref aperçu“.

Les paragraphes 1 à 11, et

Figure 5.1.1.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris :

Ajout de la phrase 3 au paragraphe 18, et

Fin du chapitre réponses 2, 3, 4 et 7.



Ce chapitre contient du contenu original de Leanne Trepanier, notamment :

Réponses aux questions 1 et 6.

Ce chapitre contient le contenu original de Derek Fraser-Halberg, y compris l'étiquetage des chiffres et des équations, la rédaction de la réponse à la question 5 et l'aide à la rédaction de la question 7.

Ce chapitre contient du contenu par le Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Paragraphe 6, phrases 1 à 3,

Figure 5.1.1 sous-titre,

Paragraphe 4, phrases 1 à 3,

Ajout de “dissocie (rupture)” au paragraphe 7, première phrase,

Ajout d'une équation au paragraphe 8,

Ajout de “lorsqu'ils sont dissous dans l'eau” à la fin du paragraphe 9,

Ajout de la phrase 1 au paragraphe 10,

Ajout de quelques mots aux phrases 2 et 4 du paragraphe 10,

Rédaction du paragraphe 11,

Beaucoup de choses ont été ajoutées au paragraphe 12,

Ajouté à la première et dernière phrase du paragraphe 13,

A écrit le paragraphe 14 avec Brandi,

A écrit les phrases 1, 2, 3, 5 au paragraphe 15,

Ajout de quelques mots aux phrases 1 et 4 du paragraphe 18,

Ajouté à la première phrase du paragraphe 19, et

Il a rédigé les paragraphes 22 et 23.

Ce chapitre contient du contenu original de Geneviève O'Keefe, notamment

Ajout de quelques mots à la phrase 4 du paragraphe 15.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Brandi West, y compris :

Rédaction du paragraphe 9,

Ajouté à la première et dernière phrase du paragraphe 13,

A écrit la dernière phrase du paragraphe 14,

Ajout de quelques phrases (1, 2, 3, 5) au paragraphe 15,

Il a rédigé les paragraphes 16 et 17,

A écrit la phrase 1-4 au paragraphe 18, et

Rédaction du paragraphe 21.

## **5.2 – Autoionisation de l'eau et pH/pOH**

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Sections 14.1 “Brønsted-Lowry Acids and Bases” et 14.2 “pH et pOH”, et ses exercices,

Paragraphes 1-21,

Figures 5.2.1 – 5.2.5,

Exemples 5.2.1 – 5.2.5,

“Vérifiez votre apprentissage” 5.2.1 – 5.2.5,

Questions 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, et

Réponses 4, 6, 8, 10, 12, 14.

Ce chapitre comprend des documents originaux de Leanne Trepanier, Mahdi Zeghal et Derek Fraser-Halberg, notamment :

La numérotation des équations,

Sous-rubriques, et

Leanne Trepanier et Derek Fraser-Halberg ont rédigé les questions 1, 2, 3 et 5 de la fin du chapitre, ainsi que les réponses aux questions 1 à 3.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris :

Rédaction du paragraphe 8,

Ajout de quelques mots à la phrase 1 du paragraphe 10,

A écrit le paragraphe au-dessus de la figure 5.2.3, et

A écrit la deuxième phrase du paragraphe 20.

Ce chapitre contient du contenu original de Geneviève O’Keefe, notamment

Ajout de quelques mots à la solution, par exemple 5.2.2,

Il a rédigé les équations entre les paragraphes 2 et 3, et

Ajout de quelques mots au paragraphe 21.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Ajout de quelques mots à la première et à la dernière phrase du paragraphe 1,

Les options ont été ajoutées à l’exemple 5.2.3,

Ajout de “tels que ceux figurant dans le tableau 5.2.1 ci-dessous” au paragraphe 14, et

Ajout de “solutions ( $\text{pH} > 7$ )” à la dernière phrase du paragraphe 15.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Brandi West, y compris :

Rédaction du paragraphe 1,

A écrit la réponse à la question 5.2.1 “Vérifiez votre apprentissage”, et

A écrit le paragraphe 15 avec le Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu.

### **5.3 – Force acide/base**

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 14.3 “Forces relatives des acides et des bases” et ses exercices,

Paragraphes 1-50,

Figures 5.3.1 – 5.3.9,

“Vérifiez votre apprentissage” 5.3.1 – 5.3.9,

Exemples 5.3.1 – 5.3.9,

Questions 1 à 24, et

Réponses 1, 2, 6, 9, 11, 12, 14, 15, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 27, 28, 30, 31, 32 et 34.

Ce chapitre contient le contenu original de Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des équations et l'étiquetage des chiffres.

Ce chapitre contient du contenu original de Geneviève O'Keefe, notamment

Le paragraphe 5, et

Réponse à la question 16.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris :

Paragraphe 2, phrases 3 et 4,

Paragraphe 3 phrase 2,

Sous-rubrique de la figure 5.3.2,

Paragraphe 9,

La majeure partie du paragraphe 13, y compris le titre “Essayez-le vous-même – Pourcentage d'ionisation et  $[H_3O^+]_{eq}$  par rapport à la concentration initiale d'acide”,

Exemple 5.3.6 solution phrase 3,

Tableau 5.3.1, et

Ajout de quelques mots à la phrase 2 pour la solution “Vérifiez votre apprentissage” 5.3.2.

#### **5.4 – Acides polyprotiques**

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 14.5 “Acides polyprotiques” et ses exercices,

Paragraphe 1-21,

Exemple 5.4.1,

Questions 1 à 5,

“Vérifiez votre apprentissage” 5.4.1 – 5.4.2, et

Un exemple/exercice tiré de “Solutions des systèmes acides/bases polyprotiques, problème D” du thème Chimie acide-base,

Exemple 5.4.2.

Ce chapitre contient du contenu original de Leanne Trepanier, notamment :

La numérotation des équations, et

Réponses aux questions 3 et 5.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris :

Il a rédigé les paragraphes 4 et 10, et

Création d'un tableau au-dessus de l'exemple 5.4.1.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Ajout de quelques mots au paragraphe 2,

Ajout de deux phrases au paragraphe 5,

A apporté des modifications à la première et à la dernière phrase du paragraphe 10,

A apporté de légères modifications aux noms des tables,

Ajout de quelques mots à la deuxième phrase de la réponse à la question 5.4.1 “Vérifiez votre apprentissage”,  
et

Ajout d’une équation à la troisième ionisation.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe, y compris les réponses à la première question.

Ce chapitre contient le contenu original de Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des équations et le sous-titre.

Ce chapitre contient un contenu original de Nathan Biniam, y compris la réponse à la question 5.4.2 “Vérifiez votre apprentissage” et les réponses aux questions 2 et 4.

### 5.5 – Hydrolyse des solutions salines

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 14.4 “Hydrolyse des sels” et ses exercices,

Exemples 5.5.1 – 5.5.3,

“Vérifiez votre apprentissage” 5.5.1 – 5.5.2,

Figure 5.5.2,

Section 12.5 “Acides et bases forts et faibles et leurs sels”, une section de la *chimie de base*,

Le paragraphe 2, et

Section 14.4 “Hydrolyse des solutions salines”.

Paragraphe

1, 3, 4, 5, 6, 7, et

les deux premiers paragraphes sous le titre “L’ionisation des ions métalliques hydratés”,

Figure 5.5.3, 5.5.1,

Exemple 5.5.5, et

“Vérifiez votre apprentissage” 5.5.5.

Ce chapitre contient le contenu original de Leanne Trepanier et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des équations.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

A écrit la phrase 5 au paragraphe 3,

A écrit la dernière phrase du paragraphe 15,

Exemple 5.5.3 phrases 7 et 8,

“Vérifiez votre apprentissage” 5.5.3,

A écrit la première phrase de la section “L’ionisation des ions hydratés”, et

Ajout de quelques mots à la première phrase du deuxième paragraphe dans la section “L’ionisation des ions hydratés”.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Rédaction des phrases 6 et 7 du paragraphe 3.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Nathan Biniam, y compris les réponses aux questions.

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections suivantes du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD :

Section 15.2 “Acides et bases de Lewis” et ses exercices,

Paragraphe 1-21,

Questions 1 à 16,

Section 15.2 “Acides et bases de Lewis,”

“Vérifiez votre apprentissage” 5.6.2,

Exemple 5.6.2, et

Section 16.9 “Acides et bases de Lewis“, une section de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principes et applications modernes*,

Exemple 5.6.1, et

“Vérifiez votre apprentissage” 5.6.1.

Ce chapitre contient du contenu original de Leanne Trepanier, notamment :

La numérotation des équations,

Options pour la question 11, et

Réponses aux questions 2, 4 et 15 partie B.

Ce chapitre contient le contenu original de Derek Fraser-Halberg, y compris :

La numérotation des équations,

Options pour les questions 12 et 13,

Ajout de quelques mots pour la réponse 9, et

A écrit la réponse aux questions 14 et un peu de 15.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris :

Premier paragraphe,

Paragraphe 6, première phrase,

Réponse à “Vérifiez votre apprentissage” 5.6.1, paragraphe 1 phrase 1,

Paragraphe 6, deuxième phrase, et

Exemple 5.6.2 solution phrase 4, 7, 8 et 9.

Ce chapitre contient du contenu original de Geneviève O’Keefe, notamment

Rédaction de la solution 5.6.1 “Vérifiez votre apprentissage”,

Ajout de quelques mots à la dernière phrase du paragraphe 3, et

Réponses aux questions 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9 et 13.

## Chapitre 5 Termes clés

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 4 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

Acide fort	Une base solide	Acide faible	Une base faible
------------	-----------------	--------------	-----------------

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 14 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

Ionisation de l'acide	Ionisation des bases	Base diprotique	Acide triprotique
Constante d'ionisation de l'acide ( $K_a$ )	Constante d'ionisation de la base ( $K_b$ )	Constante de produit ionique pour l'eau ( $K_W$ )	pH
Acidique	De base	Effet de nivellement de l'eau	pOH
Amphiprotique	Acide conjugué	Acide monoprotique	
Amphotère	Base conjuguée	Pourcentage d'ionisation	
Autoionisation	Acide diprotique	Ionisation progressive	

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 15 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

Coordonner le lien covalent	Constante de formation ( $K_f$ )	Adduit de Lewis à base d'acide	La base de Lewis
Constante de dissociation ( $K_d$ )	Acide de Lewis	La chimie acido-basique de Lewis	Ligand

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du glossaire du manuel ouvert *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition* (par Key and Ball), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 4.0 :

<b>Amphiprotique</b>	<b>Autoionisation</b>	<b>Ion d'hydronium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)</b>	<b>pH</b>
<b>Acide d'Arrhenius</b>	<b>Acide de Brønsted-Lowry</b>	<b>Constante de produit ionique pour l'eau (<i>K<sub>w</sub></i>)</b>	<b>pOH</b>
<b>Base d'Arrhenius</b>	<b>Base de Brønsted-Lowry</b>	<b>Réaction de neutralisation</b>	

---

## 6 – Tampons et titrages (équilibres ioniques dans les systèmes aqueux)

### 6.1 – Effet d'ions communs

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des manuels scolaires ouverts suivants du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), notamment

Section 17.1 “Common-Ion Effect in Acid-Base Equilibria”, une section de la carte de texte des Libretexes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Paragraphe 1-2 et 7-9,

Exemples 6.1.1 et 6.1.2, et

Section 17.E “Exercices”, exercices de la carte de texte des Libretexes de Chimie pour la *Chimie Générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0, comprenant

fin de la section questions 1 – 6 et ses réponses.

Ce chapitre contient du matériel tiré du Dr. Kathy Sarah-Focsaneanu, notamment

La troisième et la quatrième phrase du paragraphe 2,

Les phrases descriptives dans la solution de l'exemple 6.1.1,

Paragraphe 3 à 6,

La dernière phrase du paragraphe 7,

Exemples 6.1.3 et 6.1.4,

Les légendes des figures 6.1.1 et 6.1.2,

Le texte descriptif ci-dessus figure 6.1.1,

La première phrase du paragraphe 9, et

“Vérifiez votre apprentissage” 6.1.4.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des exemples.

Ce chapitre contient les figures 6.1.1 et 6.1.2 tirées de “Common-Ion Effect in Acid-Base Equilibria”.

## 6.2 – Solutions tampons

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 14.6 “Buffers” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0, notamment :

Points 1 et 2 sous “Sélection de mélanges tampons appropriés”.

Paragraphe 6, 11 et 12,

L’équation Henderson-Hasselbalch” et la “médecine” : Système tampon dans le sang”, et

Boîte “Lawrence Joseph Henderson et Karl Albert Hasselbalch”.

Ce chapitre contient également du matériel tiré des manuels scolaires ouverts suivants du projet LibreTexts Open Education Resource (OER) :

Section 17.2 “Buffered Solutions”, une section de la carte de texte des Libretextes de *lachimie : The Central Science* (par Brown, LeMay, Busten, Murphy et Woodward), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 4.0,

Les paragraphes 13, et

“Introduction to Buffers”, une section de Buffers (contribué par Pietri et Land) des modules supplémentaires de Chemistry LibreTexts sur la chimie physique et théorique, utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0.

Ce chapitre contient du matériel tiré de Buffers, notamment :

Paragraphe 1 et 7 à 9,

Exemple 6.2.1, et

“Vérifiez votre apprentissage” 6.2.1.

Ce chapitre contient des documents originaux du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, dont

Les flous sous “Comment fonctionnent les tampons” et au-dessus “Tampons acides : mélanges aqueux de  $\text{HA} + \text{A}^-$ ”,

Paragraphe 2 et 10,

La dernière phrase du paragraphe 5,

c) dans l’exemple 6.2.1,

La première phrase de la solution (b) dans l’exemple 6.2.1, et

Les 2 premières bavures sous “Médecine : le système tampon dans le sang”.

Ce chapitre contient des documents originaux de Jessica Thomas, notamment les paragraphes 3 à 5 et les “Courbes d’action tampon”.

Ce chapitre contient des documents originaux de Geneviève O’Keefe, y compris la “note” de l’exemple 6.2.1 pour la solution (a) du point 4.



Ce chapitre contient les figures 6.2.1, 6.2.2 et 6.2.3 tirées de “Buffers”.

Ce chapitre contient la figure 6.2.4 tirée de “BufferedSolutions”.

## 6.3 – Réactions acide-base et titrages

Ce chapitre contient du matériel tiré des manuels scolaires ouverts suivants du projet LibreTexts Open Education Resource (OER) :

Section 14.10 “Titration Curves”, une section de *ChemPRIME* (par Moore et al.), utilisée sous une licenceCC BY-NC-SA 4.0,

La case “Quand une titration est-elle terminée”,

Section 17.3 “Titrages acide-base”, une section de la carte de textes Libretexts pour la *chimie : The Central Science* (par Brown, LeMay, Busten, Murphy et Woodward), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 4.0,

Paragraphes 1, 18-20, 22-31 et 33-46,

Exemples 6.3.1 et 6.3.2,

“Vérifiez votre apprentissage” 6.3.1, 6.3.2 et 6.3.3,

Sections 17.3 “Indicateurs acide-base” et 17.4 “Réactions de neutralisation et courbes de titrage”, sections de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.), toutes deux utilisées sous licence CC BY-NC-SA 3.0,

Les paragraphes 2, 4 à 17, et

“pH and Food Color”, une section de “Foods” (contribution de Vitz et al.) des matériaux auxiliaires de Chemistry Libretexts, utilisés sous une licenceCC BY-NC-SA 3.0,

Tableau 6.3.1.

Ce chapitre contient du matériel original écrit par le Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, notamment

Paragraphes 3 et 21,

Phrases 3 à 6 du paragraphe 12,

La deuxième et la troisième phrase du paragraphe 14,

La deuxième phrase du paragraphe 18,

La deuxième et la troisième phrase du paragraphe 19,

Les phrases commençant après la cendre dans les phrases 2 à 3 du paragraphe 23,

Première et dernière phrase de 24,

La phrase ci-dessus “Calcul du pH pendant le titrage”,

La case “flèches d’équilibre”,

Toutes les boîtes BAMA,

La deuxième phrase du paragraphe 32,

Le paragraphe 2 de la solution par exemple 6.3.2,

“Vérifiez votre apprentissage” (a) 6.3.2,

La première phrase du paragraphe 37, et

Les parenthèses de la première phrase du paragraphe 38.

Il contient des documents originaux écrits par Jessica Thomas, notamment la première phrase de la case “flèches d'équilibre” et la première phrase du paragraphe 32.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O'Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des exemples, des figures et des tableaux.

Ce chapitre contient la figure 6.3.1 tirée de “pH et couleur des aliments”.

Ce chapitre contient les figures 6.3.2, 6.3.3 et 6.3.4 tirées de “Acid-Base Indicators”.

Ce chapitre contient les figures 6.3.5, 6.3.6, 6.3.7 et 6.3.8 tirées de “Titrages acide-base”.

## 6.4 – Équilibres des composés ioniques légèrement solubles

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 15.1 “Précipitation et dissolution” et de ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0, y compris :

Fin du chapitre 6.4 questions 1-11 et ses réponses.

Ce chapitre contient également des informations tirées de la section 18.1 “SolubilityProduct Constant,  $K_{sp}$ ” de la carte de texte Libretexts de chimie *générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 3.0, y compris :

Paragraphe 10 à 12.

“SolubilityRules”, une section de Solubility (contribué par Mursa et Busch) des modules supplémentaires de Chemistry Libretextssur la chimie physique et théorique, utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 3.0, incluant :

Les paragraphes 1 à 3, et

Points soulevés dans la rubrique “Règles de solubilité”.

Ce chapitre contient des informations tirées du chapitre 15.1 Précipitation et dissolution – Chimie, y compris :

Paragraphe 4-9, 13-16, et 19-26,

Exemples 6.4.1, 6.4.2, 6.4.3, 6.4.4, 6.4.5, 6.4.6, 6.4.8, 6.4.9, 6.4.10 et 6.4.11,

“Vérifiez votre apprentissage” 6.4.1, 6.4.2, 6.4.3, 6.4.4, 6.4.5, 6.4.6, 6.4.10, 6.4.11, 6.4.12 et 6.4.13,

Tableau 6.4.1,

L'équation 6.4.1, et

Les encadrés “Utilisation du sulfate de baryum pour l'imagerie médicale” et “Le rôle des précipitations dans le traitement des eaux usées”.

Ce chapitre contient l'exemple 6.4.7 tiré de 18.3 : Effet des ions communs dans les équilibres de solubilité.

Ce chapitre contient “Check your learning” 6.7.8 tiré de 17.4 : Solubility Equilibria.

Ce chapitre contient des documents originaux du Dr. Kathy-Sarah Focsaneanu, dont

La première phrase du paragraphe 4,

La partie de la phrase qui suit les mots en italique au paragraphe 5,

Paragraphe 17,

Tout ce qui se trouve sous le sous-titre “Effet du pH sur la solubilité”, y compris “Vérifiez votre apprentissage” 6.4.9, et

Le premier paragraphe sous la solution de l'exemple 6.4.11.

Ce chapitre contient des réponses originales pour la fin de la section 6.4 questions 2, 3 et 6 créées par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

Ce chapitre contient des réponses originales pour la fin de la section 6.4 question 10 créée par Geneviève O’Keefe.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des exemples, des figures, des tableaux et des équations.

Ce chapitre contient les figures 6.4.1, 6.4.3, 6.4.4 et 6.4.5 tirées de la section 15.1 Précipitation et dissolution – Chimie.

Ce chapitre contient la figure 6.4.2 tirée de “Solubility Product Constant,  $K_{sp}$ ”.

## Chapitre 6 Termes clés

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 4 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

<b>Analyte</b>	<b>Point de fin (Endpoint)</b>	<b>Précipiter</b>
<b>Buret</b>	<b>Point d'équivalence</b>	<b>Titrant</b>

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 11 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

<b>Saturée</b>	<b>Solubilité</b>	<b>Sursaturé</b>
----------------	-------------------	------------------

---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 14 Termes clés du manuel ouvert

*Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

Indicateur acide-base	Capacité tampon	Équation de Henderson-Hasselbalch
Tampon	Intervalle de changement de couleur	Courbe de titrage

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 15 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

Effet d'ion commun	Solubilité molaire	Précipitations sélectives	Constante de produit de solubilité ( $K_{sp}$ )
--------------------	--------------------	---------------------------	---

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du glossaire du manuel ouvert *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition* (par Key and Ball), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 4.0 :

Indicateur acide-base	Tampon	Buret
Analyte	Capacité tampon	Sursaturé

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées à partir d'autres ressources de manuels scolaires ouverts du projet LibreTexts de ressources éducatives ouvertes (REL) :

**Produit ionique ( $Q$ )** – de la section 18.1 “Solubility Product Constant,  $K_{sp}$ ” de la carte de texte Libretexts de chimie *générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 3.0, et

**Point médian – de la** section 17.3 “Titrages acide-base“, une section de la carte de texte Libretextes de la chimie pour la *chimie : The Central Science* (par Brown, LeMay, Busten, Murphy et Woodward), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 4.0.

## Fin du chapitre 6 Questions

Ce chapitre contient les questions 1 à 4 traduites et les solutions des examens passés du Dr. Alain St-Amant, dont la permission a été accordée.

## 7 – Cinétique chimique

### 7.1 – Introduction aux taux de réaction

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections 12.1 “Taux de réaction chimique” et 12.2 “Facteurs affectant les taux de réaction”, et ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0, y compris :

“Taux de réaction chimique,”

Paragraphe 1, 2 et 6 à 9,

Équation 7.1.2, et

“Facteurs affectant les taux de réaction,”

Paragraphe 10 à 14,

Les encadrés “Réaction du césium avec l’eau” et “Facteurs affectant les taux de réaction – activité interactive”, et

Équation 7.1.1.

Ce chapitre contient également des informations tirées de la section 14.1 “L’activité d’une réaction chimique” de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0.

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 14.2 – Taux de réaction, y compris les paragraphes 3 à 5 et les équations 7.1.1.

Ce chapitre contient des éléments tirés du paragraphe 12.2 – Facteurs affectant les taux de réaction, y compris le paragraphe 15.

Ce chapitre contient des documents originaux de Mahdi Zeghal, notamment le paragraphe 1, la première phrase du paragraphe 9 et la première phrase du paragraphe 12.

Ce chapitre contient la fin du chapitre 7.1, les questions 1 et 2, et la réponse à la question 1 tirée de la section 12.2. “Factors Affecting Reaction Rates” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient les questions 3 et 4 de la fin du chapitre 7.1, et ses réponses sont tirées de la section 12.1 “Chemical Reaction Rates” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient des réponses originales pour la fin du chapitre 7.1 question 2 créé par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient les figures 7.1.2 et 7.1.3 tirées de “Facteurs affectant les taux de réaction”.

Ce chapitre contient la figure 7.1.1 tirée de 14.2 – Taux de réaction.

## 7.2 – Mesure et expression des taux de réaction

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 12.1 “Chemical Reaction Rates” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0, notamment :

Les paragraphes 14, 16, 19 et 20, et

Boîte “Taux de réaction dans l’analyse – Bandelettes réactives pour l’analyse d’urine”.

Ce chapitre contient également des informations tirées de la section 14.2 “Mesurer les taux de réaction” de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 3.0, y compris :

Les paragraphes 1 à 13, 24 et 25, et

Équation 7.2.1.

Ce chapitre contient des documents originaux de Mahdi Zeghal, notamment la dernière phrase du paragraphe 3, le paragraphe 11, la dernière phrase du paragraphe 13, le paragraphe 16, 19, 21 et 22.

Ce chapitre contient des documents originaux de Geneviève O’Keefe, y compris le paragraphe 18.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre comprend les figures 7.2.2 et 7.2.5 tirées de “Chemical Reaction Rates”.

## 7.3 – Lois sur les tarifs

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections 12.3 “Rate Laws” et 12.4 “Integrated Rate Laws”, et ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0, y compris :

“Lois sur les tarifs”,

Paragraphes 1, 2 et 4-8,

Tableau 7.3.1, et

“Lois sur les tarifs intégrés”

Les paragraphes 17 à 21 et 27, et

## Équation 7.3.3.

Ce chapitre contient également du matériel et des extraits des manuels scolaires ouverts suivants :

Sections 12.3 “Rate Laws” et 12.4 “Integrated Rate Laws“, sections de *chimie* (par la Rice University), utilisées sous une licence CC BY 4.0,

Sections 14.3 “Concentration et taux (lois de taux différentiels)” et 14.4 “Changement de la concentration avec le temps (lois de taux intégrés)“, sections de la carte de texte Libretexes pour la *chimie : The Central Science* (par Brown, LeMay, Busten, Murphy et Woodward) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous licence CC BY-NC-SA 4.0,

Ce chapitre contient le contenu de “Concentration et taux (lois sur les taux différentiels)“, y compris :

Paragaphes 10 à 16,

Exemple 7.3.2,

Équations 7.3.1, et 7.3.2,

“Vérifiez votre apprentissage” 7.3.3,

Tableau 7.3.2

Ce chapitre contient le contenu de “Le changement de concentration avec le temps (lois sur les taux intégrés)“, y compris :

Paragaphes 22-26,

Sections 14.5 “Réactions du premier ordre” et 14.6 “Réactions du second ordre“, sections de la carte de texte des Libretexes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Ce chapitre contient des informations sur les “Réactions de premier ordre“, notamment

Paragaphes 28-30 et 32-36,

Exemple 7.3.5,

“Vérifiez votre apprentissage” 7.3.6,

Ce chapitre contient des éléments tirés de “Réactions de second ordre“, notamment :

Paragaphes 37 à 50,

Équation 7.3.4,

Exemple 7.3.10,

“Vérifiez votre apprentissage” 7.3.11,

Tableau 7.3.3, et

Section 24 “Cinétique“, exercices accompagnant la carte de textes Libretexes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0.

Ce chapitre comprend des éléments tirés de la section 12.3 – Lois sur les tarifs, y compris :

Paragraphe 2,

Exemples 7.3.1, 7.3.3 et 7.3.6,

“Vérifiez votre apprentissage” 7.3.1, 7.3.4 et 7.3.6.

Ce chapitre comprend des éléments tirés de la section 12.4 – Lois sur les tarifs intégrés, y compris :

Exemples 7.3.7, 7.3.8, 7.3.9 et 7.3.11,

“Vérifiez votre apprentissage” 7.3.8, 7.3.9, 7.3.10 et 7.3.12, et

Paragraphe 51.

Ce chapitre comprend des éléments tirés de l'article 14.3 – Effet de la concentration sur les taux de réaction, notamment :

Exemple 7.3.4, et

“Vérifiez votre apprentissage” 7.3.5.

Ce chapitre contient des documents originaux de Mahdi Zeghal, notamment la quatrième phrase du paragraphe 1 jusqu'à la dernière, la première phrase du paragraphe 19, l'avant-dernière phrase du paragraphe 23 et le paragraphe 31.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O'Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des figures, des tableaux et des équations.

Ce chapitre contient les figures 7.3.2, 7.3.3 et 7.3.4 tirées de “Le changement de concentration avec le temps (lois sur les taux intégrés)”.

Ce chapitre contient la figure 7.3.5 tirée de “First-Order Reactions”.

Ce chapitre contient la figure 7.3.8 tirée de “Second-Order Reactions”.

## 7.4 – Cinétique des réactions : Résumé

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 14.7 “Cinétique des réactions” : A Summary” de la carte de texte des Libretextes de Chimie pour la *Chimie Générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0, y compris :

Paragraphe 1 à 4,

Figure 7.4.1,

Exemple 7.4.1, et

“Vérifiez votre apprentissage” 7.4.1.

## 7.5 – Théorie des collisions

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 12.5 “Collision Theory” et ses exercices, respectivement, de la ressource de manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0, y compris :

Les paragraphes 1 à 6, et

Fin du chapitre 7.5 questions et sa réponse 1-8.

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 12.5 – Théorie des collisions, y compris :



Paragraphe 7 à 15,

Exemple 7.5.1, et

“Vérifiez votre apprentissage” 7.5.2.

Ce chapitre contient des réponses originales pour la fin du chapitre 7.5 questions 3 et 5 créées par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres.

Ce chapitre contient la figure 7.5.1 tirée de la “Théorie des collisions”.

Ce chapitre contient les figures 7.5.2, 7.5.3, 7.5.4 et 7.5.5.

## 7.6 – Théorie de l’État de transition

Ce chapitre contient du matériel tiré des manuels scolaires ouverts suivants du projet LibreTexts Open Education Resource (OER) :

Section 9.7 “Theories of Reaction Rates”, une section de la carte de texte Chemistry Libretxts pour la chimie *physique pour les biosciences* (par Chang), utilisée sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Paragraphe 1-4 et 6-9,

“Gibbs (Free) Energy”, une section de Energies and Potentials (contribution de Doan, Le et Lower) des modules supplémentaires de Chemistry Libretxts sur la chimie physique et théorique, utilisée sous licence CC BY-NC-SA 3.0,

La première phrase du paragraphe 5, et

“SN<sup>2</sup>”, une section de Substitution Reactions (contribution de Curtis, Mooney et Banks) des modules supplémentaires de Chemistry Libretxts sur la chimie organique, utilisée sous licence CC BY-NC-SA 3.0.

Ce chapitre contient des documents originaux de Jessica Thomas, y compris la dernière phrase du paragraphe 5.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres.

Ce chapitre contient la figure 7.6.1 tirée des “Théories des taux de réaction”.

## 7.7 – Mécanismes de réaction

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 12.6 “Reaction Mechanisms” du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient des exercices tirés de la section 14.10 “Mécanismes de réaction” de la carte de texte des Libretxts de chimie pour la *chimie générale : Principes and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0.

Ce chapitre contient des éléments tirés du point 12.6 – Mécanismes de réaction, y compris :

Paragraphes 1-28,

Exemple 7.7.2,

“Vérifiez votre apprentissage” 7.7.2.

Ce chapitre contient des documents originaux de Jessica Thomas, y compris la dernière phrase du paragraphe 25.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres.

Ce chapitre contient la fin du chapitre 7.7 questions 1-3 et ses réponses tirées de 14.10 – Mécanismes de réaction.

Ce chapitre contient les figures 7.7.1 et 7.7.2 tirées de la section 12.6 – Mécanismes de réaction.

## 7.8 – Catalyse

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 12.7 “Catalyse” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient des éléments tirés du point 12.7 – Catalyse, y compris :

Paragraphes 1, 3-11,

Exemple 7.8.1,

“Vérifiez votre apprentissage” 7.8.1, et

Les boîtes “Mario J. Molina”, “Déficiência en glucose-6-phosphate déshydrogénase”, “Convertisseurs catalytiques automobiles” et “Structure et fonction des enzymes”.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris le paragraphe 2 et tous les points directement en dessous et au-dessus du paragraphe 3.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres.

Ce chapitre contient les figures 7.8.1, 7.8.2, 7.8.3, 7.8.4, 7.8.5, 7.8.6 et 7.8.7 tirées du chapitre 12.7 – Catalyse.

## Chapitre 7 Termes clés

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 12 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0 :

Complexe activé	Réaction élémentaire	Méthode des taux initiaux	Échelon de détermination du taux
Énergie d'activation ( $E_a$ )	Catalyseur hétérogène	Molécularité	Diagramme des coordonnées de réaction
Équation d'Arrhenius	Catalyseur homogène	Ordre de réaction global	Mécanisme de réaction
Taux de réaction moyen	Taux de réaction initial	Facteur pré-exponentiel ( $A$ )	Ordre de réaction
Réaction bimoléculaire	Taux de réaction instantané	Constante de taux ( $k$ )	Réaction moléculaire
Catalyseur	Loi sur les taux intégrés	Loi sur les tarifs	Réaction unimoléculaire
Théorie des collisions	Intermédiaire	Taux de réaction	

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du glossaire du manuel ouvert *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition* (par Key and Ball), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 4.0 :

Complexe activé	Catalyseur	Catalyseur hétérogène	Méthode des taux initiaux
Énergie d'activation ( $E_a$ )	Demi-vie d'une réaction ( $t_{1/2}$ )	Intermédiaire	Constante de taux ( $k$ )

La définition du terme clé suivant a été adaptée d'un autre manuel scolaire ouvert du projet LibreTexts de l'Open Education Resource (OER) :

**Théorie de l'état de transition** – de la section 9.7 “Théories des taux de réaction”, une section de la carte de texte Libretexts pour la chimie *physique pour les biosciences* (par Chang), utilisée sous une licence CC BY-NC-SA 3.0.

## Fin du chapitre 7 Questions

Ce chapitre contient les questions 1 à 4 traduites et les solutions des examens passés du Dr Alain St-Amant, dont la permission a été accordée.

# 8 – Structure atomique (théorie quantique et configurations électroniques)

## 8.1 – La nature de la lumière

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 6.1 “Electromagnetic Energy” du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, and Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0, notamment :

Paragraphe 1-9 et 11-19,

Boîte “Communication sans fil” et “Dorothy Hodgkin”,

Exemples 8.1.1, 8.1.2 et 8.1.3,

“Vérifiez votre apprentissage” 8.1.1, 8.1.2 et 8.1.3, et

Équation 8.1.1.

Ce chapitre contient des exercices tirés des ressources de manuels scolaires ouvertes suivantes :

Section 8.1 “Rayonnement électromagnétique”, une section de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Fin du chapitre 8.1 questions 8 et 9, et

Section 55 “Light”, une section d’*Introductory Chemistry – 1ère édition canadienne* (par Key and Ball), utilisée sous licence CC BY-NC-SA 4.0,

Fin du chapitre 8.1 questions 1-7.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient un contenu original créé par Jessica Thomas, y compris le paragraphe 10.

Ce chapitre contient les figures 8.1.1, 8.1.2, 8.1.3, 8.1.4, 8.1.5, 8.1.6, 8.1.7, 8.1.8, 8.1.9 et 8.1.10 tirées de “Énergie électromagnétique”.

## 8.2 – Spectres atomiques

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections 6.1 “Énergie électromagnétique” et 6.2 “Le

modèle de Bohr“, et ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0.

“Énergie électromagnétique“

Paragraphe 1-6,

L'équation 8.2.1, et

“Le modèle Bohr“

Paragraphe 7 à 18,

Équations 8.2.2 et 8.2.3,

Exemples 8.2.1 et 8.2.2, et

“Vérifiez votre apprentissage” 8.2.1 et 8.2.2.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient des réponses originales pour la fin du chapitre 8.2 questions 2 et 8-10 créées par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

Ce chapitre contient la fin des questions du chapitre 8.2 et ses réponses tirées des exercices du chapitre 6.

Ce chapitre contient les figures 8.2.3 et 8.2.4 tirées du “Modèle Bohr“.

Ce chapitre contient les figures 8.2.1 et 8.2.2 extraites de “Énergie électromagnétique“.

## 8.3 – Dualité matière-énergie des particules d'ondes

Ce chapitre contient des éléments tirés de la section 6.3 “Development of Quantum Theory” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0, notamment :

Paragraphe 4 à 12,

Équation 8.3.3 et 8.3.5,

Lien “Dr. Quantum”,

Exemple 8.3.1, et

“Vérifiez votre apprentissage” 8.3.1.

Ce chapitre contient également du matériel/exercices tirés des manuels scolaires ouverts suivants du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), notamment

“Exercices (problèmes)“, exercices d’un examen du cours CHEM 107B : Physical Chemistry for Life Scientists I (de l’université de Californie Davis), utilisé sous licenceCC BY-NC-SA 3.0,

Fin du chapitre 8.3 questions 3 et 4, et ses réponses,

Section 7.3 “The Wave-Particle Duality of Matter and Energy“, une section de la carte de texte Libretexts pour la chimie – *The Molecular Nature of Matter and Change* (par Silberberg), utilisée sous une licenceCC BY-NC-SA 3.0,

Paragraphe 1 à 3,

Équations 8.3.1 et 8.3.2,

Fin du chapitre 8.3 questions 1 et 2, et ses exercices, et

Section 8.5 “Deux idées conduisant à une nouvelle mécanique quantique“, une section de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0.

Ce chapitre contient un contenu original créé par Jessica Thomas, notamment la troisième phrase de la dernière phrase du paragraphe 11 et la troisième phrase de la dernière phrase de la légende de la figure 8.3.3.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre comprend les figures 8.3.1 et 8.3.3 tirées de “Development of Quantum Theory“.

Ce chapitre comprend les figures 8.3.2 tirées de la section 6.3 – Développement de la théorie quantique.

## 8.4 – Mécanique quantique

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 6.3 “Development of Quantum Theory” et de ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0, y compris :

Paragraphe 1-21, et

Équation 8.4.1.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy Sarah-Focsaneanu, y compris le contenu entre parenthèses de la première phrase du paragraphe 11.

Ce chapitre contient un contenu original créé par Jessica Thomas, notamment la dernière phrase du paragraphe 11 et les trois premières phrases du paragraphe 16.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient la fin du chapitre 8.4 questions 1, 3, 5 et 7 et ses réponses tirées des exercices du chapitre 6.

Ce chapitre contient des réponses originales pour la fin du chapitre 8.4 questions 2, 4, 6 et 8 créées par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

Ce chapitre contient les figures 8.4.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.4.4 et 8.4.5 tirées de “Development of Quantum Theory“.

## 8.5 – Configuration des électrons dans les atomes et caractéristiques

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections 6.3 “Développement de la théorie quantique” et 6.4 “Structure électronique des atomes (configurations électroniques)“, et ses exercices,

respectivement, du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0, y compris :

“Développement de la théorie quantique”,  
 Paragraphes 1 et 2,  
 Tableau “Nombres quantiques, leurs propriétés et leur signification”,  
 Exemples 8.5.1, 8.5.2 et 8.5.3,  
 “Vérifiez votre apprentissage” 8.5.1, 8.5.2 et 8.5.3, et  
 “Structure électronique des atomes (configurations électroniques),”  
 Paragraphe 3-29,  
 Exemples 8.5.4 et 8.5.5, et  
 “Vérifiez votre apprentissage” 8.5.4 et 8.5.5.

Ce chapitre contient également des exercices tirés de la section 52 “Organization of Electrons in Atoms”, une section de l’ouvrage *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition* (par Key and Ball), utilisé sous licence CC BY-NC-SA 4.0.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy Sarah-Focsaneanu, y compris la figure 8.5.1, tirée de son contenu de cours.

Ce chapitre contient le contenu original créé par Jessica Thomas, y compris les quatre dernières phrases de la légende de la figure 8.5.3.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient la fin du chapitre 8.5, les questions de 1 à 9 et ses réponses sont tirées de la section 6.4 “Electronic Structure of Atoms (Electron Configurations)” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient la fin du chapitre 8.5 des questions de 10-17 et ses réponses tirées de la section 52 “Organisation des électrons dans les atomes” de l’ouvrage *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition* (by Key and Ball), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 4.0.

Ce chapitre contient les figures 8.5.1, 8.5.2, 8.5.3, 8.5.4 et 8.5.5 tirées de la section 6.4 “Electronic Structure of Atoms (Electron Configurations)” du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient la figure 8.5.7 tirée de la page Chromium de WebElements, <https://www.webelements.com>, consultée en août 2020.

## 8.6 – Propriétés atomiques générales

Ce chapitre contient des exercices tirés du chapitre 8 Exercices du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licence CC BY 4.0.

Ce chapitre contient également du matériel et/ou des exercices tirés des manuels scolaires ouverts suivants du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), notamment

Section 4.1 “Ions – Perte et gain d’électrons”, une unité du cours CHE 1305 – Introductory Chemistry (de la Lubbock Christian University), utilisée sous licence CC BY-NC-SA 3.0,

Le paragraphe 1, et

Section 9.6 “Propriétés magnétiques”, une section de la carte de texte des Libretxtes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0,

Paragraphe 2 à 8,

“Note” sous les paragraphes 4 et 6,

Exemples 8.6.1 et 8.6.2,

“Vérifiez votre apprentissage” 8.6.1 et 8.6.2.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres.

Ce chapitre contient la fin du chapitre 8.6, questions 1 et 2, et ses réponses sont tirées de \_COPY4@12.1:M3s\_Xl4y@12/Molecular-Orbital-Theory

Ce chapitre contient la fin du chapitre 8.6 questions 3-5, et ses réponses tirées de “Propriétés magnétiques”.

Ce chapitre contient la figure 8.6.1 tirée de “Ions – Losing and Gaining Electrons”.

Ce chapitre contient les figures 8.6.2 tirées de “Propriétés magnétiques”.

## 8.7 – Tendances périodiques et variation des propriétés

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 6.5 “Periodic Variations in Element Properties” et ses exercices, respectivement, de la ressource de manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0, y compris :

Paragraphe 1 à 22,

Exemples 8.7.1 et 8.7.2,

“Vérifiez votre apprentissage” 8.7.1 et 8.7.2, et

Tableaux 8.7.1 et 8.7.2.

Ce chapitre contient également du matériel et des exercices tirés de la section 8.4 “Bond Polarity and Electronegativity” de la carte de texte Libretxtes pour la *chimie : The Central Science* (par Brown, LeMay, Busten, Murphy et Woodward) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous licence CC BY-NC-SA 4.0, y compris :

Paragraphe 23 à 30,

Ce chapitre contient des documents originaux de Jessica Thomas, y compris la légende de la figure 8.7.10.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des figures et des tableaux.



Ce chapitre contient les figures 8.7.1, 8.7.2, 8.7.3, 8.7.5, 8.7.6 et 8.7.7 tirées de “Periodic Variations in Element Properties”.

Ce chapitre contient les figures 8.7.8, 8.7.9 et 8.7.10 tirées de “Bond Polarity and Electronegativity”.

Ce chapitre contient la figure 8.7.4 tirée de la section 3.4 “Quantification de l’énergie et configuration des électrons” du manuel de référence ouvert *Siyavula : Sciences physiques de 10e année* (sur OpenStax) par le Free High School Science Texts Project, utilisé sous une licence CC BY 3.0.

## Chapitre 8 Termes clés

La définition du terme clé “**amplitude**” a été adaptée de la section 6.1 “Énergie électromagnétique” du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0.

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 6 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0 :

Nombre quantique du moment angulaire( $\ell$ )	Spectre électromagnétique	Isoélectronique	orbitale $s$
Orbite atomique	Affinité électronique (EA)	Spectre de lignes	Shell
Le principe d'Aufbau	Configuration des électrons	Nombre quantique magnétique( $m\ell$ )	Nombre de spins quantiques ( $m_s$ )
Corps noir	Un état électronique excité	Nœud	Vague permanente
Le modèle de Bohr	orbitale $f$	Diagramme orbital	Sous-coque
Spectre continu	Fréquence( $\nu$ )	orbitale $p$	Électrons de valence
Noyau électronique	État électronique de base	Le principe d'exclusion de Pauli	Coquille de Valence
Rayon de covalence	Le principe d'incertitude de Heisenberg	Photon	Vague
orbitale $d$	Hertz (Hz)	Nombre quantique principal ( $n$ )	La dualité onde-particule
Orbitales dégénérées	La règle de Hund	Quantification	Wavefunction( $\psi$ )
Charge nucléaire effective ( $Z_{eff}$ )	Modèle d'interférence	Mécanique quantique	Longueur d'onde( $\lambda$ )
Rayonnement électromagnétique	Énergie d'ionisation (IE)	Nombre quantique	

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du glossaire du manuel ouvert *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition* (par Key and Ball), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 4.0 :

Orbite atomique	Spectre continu	Spectre électromagnétique	Électrons de valence
Le principe d'Aufbau	Charge nucléaire effective ( $Z_{eff}$ )	Spectre de lignes	Coquille de Valence

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées à partir d'autres ressources de manuels scolaires ouverts du projet LibreTexts de ressources éducatives ouvertes (REL) :

**Diamagnétisme, moment magnétique et paramagnétisme** – de la section 9.6 “Propriétés magnétiques”, une section de la carte de textes Libretexts de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.), utilisé sous licenceCC BY-NC-SA 3.0, et

**Blindage** – de la section 6.17 “Blindage électronique”, une section de *l'introduction à la chimie (CK-12)*, utilisée sous une licenceCC BY-NC 4.0.

## Fin du chapitre 8 Questions

Ce chapitre contient les questions 1-2 traduites et les solutions des examens passés du Dr Alain St-Amant, dont la permission a été accordée.

## 9 – Liaison moléculaire

### 9.1 – Propriétés atomiques des liaisons chimiques

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 7.3 “Lewis Symbols and Structures” et ses exercices, respectivement, de la ressource de manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0.

Ce chapitre contient également des éléments tirés de la section 10.1 “Théorie de Lewis” : An Overview” de la carte de texte des Libretexts de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licenceCC BY-NC-SA 3.0.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

### 9.2 – Liaison ionique

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections 7.1 “Liaison ionique” et 7.5 “Résistance des liaisons ioniques et covalentes”, et ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0, y compris :

Ce chapitre contient des informations sur les “liaisons ioniques”, notamment les paragraphes 1 à 4 et la première phrase du paragraphe 5,

Ce chapitre contient du matériel tiré de “Strengthsof Ionic and Covalent Bonds”, y compris les paragraphes 6 à 8, l'exemple 9.2.1 et “Check your learning” 9.2.1.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy Sarah-Focsaneanu, y compris la dernière phrase des paragraphes 4 et 5.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres et des équations.

Ce chapitre contient la fin du chapitre 9.2 questions et réponses pour les exercices 1 à 9 tirés du chapitre 7.

Ce chapitre contient les figures 9.2.1 et 9.2.1 tirées de “Ionic Bonding”.

### 9.3 – Liaisons covalente

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections 7.2 “Covalent Bonding” et 7.5 “Strengthsof Ionic and Covalent Bonds”, et ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0, y compris :

“Liaison covalente”, y compris les paragraphes 1 à 16, les exemples 9.3.1, “Vérifiez votre apprentissage” 9.3.1 et le tableau 9.3.1, et

“Strengths of Ionic and Covalent Bonds”, y compris les paragraphes 17-22 et le tableau 9.3.2.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy Sarah-Focsaneanu, y compris la dernière phrase de la légende de la figure 9.3.1 et la dernière phrase du paragraphe 13.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris la deuxième phrase du paragraphe 15.

Ce chapitre contient les réponses originales aux questions 1 et 7 créées par Nathan Biniam et Leanne Trepanier.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des figures et des tableaux.

Ce chapitre comprend les figures 9.3.1, 9.3.2, 9.3.3 et 9.3.4 tirées de “Covalent Bonding”.

### 9.4 – Représentation des molécules et des ions avec des structures de Lewis

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés des sections 7.3 “Symboles et structures de Lewis” et 7.4 “Charges formelles et résonance”, et ses exercices, respectivement, du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0, y compris :

“Symboles et structures de Lewis,”

Les paragraphes 1 à 12, 14 à 25 et tous les points soulevés dans le cadre de ces paragraphes,

Exemples 9.4.1, et 9.4.3,

“Vérifiez votre apprentissage” 9.4.1, 9.4.3,

“Charges formelles et résonance,”

Les paragraphes 25 à 35, 37 à 40 et tous les points soulevés dans le cadre de ces paragraphes,

Exemples 9.4.4, et 9.4.5 et 9.4.6,

“Vérifiez votre apprentissage” 9.4.4, et 9.4.5 et 9.4.6, et

Chapitre 7 Exercices,

La fin du chapitre 9.4 question 1-8 et ses réponses.

Ce chapitre contient également des éléments tirés de la section 10.2 “Liaisons covalentes” : Introduction” de la carte de texte des Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0.

Ce chapitre contient du matériel de la section 8.5 – Dessin des structures de Lewis, vu dans l'exemple 9.4.2 et “Vérifiez votre apprentissage” 9.4.2.

Ce chapitre contient le contenu original du Dr. Kathy Sarah-Focsaneanu, y compris la partie entre parenthèses dans la deuxième phrase du paragraphe 23.

Ce chapitre contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris le 13<sup>e</sup> paragraphe et la dernière phrase des paragraphes 36 et 40.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres.

Ce chapitre contient la figure 9.4.1 tirée de “Lewis Symbols and Structures”.

## 9.5 – VSEPR

Ce chapitre contient du matériel et des exercices tirés de la section 7.6 “Structure moléculaire et polarité” et ses exercices, respectivement, de la ressource de manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0, y compris :

Paragraphes 1-28, et les points numérotés du paragraphe 15,

Exemples 9.5.1, 9.5.2, 9.5.3, 9.5.4, 9.5.5 et 9.5.7,

“Vérifiez votre apprentissage” 9.5.1, 9.5.2, 9.5.3, 9.5.4, 9.5.5, et 9.5.7, et

Activité interactive “VSEPR” et “Polarité moléculaire”.

Ce chapitre contient également des informations tirées de la section 10.7 “Formes des molécules” de la carte de texte Libretextes de chimie pour la *chimie générale : Principles and Modern Applications* (par Petrucci et al.) dans le cadre du projet LibreTexts Open Education Resource (OER), utilisé sous une licence CC BY-NC-SA 3.0, y compris :

Exemple 9.5.6, et

“Vérifiez votre apprentissage” 9.5.6.

Ce chapitre contient le contenu original de Geneviève O’Keefe et Derek Fraser-Halberg, y compris la numérotation des chiffres.

Ce chapitre contient le contenu original de Derek Fraser-Halberg, y compris la partie de la légende entre parenthèses du point a) de la figure 9.5.10.

Ce chapitre contient des questions de fin de chapitre 9.5 de 1 à 12 et ses réponses sont tirées des exercices du chapitre 7.

Ce chapitre contient la figure 9.5.7 tirée de la section 10.2 – Théorie de la VSEPR – Les cinq formes de base.

Ce chapitre contient les figures 9.5.1, 9.5.2, 9.5.3, 9.5.4, 9.5.5, 9.5.6, 9.5.8, 9.5.9, 9.5.10, 9.5.11, 9.5.12, 9.5.13, 9.5.14, et 9.5.15 tirées de “Structure moléculaire et polarité”.

## Chapitre 9 Termes clés

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 7 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0 :

Position axiale	Position équatoriale	Structure moléculaire	Lien simple
Angle de liaison	Octuor élargi	Octahedral	Tétraèdre
Moment de dipôle de liaison	Charge formelle	La règle de l'octuor	Trigonal bipyramidal
Énergie de dissociation des obligations ( <i>BE</i> )	Radical libre	Liaison covalente polaire	Trigonal planar
Longueur de la caution	Énergie en treillis ( $\Delta H_{\text{lattice}}$ )	Molécule polaire	Triple obligation
Moment de dipôle	Structure de Lewis	Liaison covalente pure	Théorie de la répulsion des paires d'électrons de la coque de Valence (VSEPR)
Double lien	Le symbole de Lewis	Résonance	Vecteur
Géométrie des paires d'électrons	Linéaire	Formes de résonance	
Electronégativité (EN)	Paire d'appareils	Hybride de résonance	

Les définitions des termes clés suivants ont été adaptées du chapitre 8 Termes clés du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) par Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous une licence CC BY 4.0 :

**Ordonnance de cautionnement**

**Liaison covalente polaire**

## Fin du chapitre 9 Questions

Ce chapitre contient les questions 1-3 traduites et les solutions des examens passés du Dr. Alain St-Amant, dont la permission a été accordée.

## Annexes

Pour les annexes non incluses ici, leurs données/contenu ont été extraits de sources non-OER (par ex. journal, base de données en ligne) et celles-ci ont été référencées à la fin dans une section “Références”.

### Annexe C | Mathématiques essentielles

Cette annexe contient des éléments tirés de l’annexe B “Essential Mathematics” du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0. Les modifications/ajouts au matériel ont été faits par Mahdi Zeghal, comme indiqué ci-dessous.

Cet appendice contient le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris le remplacement de l’expression “arithmétique exponentielle” par “notation scientifique” ou “notation exponentielle”, le paragraphe et l’exemple sur les opérations logarithmiques avec des chiffres significatifs dans la sous-section “Chiffres significatifs”, la note se référant à la section “Chiffres significatifs et incertitude” du chapitre d’introduction qui détaille les chiffres significatifs, le premier paragraphe, la première phrase du deuxième paragraphe, et le troisième paragraphe et la dérivation algébrique de la formule quadratique dans la sous-section “La solution des équations quadratiques”, et les deux graphiques de la sous-section “Graphique bidimensionnel ( $x - y$ )”.

### Annexe D | Unités et facteurs de conversion

Cette annexe contient des informations tirées de l’annexe C “Unités et facteurs de conversion” du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0. Cela comprend les tableaux D.2 à D.5 et le tableau D.7.

Cette annexe contient également des éléments tirés du chapitre 3 “Multiples et sous-multiples décimaux des unités SI” de la brochure Le Système international d’unités (SI) du *Bureau international des poids et mesures* (BIPM), utilisée sous licenceCC BY 4.0. Cela inclut le tableau D.1.

Cet appendice contient également le contenu original de Mahdi Zeghal, y compris l’inclusion de l’unité SI pour chaque variable en haut des tableaux D.2 à D.7, la définition d’une livre en onces, la définition d’une unité de masse atomique (amu), les définitions d’un joule, le tableau “Unités de température”, et la définition d’une atmosphère (atm) en  $\text{N m}^{-2}$ .

Cette annexe contient également du matériel tiré de “Dimensional Analysis” de la ressource pédagogique ouverte et du cours Boundless Chemistry (sur Lumen Learning), utilisé sous une licenceCC BY 4.0. Cela inclut tout le matériel sous la rubrique “Analyse dimensionnelle” (sauf la deuxième phrase du premier paragraphe et



le diagramme visuel de l'équation), qui a été réorganisé et organisé différemment dans certains paragraphes (en particulier, les paragraphes deux, quatre et cinq).

Cette annexe contient également des éléments tirés des notes de cours du Dr Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris la deuxième phrase et le diagramme visuel de l'équation sous la rubrique "Analyse dimensionnelle".

## Annexe E | Formules et constantes physiques fondamentales

Cette annexe contient du matériel tiré de la fiche de données du cours du Dr Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris tout le matériel sous la rubrique "Formules clés".

## Annexe F | Propriétés de l'eau

Cette annexe contient des informations tirées de l'annexe E "Water Properties" du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0. Tous les chiffres sont inclus.

Cette annexe contient également des informations tirées de la fiche de données du cours du Dr Kathy-Sarah Focsaneanu, y compris le tableau F.4.

## Annexe G | Enthalpies standard de formation pour certaines substances

Cette annexe contient des informations tirées de l'annexe G "Standard Thermodynamic Properties for Selected Substances" du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0. Cela inclut les données pour toutes les substances qui ne sont pas trouvées dans la référence de l'annexe.

## Annexe J | Constantes de formation pour les ions complexes

Cette annexe contient des informations tirées de l'annexe G "Formation Constants for Complex Ions" du manuel ouvert Chemistry 2e (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley, et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0.

## Annexe K | Règles de solubilité pour les composés ioniques communs dans l'eau

Cette annexe contient des informations tirées de la section 4.2 "Classifying Chemical Reactions" du manuel

ouvert *Chemistry* (sur BC Open Textbooks) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous licenceCC BY 4.0.

## Annexe L | Produits de solubilité des sels communs

Cette annexe contient des informations tirées de l'annexe J "Solubility Products" du manuel ouvert *Chemistry 2e* (sur OpenStax) de Flowers, Theopold, Langley et Robinson, PhD, utilisé sous une licenceCC BY 4.0. Cela inclut les données pour toutes les substances qui ne sont pas trouvées dans la référence de l'annexe.

# ANNEXE O | MODIFICATIONS SUGGÉRÉES

---

Comme pour toutes publications, il est possible qu'il y ait de petits problèmes (ex. coquille, erreur de formatage, lien brisé, etc.) dans le manuel. Si vous rencontrez un tel problème, s'il vous plaît remplir le formulaire suivant pour les alerter les auteurs et leur permettre de le corriger dès que possible. Le lien pour ce formulaire se trouve à l'adresse suivante: <https://forms.gle/kQoww9Pv2Duxyux39>. Merci beaucoup!