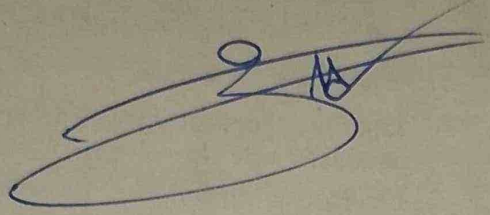

COLLECTION G.MARTIN
Bordas

CHIMIE 2de

COLLECTION G. MARTIN



Ce livre a été rédigé par une équipe de professeurs agrégés de Sciences Physiques sous la direction de Geneviève MARTIN.

Claire COQ

Bernard DENOYER
Lycée Lakanal à Sceaux

Pascale HERVÉ
Maison d'éducation de la légion d'honneur à Saint-Denis

Françoise LANGLOIS
Lycée Frédéric Fays à Villeurbanne

Geneviève MARTIN
Lycée Louis-le-Grand à Paris

Michèle SALIN
Lycée Jacques Monod à Clamart

Bordas

PROGRAMME

(bulletin officiel février 1987)

LA MATIÈRE ET SES TRANSFORMATIONS

1. L'élément chimique

— Exemples de réactions chimiques.

— Atome : électrons, noyau (protons et neutrons).

— Classification périodique des éléments.

— Molécule et liaison covalente.

— Ions monoatomiques et polyatomiques.

2. Équation bilan d'une réaction chimique

— Équation bilan : loi de Lavoisier.

— Quantité de matière : mole ; constante d'Avogadro.

— Loi d'Avogadro-Ampère : volume molaire.

LES IONS ET LES SOLUTIONS AQUEUSES IONIQUES

1. Le chlorure de sodium

— Les ions dans un corps pur et dans sa solution aqueuse : rôle du solvant.

— Électrolyse du chlorure de sodium fondu et de sa solution aqueuse.

2. Solutions acides, solutions basiques

— La solution d'acide chlorhydrique ; l'ion H_3O^+ ; définition et mesure du pH.

— La solution d'hydroxyde de sodium ; pH de différentes solutions.

— Réaction entre la solution d'acide chlorhydrique et la solution d'hydroxyde de sodium.

3. Tests d'identification de quelques ions

© BORDAS, Paris, 1987
I.S.B.N. 2-04-016572-X

" Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants-droit, ou ayants-cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration "

PRÉFACE

Ce livre conforme au nouveau programme a été conçu dans une double perspective.

• D'abord, proposer une présentation concrète et très expérimentale de la chimie. Presque tous les chapitres peuvent être traités en séances de TP-cours. Toutes les expériences citées ont été réalisées et photographiées dans un laboratoire de lycée. Afin de rendre service aux professeurs exerçant dans des établissements où l'aide matérielle est peu importante, les conditions expérimentales (matériel, concentrations des solutions, masses, températures) sont bien précisées. Nous signalons certaines expériences plus délicates qui sont à réaliser par le professeur.

• Le deuxième objectif des auteurs est de faire apparaître aux élèves que la chimie est une discipline qui intervient à la fois dans l'existence la plus quotidienne (produits d'entretien, chauffage, produits alimentaires), dans l'activité industrielle et de recherche et dans les fonctions de la vie organique (digestion, respiration). Les plus gros complexes industriels (raffinerie de pétrole), les plus grandes usines de fabrication de produits chimiques, sont en fait des adaptations d'expériences de classe à l'échelle industrielle. Les illustrations de l'annexe 2 sur les « cristaux liquides » et d'autres photographies proviennent directement de laboratoires de recherche de pointe. Il importe également de comprendre que, pour résoudre les problèmes liés à la pollution tant domestique qu'industrielle, l'écologie doit s'appuyer sur la chimie.

• Le plan du manuel a été conçu de façon à permettre aux professeurs de disposer, dès le début du cours, d'une batterie d'exercices qu'ils pourront utiliser tout au long de l'année, même lorsque les chapitres traités en comporteront moins ou de plus difficiles. (Le chapitre 3 en particulier constitue une réserve importante de textes.)

— La première partie du livre (soit les trois premiers chapitres) est une révision de notions rencontrées par les élèves dans le premier cycle, et a pour objectif de traiter l'aspect quantitatif des « équations bilans ». Un très grand nombre de réactions chimiques (tant de chimie minérale que de chimie organique), sans intervention d'ions, y sont envisagées et la notion de mole y est analysée de façon très détaillée.
Le premier chapitre nous a semblé offrir une bonne occasion d'illustrer sur un exemple concret, le problème de l'eau, des opérations courantes en physico-chimie (décantation, filtration...) tant au laboratoire que dans l'industrie.

— La deuxième partie du livre constitue la partie descriptive de la structure de la matière. Nous abordons d'abord la structure de l'atome et la classification périodique des éléments, à laquelle tout élève doit savoir se référer et que nous avons volontairement située à la fin de l'ouvrage pour qu'elle soit intantanément accessible. (Elle est accompagnée d'une liste alphabétique des éléments avec leurs masses molaires atomiques.) Puis un chapitre traite des notions sur la liaison de covalence et la structure des molécules.

— La troisième partie étudie la chimie des solutions et la notion de pH y est introduite de façon très expérimentale. Mais les propriétés chimiques des solutions, donc des ions qu'elles comportent, ne sont pas négligées. Nous présentons successivement, les propriétés des acides, les propriétés des bases, la réaction acido-basique, de telle sorte que le dernier chapitre récapitule en fait des réactions qui ont été déjà rencontrées tout au long du livre. Un index situé à la fin du livre permet de retrouver rapidement les propriétés des corps purs rencontrés tout au long du cours.

• L'ordre de présentation n'est toutefois pas contraignant pour le professeur qui peut, s'il le préfère, commencer son cours par la partie de chimie moderne, c'est-à-dire par les chapitres 4, 5, 6. Chaque chapitre comporte des exercices corrigés, de très nombreux exercices proposés de tous niveaux, (indiqués par des astérisques), un ou plusieurs documents.

• Nous souhaitons que ce manuel apparaisse aux professeurs comme un outil de travail utile et agréable auquel ils puissent renvoyer leurs élèves. Conscient d'avoir choisi un plan original mais dicté par un désir d'efficacité pédagogique, nous accueillerons avec le plus grand intérêt toutes les remarques et critiques qui nous seraient faites.

LES AUTEURS

SOMMAIRE

1. Transformations physiques de la matière 7
2. Transformations chimiques. Élément chimique 22
3. La mole. Équation bilan d'une réaction chimique 35
4. Structure électronique des atomes 52
5. La liaison de covalence 71
6. Les corps purs ioniques, leurs solutions aqueuses 80
7. Acide chlorhydrique. Solutions acides 94
8. Hydroxyde de sodium : NaOH. Solutions basiques 105
9. Réactions acido-basiques 115
10. Identification des ions en solution aqueuse 126

Annexes 131

Index 139

UNITÉS

Longueur

• *Unité légale*
le **mètre;** symbole : **m**

• *Sous-multiples*
le décimètre : 1 dm = 10^{-1} m
le centimètre : 1 cm = 10^{-2} m
le millimètre : 1 mm = 10^{-3} m
le micromètre : 1 µm = 10^{-6} m
le nanomètre : 1 nm = 10^{-9} m

Volume

• *Unité légale*
le **mètre cube;** symbole : **m^3**

• *Sous-multiples*
le décimètre cube : 1 $dm^3 = 10^{-3}$ m^3
le centimètre cube : 1 $cm^3 = 10^{-3}$ $dm^3 = 10^{-6}$ m^3
le millimètre cube : 1 $mm^3 = 10^{-3}$ cm^3

• *Unité usuelle*
le **litre** : symbole : **l**

1 l = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3

le millilitre : 1 ml = 10^{-3} l = 1 cm^3

Masse

• *Unité légale*
le **kilogramme;** symbole : **kg**

• *Sous-multiple*
le gramme : 1 g = 10^{-3} kg

• *Unité pratique*
la tonne : 1 t = 10^3 kg = 10^6 g

Masse volumique

• *Unité légale*
le kilogramme par mètre-cube : **kg·m^{-3}**

• *Sous-multiple*
le gramme par centimètre-cube : g·cm^{-3}

1 g·cm^{-3} = 10^3 kg·m^{-3}

Température

• *Unité légale*
le **kelvin** : symbole **K**

• *Unité usuelle*
le degré Celsius : symbole °C

$T_{(K)} = \theta_{(°C)} + 273$ (0 K = −273 °C)

Pression

• *Unité légale*
le **pascal** : symbole **Pa**

(1 Pa = 1 N·m^{-2})

• *Multiple*
l'hectopascal (1 hPa = 10^2 Pa)

1 TRANSFORMATIONS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

1/ L'eau dans notre environnement : notion de mélange
2/ Exemples de traitements physiques des eaux : séparation des constituants d'un mélange
3/ Critères de pureté
4/ Autres techniques de séparation des constituants d'un mélange

Il est rare de trouver à l'état naturel des **corps purs.**

Ainsi les eaux naturelles, les minerais, les substances organiques entrant dans la composition des êtres vivants ou des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) sont le plus souvent des **mélanges.**

Les méthodes de séparation des divers constituants d'un mélange sont innombrables et ont des applications industrielles importantes.

A partir de l'exemple de l'eau, nous dégagerons les différences essentielles entre les mélanges et les corps purs et nous exposerons quelques techniques de fractionnement d'un mélange.

1/ L'eau dans notre environnement. Notion de mélange

1. Les ressources

Dans la nature, l'eau existe sous trois formes :

— à l'**état de vapeur** dans l'atmosphère (gaz invisible);

— à l'**état d'eau liquide,** douce ou salée, dans les lacs, rivières, nappes souterraines, océans ou encore sous forme de gouttelettes très fines dans les nuages, les brouillards...;

— à l'**état d'eau solide** dans les cristaux de neige ou de glace.

La répartition des ressources disponibles, évaluées à $1{,}4 \cdot 10^{18}$ m^3, est la suivante :

— atmosphère..... 0,001 %
— lacs et rivières..... 0,014 % } moins de 1 %
— eaux souterraines..... 0,605 %
— glaciers et glace polaire ..... ≈ 2 %
— océans..... plus de 97 %

2. Évaluation des besoins

Actuellement, la demande est évaluée en « moyenne mondiale » à 500 m^3 par habitant et par an.

L'eau, substance capitale pour la vie (le corps humain comporte plus de 70 % d'eau) et pour l'activité humaine, se trouve généralement mélangée à d'autres substances.

L'eau naturelle la plus pure dont on puisse disposer est l'eau de pluie, recueillie loin des usines et des villes.

Mais comment, à partir d'eaux saumâtres(1), d'eaux fluviales ou d'eaux usées (fig. 1), obtenir de l'eau limpide, débarrassée des corps dissous indésirables, tels que le sel?

Dans le cadre de la chimie, nous ne traitons pas le problème, important certes, de la pureté bactériologique de l'eau.

(1) Saumâtre = salé.

2/ Traitements physiques des eaux. Séparation des constituants d'un mélange

1. Obtention d'une eau limpide : décantation-filtration

Une eau prélevée n'importe où (mer, rivière, étang, égoût) est en général trouble. Elle contient en particulier des particules solides en **suspension** (terre, algues, brindilles...).

C'est un exemple de mélange **hétérogène.**

Pour obtenir une eau limpide, on procède par étapes.

a. La décantation

Elle consiste à laisser reposer le liquide trouble (fig. 2). Les particules les plus denses tombent spontanément au fond sous l'action de leur poids. La décantation ne permet pas toutefois d'éliminer dans un délai raisonnable toutes les particules en suspension. Certaines tombent très lentement et d'autres, trop légères, restent indéfiniment en suspension.

b. La filtration

Elle complète la décantation. Dans le traitement industriel des eaux, les filtres sont constitués de grandes épaisseurs de sable siliceux. Au laboratoire nous utilisons du papier filtre (fig. 3).

• **Expérience :** Filtrons une eau salée boueuse, que nous avons laissé décanter au préalable.

Le long d'un agitateur tenu obliquement au-dessus de l'entonnoir, muni d'un cornet de papier filtre, nous laissons s'écouler l'eau décantée (fig. 4). Le papier filtre se recouvre d'une boue : le **résidu,** alors qu'un liquide limpide s'écoule dans le bécher : le **filtrat.**



FIG. 1. *Bassin de décantation des eaux usées.*

Le filtrat a même aspect et mêmes propriétés en chacun de ses points. Il est **homogène.**

• **Conclusion**

Le filtrat obtenu est une eau limpide, homogène. Toutefois ce n'est pas de l'eau pure.

La distinction entre mélange homogène et mélange hétérogène dépend des moyens d'observation utilisés. Un mélange qui apparaît homogène à l'œil nu peut se révéler hétérogène, lorsqu'il est observé au microscope. Avec les moyens d'observation dont on dispose, un mélange **hétérogène** présente différentes parties. Les suspensions et les émulsions sont des mélanges hétérogènes.

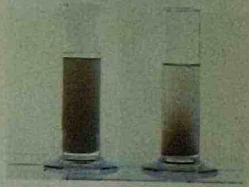


FIG. 2

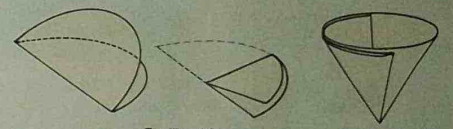


FIG. 3. *Confection d'un cornet de papier filtre.*

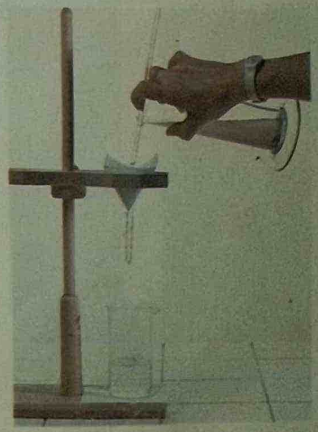


FIG. 4. *Filtration.*

2. Traitement physique d'une eau limpide

a. Mise en évidence des substances dissoutes

Chauffons le filtrat précédent dans une capsule et faisons-lui subir une ébullition prolongée.

Rappel
Comment allumer le bec Bunsen[1]?
A la base de la cheminée, l'admission d'air peut être réglée grâce à une bague mobile, percée de trous : la virole. Pour allumer un bec Bunsen, il faut réduire l'arrivée d'air et approcher l'allumette enflammée de l'embouchure de la cheminée. La flamme obtenue est quelquefois éclairante, de couleur jaune, chargée de fines particules de carbone qui noircit le fond des récipients. Sa température est comprise entre 400 °C et 600 °C. Il faut ouvrir la virole pour obtenir une flamme plus chaude, reconnaissable à la présence d'un cône bleu à sa base. La grille, placée sur le trépied, a pour rôle de diffuser la chaleur et donc de chauffer uniformément le fond du récipient (fig. 5 *a* et *b*).

(1) Bunsen (1811-1899) : chimiste allemand.

A la fin de l'ébullition, il subsiste au fond de la capsule des cristaux blancs. Cette évaporation à sec ne permet de recueillir ni la vapeur d'eau ni les gaz dissous (fig. 6 *a*, *b* et *c*).



FIG. 5 *a. Virole fermée, flamme peu chaude.*



FIG. 5 *b. Virole ouverte, flamme chaud.*

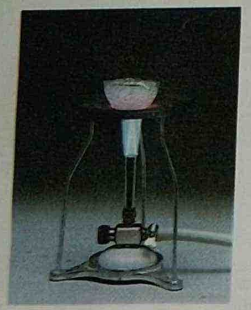


FIG. 6 *a. Filtrat en cours d'ébullition.*



FIG. 6 *b. Cristaux blancs après évaporation.*



FIG. 6 *c. La mer morte : dépôt de sel en bordure de mer.*

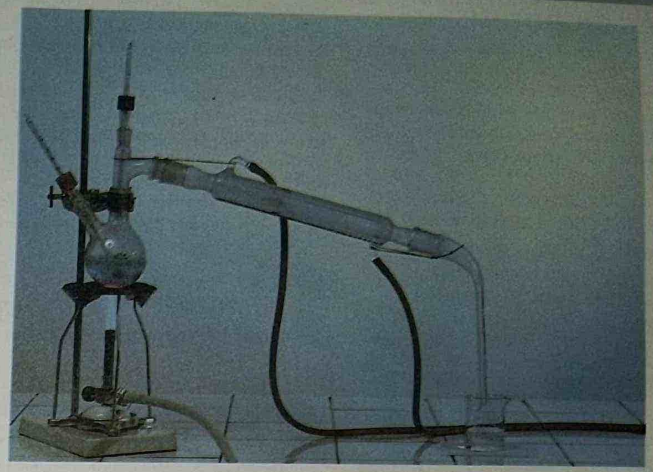


FIG. 7. *Distillation d'une solution de sulfate de cuivre.*

b. Distillation

Pour illustrer cette méthode, nous choisissons un liquide limpide, coloré en bleu, obtenu par dissolution de sulfate de cuivre dans l'eau (fig. 7).

- **Description du dispositif**

Versons ce liquide dans un ballon, muni d'un réfrigérant et portons-le à ébullition.

Un thermomètre situé à l'entrée du réfrigérant permet de suivre la température θ_1 de la vapeur d'eau obtenue, tandis qu'un deuxième thermomètre, placé dans le liquide, indique la température θ_2 de celui-ci (fig. 8).

- **Observations**

Le liquide recueilli dans le bécher appelé **distillat,** est incolore.

La température θ_1 de la vapeur reste constante tout au long de l'ébullition. Elle se fixe à 100 °C.

La température θ_2 du liquide dépasse 100 °C et continue d'augmenter, alors que θ_1 est déjà stabilisée (fig. 9).

Si nous portons le distillat obtenu à ébullition, la température du liquide est la même que celle de la vapeur et reste constamment égale à 100 °C. Les propriétés du second distillat sont identiques à celles du premier.

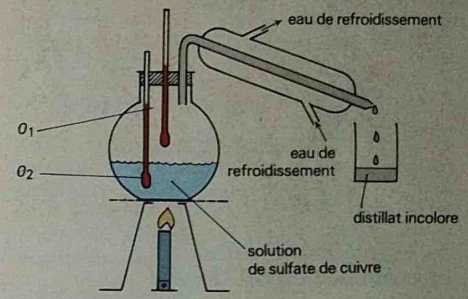


FIG. 8

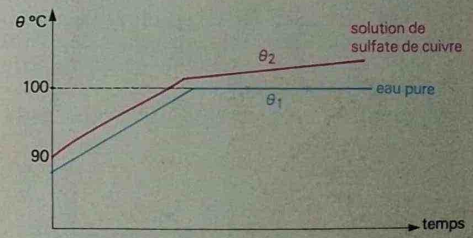


FIG. 9

- **Conclusion**

La distillation permet de séparer l'eau des substances dissoutes. L'eau distillée obtenue est pratiquement un corps pur. Sa température d'ébullition vaut 100 °C sous la pression atmosphérique normale.

3 / Critères de pureté

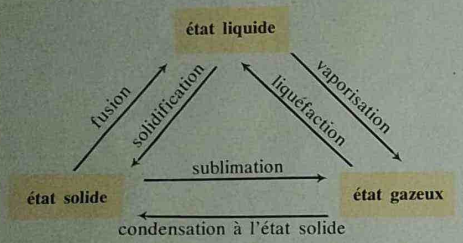
Il est souvent essentiel pour un chimiste de savoir si les corps qu'il manipule sont purs ou non. Pour cela, il doit effectuer différents tests.

1. Les températures de changement d'état

a. Les divers changements d'état d'un corps pur

Un corps pur peut, en général, exister sous les trois états physiques : solide, liquide ou gaz.

Un changement d'état est une transformation physique au cours de laquelle le corps pur coexiste sous deux états.



b. Expérience : fusion et solidification du thymol

A température ordinaire, le thymol est un solide cristallisé blanc. (C'est un des constituants des essences odorantes de thym et de serpolet.) Plaçons le tube contenant les paillettes de thymol à l'intérieur d'un tube de plus grand diamètre (éprouvette à gaz, par exemple) de telle sorte qu'il soit entouré d'un manchon d'air (fig. 10). L'ensemble est chauffé au bain-marie et la température θ du thymol est relevée toutes les 30 secondes (fig. 11 *a*).

Lorsque θ atteint 50 °C, la première goutte de thymol liquide apparaît. Bien que l'on continue de chauffer, la température du thymol se fixe à 50 °C. La chaleur fournie au thymol sert à le faire passer de l'état solide à l'état liquide. Lorsque le dernier cristal de thymol est fondu, la température s'élève de nouveau. Arrêtons le chauffage vers 60 °C et plongeons le tube, entouré de son manchon, dans un bain d'eau froide (fig. 11 *b*).

Au cours du refroidissement du liquide, grattons les parois internes du tube à l'aide d'un agitateur (pour éviter le phénomène de surfusion). Lorsque la température atteint 50 °C, la première paillette de thymol apparaît. La température se stabilise jusqu'à disparition de la dernière goutte de thymol liquide, puis la température du thymol solide obtenu décroît de nouveau.

Remarque : Cette expérience peut être réalisée avec du naphtalène ou du paradichlorobenzène.

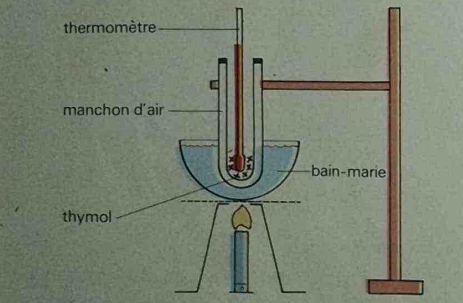


FIG. 10. *Fusion du thymol sous la pression atmosphérique.*

t (min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
θ (°C)	40	42	44	46	48	49	50	50

t (min)	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5
θ (°C)	50	50	50	50	51	52,5	55	58,5

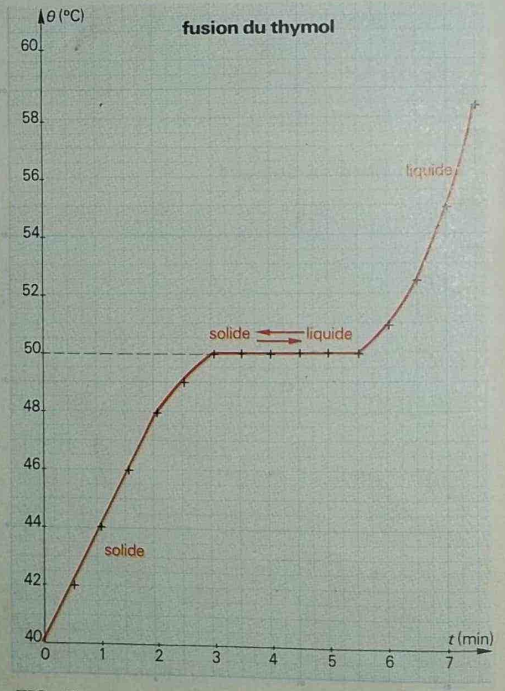


FIG. 11 *a*

t (min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
θ (°C)	59	55	51	50	50	50	50	50

t (min)	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5
θ (°C)	50	50	49,5	49	48,5	48	47	45,5

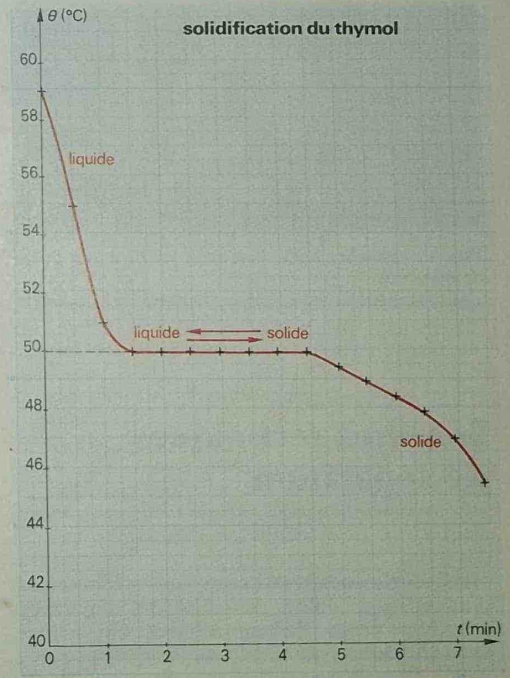


FIG. 11 *b*

Tout corps pur possède une température de fusion égale à sa température de solidification et caractéristique de ce corps pur pour une pression donnée. Tant que coexistent le liquide et le solide, la température du corps reste constante.

c. Ébullition et liquéfaction

L'**ébullition** est la vaporisation d'un liquide en présence d'air. Nous avons vu que l'eau pure possède une température d'ébullition constante, qui vaut 100 °C sous la pression atmosphérique normale.

Le phénomène inverse, appelé **liquéfaction,** se produit, sous la même pression, à la même température. En fait, dans l'expérience de distillation, la température θ_1 est la température de liquéfaction de l'eau sous la pression normale.

Tout corps pur a une température d'ébullition (ou de liquéfaction) constante, à pression fixée. La valeur de cette température est l'une des caractéristiques de ce corps pur.

La température d'ébullition dépend de la pression. Sous la cloche à vide (pression réduite), il est possible de faire bouillir de l'eau à 20 °C (fig. 12). De même, en haut du Mont-Blanc, l'eau pure bout à une température inférieure à 100 °C. Au contraire, dans un auto-cuiseur, la pression qui règne au-dessus du liquide est supérieure à la pression atmosphérique normale; il en résulte que la température d'ébullition de l'eau y est supérieure à 100 °C.

d. Généralisation

Sous pression fixée, les températures de changements d'état d'un corps pur sont des **constantes physiques,** caractéristiques de ce corps pur, alors qu'en général, les températures de changements d'état d'un mélange varient tout au long de ces transformations.

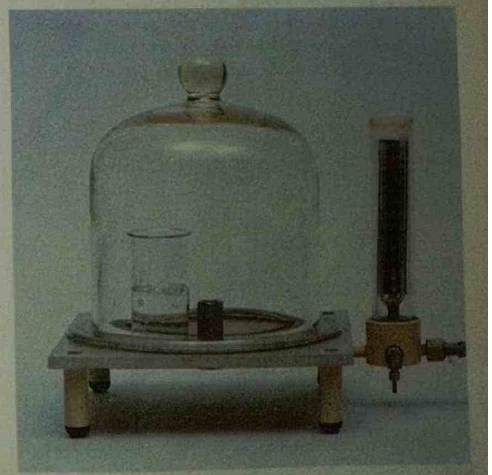


FIG. 12. *« Sous vide », l'eau bout à 20 °C.*

2. Masses volumiques et densités

• **La *masse volumique d'un corps homogène* est la masse de l'unité de volume de ce corps.**

Soit un corps de masse m, occupant le volume V. Sa masse volumique μ est :

$$\mu = \frac{m}{V} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3})$$

A une température donnée et sous une pression donnée, tout corps pur a une masse volumique bien définie. Pour un liquide ou un solide, l'influence de la température et de la pression est faible. Ainsi la masse volumique de l'eau liquide est :

$\mu_e = 1\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1\ \text{g} \cdot \text{ml}^{-1} = 1\ \text{kg} \cdot \text{l}^{-1} = 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

• **La *densité d'un solide ou d'un liquide* est le rapport de la masse m du solide ou du liquide à la masse m_e d'un égal volume d'eau liquide.**

Soit d la densité par rapport à l'eau d'un corps de masse m et de volume V :

$$d = \frac{m}{m_e} = \frac{\mu \times V}{\mu_e \times V} = \frac{\mu}{\mu_e}$$

$$d = \frac{m}{m_e} = \frac{\mu}{\mu_e}.$$

d est un nombre sans unité

Exemple : μ (fer) $= 7{,}86\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\quad d$ (fer) $= 7{,}86$

• **La *densité d'un gaz* est le rapport de la masse m du gaz à la masse m_a d'un égal volume d'air, pris dans les mêmes conditions de température et de pression.**

$$d = \frac{m}{m_a} = \frac{\mu}{\mu_a}$$

μ_a est la masse volumique de l'air, μ est la masse volumique de gaz, l'air et le gaz étant pris dans les mêmes conditions de pression et de température.
A 0 °C, sous la pression atmosphérique normale,
$\mu_a = 1{,}293\ \text{g} \cdot \text{l}^{-1} = 1{,}293\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\mu_{H_2} = 0{,}089\ \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ pour le dihydrogène.

La densité du dihydrogène vaut $d = \frac{0{,}089}{1{,}293} = 0{,}069$.

Le dihydrogène est moins dense que l'air. Alors que la masse volumique d'un gaz dépend de sa température et de sa pression, la **densité d'un gaz n'en dépend pas.** Nous reviendrons sur les densités des gaz dans le chapitre 3.

4 / Autres critères de pureté

D'autres propriétés physiques pouvant servir de critères de pureté seront étudiées dans des cours ultérieurs.

Citons :

— la résistivité en électricité,

— l'indice de réfraction en optique (fig. 13).

L'ensemble de toutes ses constantes physiques constitue la carte d'identité d'un corps pur.

La vérification d'un seul critère de pureté ne permet pas de conclure qu'un corps est pur. De plus, on ne peut affirmer qu'un corps est pur que dans la limite des performances des méthodes utilisées.
Des constantes physiques de quelques corps purs sont relevées dans le tableau ci-contre.
Toutes les valeurs indiquées dans ce tableau sont mesurées sous la pression atmosphérique normale.



FIG. 13. *Diamant taillé. Son éclat est lié à son indice de réfraction.*

5/ Autres techniques de séparation

La séparation des constituants ou fractionnement d'un mélange utilise des méthodes physiques adaptées à chaque mélange à traiter. Ces méthodes utilisent les propriétés spécifiques des constituants du mélange : différences de solubilité, de masse volumique, de propriétés magnétiques, de vitesse de diffusion à travers une paroi poreuse, etc.

nom du corps pur	état physique à 20 °C	température de fusion (°C)	température d'ébullition (°C)	masse volumique à 0 °C ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
aluminium	solide	660	2 060	2,70
carbone	solide	>3 550	4 827	diamant 3,51 / graphite 2,25
cuivre	solide	1 083	2 567	8,9
étain	solide	232	2 260	7,3
fer	solide	1 535	2 750	7,86
mercure	liquide	−39	357	13,56
or	solide	1 064	2 807	19,3
platine	solide	1 773	4 300	21,37
plomb	solide	327,5	1 740	11,3
sodium	solide	98	892	0,97
chlorure de sodium	solide	801	1 413	2,16
soufre	solide	119	444,5	2,06
zinc	solide	420	907	7,13
naphtalène	solide	81	218	1,14
paradichlorobenzène	solide	53	173	1,5
eau	liquide	0	100	liquide 1,0
éthanol (alcool)	liquide	−117	78	0,789
éther	liquide	−116	35	0,74
acétone	liquide	−95	56	0,79
ammoniac	gaz	−77	−33	$0{,}77 \cdot 10^{-3}$
argon	gaz	−189	−186	$1{,}78 \cdot 10^{-3}$
diazote	gaz	−210	−196	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$
dichlore	gaz	−102	−34	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
dihydrogène	gaz	−259	−253	$0{,}089 \cdot 10^{-3}$
dioxygène	gaz	−218	−183	$1{,}43 \cdot 10^{-3}$
dioxyde de carbone	gaz	se sublime à : −78,5 °C		$1{,}98 \cdot 10^{-3}$
hélium	gaz	ne se solidifie pas	−269	$0{,}18 \cdot 10^{-3}$

1. Cas des mélanges hétérogènes

a. Les mélanges de solides

La métallurgie procède, dans un premier temps, à la séparation de la gangue du minerai en utilisant des différences de propriétés physiques telles que :
la dimension des grains **(tamisage),**
la densité,
le mouillage par des liquides **(flottation) :** selon le liquide choisi pour mouiller le minerai, ce sont les particules contenant tel ou tel constituant qui flottent; cette méthode, sélective, permet de séparer plusieurs constituants d'un même mélange,
les propriétés magnétiques (**triage magnétique** des minerais ferreux).

• **Expérience :** Approchons un aimant de la poudre grisâtre, obtenue en mélangeant de la limaille de fer avec du soufre en poudre (fig. 14). La limaille de fer se fixe sur l'aimant, tandis que le soufre jaune reste dans la soucoupe.



FIG. 14. *Triage magnétique du mélange fer-soufre. Un papier filtre empêche la limaille de fer de s'incruster dans l'aimant.*

b. Les suspensions

Elles sont constituées de fines particules solides, flottant dans un liquide ou un gaz.
A la **décantation** et la **filtration** déjà étudiées, s'ajoutent les **traitements électrostatiques** (poussières de l'air) et la **centrifugation** (fig. 15) qui sépare les constituants suivant leur masse volumique (séparation des globules sanguins). Cette dernière technique s'applique aussi aux émulsions (séparation de la crème du lait).

2. Cas des mélanges homogènes

a. Les mélanges gazeux

• **L'air** est un mélange de diazote (78 % en volume), dioxygène (21 %), gaz rares (<1 %), vapeur d'eau, dioxyde de carbone, essentiellement. Pour séparer les constituants de l'air, on le liquéfie en le portant à une température très basse. On obtient de l'air liquide. Il commence à bouillir à –193 °C sous la pression atmosphérique normale. Au cours de l'ébullition, la température de l'air liquide évolue de –193 °C à –183 °C, ce qui confirme qu'il s'agit d'un mélange. Au début de l'ébullition, se dégage du diazote, alors qu'à la fin de l'ébullition, il ne reste plus que du dioxygène (fig. 16). On a réalisé une **distillation fractionnée** de l'air liquide.

• **L'uranium naturel** est un mélange d'uranium 235 et d'uranium 238, que l'on doit enrichir en uranium 235 pour obtenir le « combustible » nucléaire. L'enrichissement se fait à partir de l'hexafluorure d'uranium gazeux, soit par **diffusion gazeuse** à travers des parois poreuses, soit par **ultra-centrifugation** dans des « bols » de centrifugeuses, qui tournent à raison de 50 000 tours par minute, ou plus. (Voir *« Pour approfondir »*, chapitre 2.)

• Le mélange benzène-éthanol et certains mélanges d'hydrocarbures, dont la séparation par distillation est difficile, peuvent être séparés par **chromatographie gazeuse** (fig. 17).

FIG. 16. *Le tison brûle dans l'air liquide.*



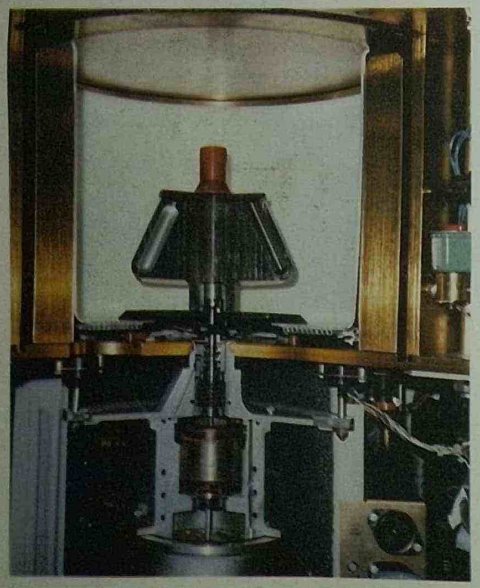


FIG. 15. *Coupe d'une ultracentrifugeuse pouvant atteindre des vitesses de rotation de 80 000 tours par minute : toutes les particules biologiques peuvent être séparées ou purifiées.*



FIG. 17. *Chromatographie de laboratoire : on voit deux colonnes capillaires enroulées; leur diamètre va de 0,25 µm à 0,32 µm, leur longueur moyenne est de 25 m; cette longueur peut atteindre 200 m.*

b. Les solutions

Des solides ou des gaz peuvent être dissous par certains liquides appelés **solvants.** Le mélange obtenu s'appelle une **solution** et la substance dissoute porte le nom de **soluté.** Des notions relatives aux solutions **(solubilité, concentration)** sont introduites en tête des exercices proposés. Elles sont reprises au chapitre 6.

• L'**eau** est un excellent solvant, qui dissout de nombreux solides, des sels minéraux tels que le chlorure de sodium (sel), de petites quantités de gaz, tels que le dioxygène, indispensable à la vie aquatique.

• L'**éthanol** (alcool ordinaire), l'éther, l'acétone, le benzène sont aussi de bons solvants.
La solubilité d'une substance dépend de la nature du solvant. Ainsi, l'iode est plus soluble dans le benzène que dans l'eau. Certains mélanges pourront être fractionnés grâce à une **extraction par solvants sélectifs** (utilisée en parfumerie) (fig. 18).

• Le **pétrole brut** est un mélange très complexe d'hydrocarbures liquides contenant en solution des hydrocarbures gazeux et solides. Son fractionnement s'effectue par distillation sous la pression atmosphérique (ou sous pression réduite). Suivant leurs températures d'ébullition, les constituants seront recueillis à des niveaux divers de la tour de distillation. Il s'agit d'une **distillation fractionnée** (fig. 19 *a*, *b*, *c*).

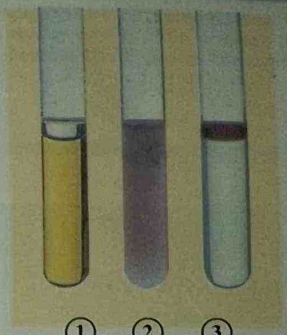
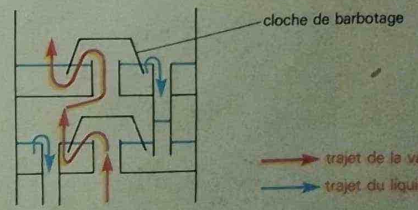


FIG. 18.
1. *Iode dissous*
2. *Émulsion eau-benzène après agitation.*
3. *L'iode est presque dissous dans le benzène.*





FIG. 19 *a. Tour de distillation de pétroles.*
◄ *b. Tour de distillation en verre.*
c. Schéma du plateau de distillation.
▼



• La **chromatographie sur support poreux** (papier par exemple) (fig. 20) permet de séparer des composants qui, sous l'effet d'un solvant, migrent à des vitesses différentes. Cette méthode permet de séparer jusqu'à 24 amino-acides différents, présents en très petites quantités dans un mélange.

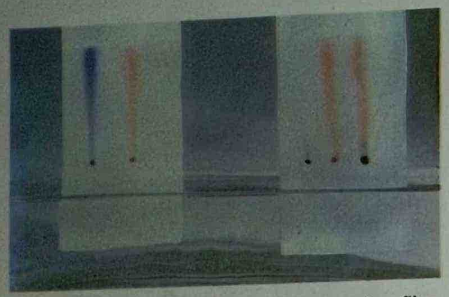


FIG. 20. *Chromatographie simple sur papier filtre. L'alcool utilisé comme solvant, entraîne les colorants présents dans des taches de feutre très fines. Le colorant noir est entraîné par le solvant plus lentement que les autres colorants. La limite atteinte par l'alcool est le front du solvant.*

6 / Conclusion

• Contrairement à un mélange, un corps pur est caractérisé par un ensemble de constantes physiques qui permettent de l'identifier. Les températures de changement d'état (fusion, ébullition sous une pression donnée) et la masse volumique font partie de ces critères de pureté.

• Les méthodes physiques permettent de séparer les constituants d'un mélange, mais n'altèrent pas les corps purs qu'il contient.

• Les proportions relatives des constituants d'un mélange peuvent varier de façon continue.
(Il existe différentes eaux de mer, différents pétroles.)

Le traitement des eaux

L'eau est indispensable à la vie

L'accroissement de la population, les progrès de l'hygiène, l'industrialisation croissante font, que dans notre société, les besoins en eau sont de plus en plus grands. Divers problèmes se posent :

1° L'épuration des eaux naturelles

Pour être consommée, l'eau doit être **potable.** Depuis déjà longtemps dans les pays industrialisés, l'eau « naturellement pure » est de plus en plus rare (eau de source...). Il faut toujours davantage faire appel aux eaux de surface (rivières, lacs...). Ces eaux « naturelles » doivent être épurées. Elles contiennent des matières en suspension qu'il faut éliminer et des bactéries, des virus qu'il faut détruire. Actuellement l'eau est épurée en trois étapes principales :

- passage de l'eau à travers des **tamis**
- clarification de l'eau en utilisant la **décantation** dans de grandes cuves, puis la **filtration**
- **désinfection** soit à l'aide de dichlore ou de ses composés (eau de Javel) soit à l'aide d'ozone (trioxygène O_3) (fig. 1).

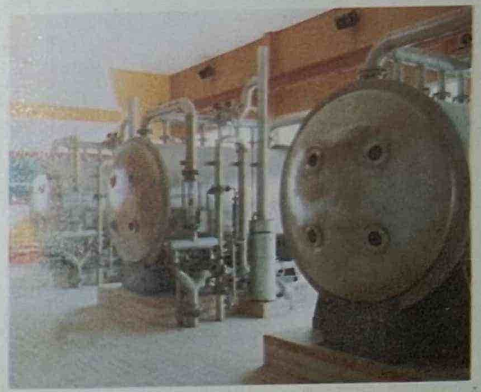


FIG. 1. *Trois ozoneurs de 550 tubes. Débit : 240 000 m^3 par jour.*

2° L'eau et l'industrie

L'eau est très utilisée dans l'industrie; par exemple comme élément entrant dans la fabrication d'un composé, comme agent de refroidissement ou comme fluide dans les centrales thermiques ou nucléaires. Chaque utilisation nécessite des traitements adaptés très complexes, basés sur la filtration et la **déminéralisation** (fig. 2).

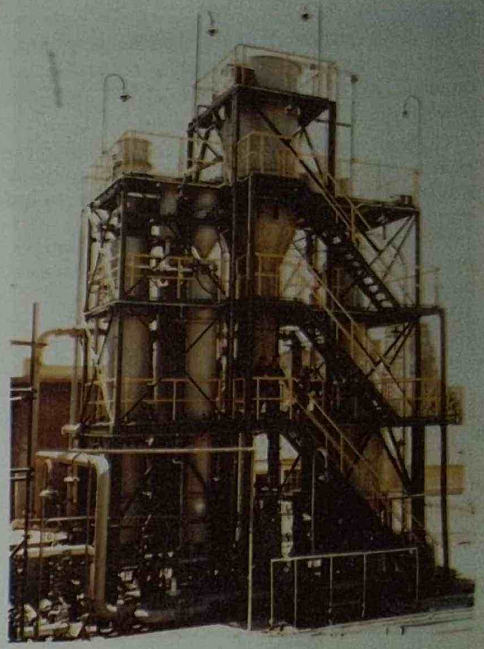


FIG. 2. *Poste de déminéralisation totale. Procédé continu d'échangeurs d'ions.*

3° Le dessalement

Certaines régions du globe sont dépourvues d'eau douce. Alors il est nécessaire de rendre l'eau de mer propre à la consommation. Depuis quelques années, le procédé **d'osmose inverse** est pratiqué. Une membrane semi-perméable sépare deux solutions salines de concentrations différentes. Un dispositif établit une différence de pression entre les deux solutions et cela entraîne le passage de l'eau pure vers la solution la moins salée. On obtient ainsi de l'eau dont la teneur en sel est compatible avec l'alimentation humaine. Actuellement le **distillateur à balayage** permet, à partir de l'énergie solaire, d'obtenir de l'eau pure (fig. 3).



FIG. 3.

Le principe en est très simple :

- L'alimentation en eau à traiter se fait dans un bac situé dans le plan médian d'une sphère en plexiglas (fig. 4).
- La condensation de l'eau distillée se produit sur la demi-sphère supérieure. Le distillat est récupéré et stocké à la base. C'est de l'eau potable.
- Un balayage de la surface de condensation est réalisé afin que cette surface soit toujours transparente pour l'énergie solaire incidente qui permet l'évaporation de l'eau du bac.
Lorsque le balayage est alimenté par photopile ou par éolienne, le dispositif est entièrement autonome.

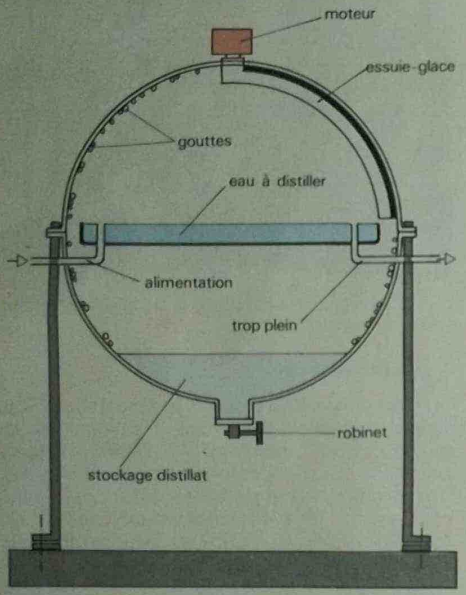


FIG. 4

Traitement des eaux résiduaires

1° La pollution urbaine

Malgré les progrès toujours croissants des techniques de traitement des eaux naturelles dont nous avons parlé précédemment, il est indispensable de pouvoir partir d'une matière première de qualité suffisante pour ne pas être contraint à des procédés de préparation trop onéreux.

La qualité des eaux de surface doit donc être préservée et même améliorée. Il s'agit non seulement d'un problème d'écologie mais de survie. C'est la **lutte contre la pollution.**

Les eaux **résiduaires,** qu'il s'agisse des « eaux vannes », d'origine domestique (par personne, la consommation quotidienne en eau est de l'ordre de 300 litres et peut atteindre 400 voire 500 litres dans les capitales) ou des rejets industriels pollués, doivent être épurées avant leur retour au milieu naturel. C'est le rôle des stations d'épuration.

2° Fonctionnement d'une station d'épuration

a. Traitements mécaniques

L'eau passe, tout d'abord, à travers des grilles plus ou moins fines qui arrêtent les détritus (chiffon, feuilles, gravier, etc.). Puis elle circule dans un appareil nommé « **dessableur-dégraisseur** ». Le dessablage permet d'évacuer le sable qui se dépose au fond du récipient et le dégraissage d'éliminer les corps flottants les plus importants : graisses, fibres, poils, etc. L'eau est ensuite stockée dans de grandes fosses circulaires : les **décanteurs.** Ceux-ci sont munis de râcleurs; au fond pour éliminer les boues déposées et en surface pour les corps flottants.

b. L'épuration biologique

La pollution de nature organique est la plus grave car les matières carbonées diverses, consomment du dioxygène et modifient alors l'équilibre écologique des rivières. Les techniques d'épuration biologique accélèrent et concentrent les procédés biologiques naturels qui, il y a quelques années, suffisaient à assurer la protection de l'environnement de l'homme. L'épuration est réalisée dans un véritable « **réacteur biologique** ». L'eau polluée est mise en présence de bactéries et de dioxygène. Des boues, formées de déchets biologiques qui se déposent au fond de la cuve, sont séparées de l'eau. Par la suite ces boues sont traitées afin d'être éliminées.

c. Les opérations de traitements dits tertiaires

L'épuration biologique ne permet pas d'éliminer les facteurs polluants non biodégradables, qui le sont, au contraire par des procédés d'épuration physico-chimique. Des réactions chimiques, assez complexes, provoquent la formation de boues qui entraînent les déchets non biodégradables.
L'eau est, enfin, filtrée sur du sable. Elle atteint alors un bon degré d'épuration.

EXERCICE CORRIGÉ

Un alliage de cuivre et d'étain (bronze) a pour masse volumique $\mu = 8{,}0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Calculer les masses de cuivre et d'étain contenues dans 1 cm³ de cet alliage.

L'échantillon de bronze de volume $V = 1\ \text{cm}^3$ a une masse $m = \mu \times V$

soit $m = 8{,}0\ \text{g}$.

En admettant qu'au cours de la formation de l'alliage, il n'y a pas de variation de volume, nous pouvons écrire :

$$V = V_1 + V_2 \qquad (1)$$

où V_1 et V_2 représentent les volumes respectifs de cuivre et d'étain.
Les masses m_1 et m_2 de cuivre et d'étain, contenues dans l'alliage sont telles que :

$$V_1 = \frac{m_1}{\mu_1} \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{m_2}{\mu_2},$$

avec $\mu_1 = 8{,}9\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\mu_2 = 7{,}3\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

De plus, comme la masse se conserve, nous avons :

$$m = m_1 + m_2 \qquad (2)$$

De (1) et (2), nous déduisons :

$$\begin{cases} V = \dfrac{m_1}{\mu_1} + \dfrac{m_2}{\mu_2} \\ m = m_1 + m_2 \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} 1 = \dfrac{m_1}{8{,}9} + \dfrac{m_2}{7{,}3} \\ 8 = m_1 + m_2 \end{cases}$$

(m_1 et m_2 sont exprimées en g).
La résolution du système

$$\begin{cases} 1 = 0{,}112 m_1 + 0{,}137 m_2 \\ 8 = m_1 + m_2 \end{cases}$$

donne $\begin{cases} 1 = 0{,}112 m_1 + 0{,}137\,(8 - m_1) \\ m_2 = 8 - m_1 \end{cases}$

soit $\begin{cases} m_1 = \dfrac{0{,}096}{0{,}025} = 3{,}84\ \text{g} \\ m_2 = 8 - 3{,}84 = 4{,}16\ \text{g}. \end{cases}$

L'échantillon contient environ 3,8 g de cuivre et 4,2 g d'étain.

EXERCICES PROPOSÉS

Quelques notions utiles à la résolution de certains exercices.

- La **solubilité** d'un soluté dans un solvant est la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant, pour une pression et une température données.

- **Concentration**
La **concentration** d'une solution, exprimée en $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ou en $1\cdot\text{l}^{-1}$, représente la quantité de soluté dissoute dans un litre de solution.

Exemples :
Si deux litres d'eau salée renferment 50 g de chlorure de sodium (sel), la concentration de cette solution est

$$c = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{volume de solution}}, \quad \text{soit} \quad c = 25\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}.$$

Si un litre d'eau a dissous 1 cm³ de gaz dioxygène, la concentration de la solution en dioxygène est

$$c = \frac{\text{volume de soluté dissous}}{\text{volume de solution}},$$

soit $c = 10^{-3}\ 1\cdot\text{l}^{-1}$.

On utilisera le tableau des constantes physiques, figurant dans le cours.

1*

1° Parmi les métaux du tableau, quel est celui qui fond le plus facilement?

2° Pourquoi certains creusets, utilisés en chimie pour chauffer les corps, sont-ils fabriqués en platine alors que le platine est un métal très cher?

3° L'aluminium fond lorsqu'il est placé dans la flamme d'un bec Bunsen. Que peut-on en conclure quant à la température de cette flamme?

2*

On distille une boisson alcoolisée, c'est-à-dire une solution contenant de l'éthanol.

1° Proposer un schéma de montage.

2° Vers quelle température doit-on porter le mélange pour que le distillat soit essentiellement formé d'éthanol?

3*

La tour Eiffel a une masse de 8 000 tonnes.
Quelle serait l'arête d'un cube en fer de même masse?

4*

Calculer la masse volumique d'un alliage de cuivre et de zinc (laiton), constitué en masse de 70 % de cuivre et de 30 % de zinc.

5*

En hiver, on épand souvent du sel (chlorure de sodium) sur les routes verglacées. Essayer de donner une explication.

6*

Le tungstène est un métal dont la température de fusion vaut 3 410 °C. Il sert à fabriquer les filaments des lampes à incandescence.

1° Que peut-on en conclure quant à la température de ce filament lorsque la lampe est allumée?

2° Au bout d'une certaine durée d'utilisation, le filament de la lampe finit par se rompre. Essayer d'expliquer.

7*

Deux échantillons A et B d'une même substance sont prélevés et pesés. Les masses volumiques de A et de B valent respectivement $1\ kg \cdot l^{-1}$ et $1{,}2\ kg \cdot l^{-1}$. La substance étudiée est-elle un corps pur, un mélange homogène ou un mélange hétérogène?

8**

Un laiton, alliage de cuivre et de zinc, a une masse volumique $\mu = 8{,}4\ g \cdot cm^{-3}$.

1° Calculer les masses de cuivre et de zinc contenues dans 1 dm^3 de cet alliage.

2° En déduire les pourcentages en masse de zinc et de cuivre.

(On admettra que le volume de l'alliage est égal à la somme des volumes des métaux qui le constituent.)

9**

La masse volumique de la glace est $917\ kg \cdot m^{-3}$.

1° Quel volume de glace faut-il faire fondre pour recueillir un litre d'eau liquide?

2° Ce litre d'eau liquide est chauffé et transformé intégralement en vapeur de masse volumique $0{,}6\ g \cdot l^{-1}$ dans les conditions de l'expérience. Quel est le volume occupé par la vapeur d'eau?

10*

Vous filtrez puis distillez du café sucré présentant un dépôt (marc). Précisez à quels moments s'effectue l'élimination de la coloration, du sucre et du marc.

11*

Le chlorure d'hydrogène et l'ammoniac sont deux gaz de densités respectives $d_1 = 1{,}25$ et $d_2 = 0{,}59$, très solubles dans l'eau. On peut les préparer simplement au laboratoire, en faisant bouillir leurs solutions commerciales concentrées.
Faire les schémas des montages, en précisant si le tube à dégagement doit plonger dans la solution et si le gaz est recueilli dans un flacon dont le col est tourné vers le bas ou vers le haut.

12**

La solubilité dans l'eau du dioxyde de carbone est $\sigma_1 = 0{,}89\ l \cdot l^{-1}$ à 20 °C. Celle du dioxygène vaut $\sigma_2 = 3{,}0 \cdot 10^{-2}\ l \cdot l^{-1}$.

Déterminer les masses maximales de dioxygène et de dioxyde de carbone que l'on peut dissoudre séparément dans 125 cm^3 d'eau sachant que la masse volumique du dioxyde de carbone vaut $\mu_1 = 1{,}84 \cdot 10^{-3}\ g/cm^3$ et que celle du dioxygène vaut $\mu_2 = 1{,}33 \cdot 10^{-3}\ g/cm^3$, à 20 °C.

13**

Un flacon, sur l'étiquette duquel est inscrit « chlorure de fer III », contient des cristaux jaunes. On ignore si ce composé a fixé de l'eau en cristallisant. On chauffe, dans un tube à essais, placé dans un bain-marie, quelques grammes de ce corps et on relève sa température θ toutes les minutes.

t (min)	0	1	2	3	4	5
θ (°C)	20	26	31	35,5	37	37

t (min)	6	7	8	9	10	
θ (°C)	37	37	43	52	59	

Au bout de 8 minutes, il ne reste plus de solide.
On laisse ensuite refroidir le liquide rouille obtenu et on note la température au cours du refroidissement.

t (min)	0	1	2	3	4	
θ (°C)	55	45	38	34	31	

t (min)	5	6	7	8	9	10
θ (°C)	28	26	24	22	21	20,5

A la fin de l'expérience, le corps est encore liquide.

1° Construire les deux courbes représentatives de $\theta = f(t)$.

2° La substance étudiée est-elle un corps pur?
Conclure si le chlorure de fer III est anhydre (sans eau de cristallisation) ou au contraire hydraté.

14*

Comparer les volumes occupés par 1 kg d'eau liquide et 1 kg de mercure.
En dessous de quelle température un thermomètre à mercure ne peut-il plus être utilisé? (voir tableau).

15**

On introduit dans une fiole jaugée 20 cm^3 d'une solution de chlorure de sodium dont la concentration massique est $300\ g \cdot l^{-1}$. On complète à 100 cm^3 avec de l'eau distillée.

1° Quelle sera la concentration massique de la solution obtenue?

2° Quelle masse de chlorure de sodium peut-on recueillir par évaporation complète de ces 100 cm^3 de solution?

16**

Étude des températures de fusion des mélanges binaires cuivre-nickel en fonction de leur composition. Ces mélanges sont des alliages appelés cupro-nickels; ils ont de nombreuses applications pratiques.

Le tableau ci-dessous donne les températures de fusion des mélanges en fonction du pourcentage, en masse, du cuivre contenu dans le mélange.

pourcentage de *cuivre* dans le mélange solide	0	20	40
température de fusion (°C)	1 450	1 360	1 280

pourcentage de *cuivre* dans le mélange solide	60	80	100
température de fusion (°C)	1 220	1 140	1 085

1° Indiquer les températures de fusion du cuivre et du nickel purs.

2° Construire la courbe représentant la température de fusion de l'alliage en fonction du pourcentage de cuivre qu'il contient.

3° L'un de ces alliages, le monel, contient essentiellement du nickel (70 %) et du cuivre (30 %); il a une excellente résistance à la corrosion, en particulier par le chlore. Déterminer sa température de fusion à l'aide du graphique.

17***

Étude des températures de liquéfaction des mélanges de dioxygène et de diazote gazeux en fonction de leur composition.

Le tableau ci-dessous indique la température de liquéfaction de chaque mélange en fonction du pourcentage, en volume, de dioxygène présent dans le mélange. Les températures de liquéfaction sont mesurées sous la pression atmosphérique normale.

pourcentage de *dioxygène* dans le mélange gazeux	0	10	30	50
température de liquéfaction (°C)	−195,8	−194,0	−190,6	−187,9

pourcentage de *dioxygène* dans le mélange gazeux	70	90	100
température de liquéfaction (°C)	−185,6	−183,7	−183,0

1° Indiquer les températures de liquéfaction du dioxygène pur et du diazote pur.

2° Construire la courbe représentant la température de liquéfaction en fonction du pourcentage de dioxygène présent dans le mélange.

3° Sous la pression atmosphérique, l'air commence à se liquéfier à la température de −192,0 °C. En déduire, à l'aide du graphique, la composition en volume de l'air en supposant qu'il ne contient que du dioxygène et du diazote.

4° En refroidissant l'air, à partir des températures usuelles (20 °C) par exemple, indiquer quel gaz, du dioxygène ou du diazote, va se liquéfier en premier. Justifier alors que l'air liquide que l'on obtient ainsi contienne 48 % de dioxygène et soit, de ce fait, un excellent comburant.

2 TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ÉLÉMENT CHIMIQUE

1 / Transformations chimiques
2 / Élément chimique. Corps purs simples et composés
3 / Atomes
4 / Ions
5 / Molécules et solides non moléculaires

Ce chapitre a pour but de dégager la notion d'élément chimique et de présenter les constituants de la matière. L'introduction des formules chimiques de corps purs usuels nous permettra ainsi d'aborder relativement tôt les équations chimiques et leur bilan quantitatif (chapitre 3). L'étude plus approfondie des atomes, ions, molécules et cristaux, ainsi que des modes de liaison chimique, sera faite dans les chapitres 4, 5 et 6.

1 / Transformations chimiques

1. Synthèse du sulfure de fer

• Propriétés du mélange fer-soufre

On peut mélanger la limaille de fer et la poudre de soufre en n'importe quelles proportions. Le mélange possède les propriétés de chacun de ses constituants. Nous pouvons séparer le fer du soufre par triage magnétique.

Procédons au test chimique suivant :

Versons une solution d'acide chlorhydrique sur le fer d'une part (fig. 1) et sur le soufre d'autre part. Le fer réagit à froid et donne un dégagement gazeux de dihydrogène, qui détonne en présence d'une flamme. Le soufre ne réagit pas avec la solution acide.

FIG. 1. *Action de l'acide chlorhydrique sur le fer.* ▼





FIG. 2. *Réaction du fer avec le soufre sur une brique.*

• Réaction chimique entre le fer et le soufre

Mélangeons 100 g de soufre et 175 g de fer (proportions justifiées plus loin) et disposons cette poudre grise sur une brique en un fin cordon (fig. 2). Le chauffage en un point du mélange amorce la réaction, qui se propage de proche en proche et transforme la poudre en un solide gris-noir. L'aimant ne permet plus de séparer le fer du soufre.

Les caractéristiques spécifiques du soufre et du fer ont disparu.

Introduisons un petit fragment du solide obtenu dans un tube à essais et reprenons le test avec la solution d'acide chlorhydrique. Un gaz incolore, nauséabond se dégage, qu'il est impossible de confondre avec le dihydrogène : c'est le sulfure d'hydrogène (fig. 3).

Le solide obtenu ne se comporte vis-à-vis de la solution d'acide chlorhydrique ni comme le fer, ni comme le soufre. Il s'agit d'un **nouveau corps pur,** composé de soufre et de fer, appelé le **sulfure de fer,** dont la température de fusion vaut 1 193 °C et la masse volumique vaut 4,8 $g \cdot cm^{-3}$. Ces caractéristiques ne sont ni celles du fer, ni celles du soufre.

Il y a eu **réaction chimique** entre le fer et le soufre, qui ne sont plus reconnaissables en tant que tels dans le produit formé.

La **synthèse** a combiné le fer et le soufre dans des **proportions bien définies, appelées proportions stœchiométriques.**

Remarque : Si on réalise la réaction chimique avec un mélange de soufre et de fer dans des proportions différentes, on obtient encore du sulfure de fer, mais il reste soit du soufre, soit du fer qui n'a pas réagi.

FIG. 3. *Action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer. Un papier imprégné de nitrate de plomb noircit au contact du sulfure d'hydrogène.*



2. Analyse de l'oxyde de mercure

• Corps pur utilisé

L'oxyde de mercure est formé de fins cristaux rouges. Chauffons dans un long tube à essais une très petite quantité d'oxyde de mercure (dimensions d'une tête d'épingle). La coloration rouge disparaît (fig. 4).

• Produits formés

Un anneau de fines gouttelettes de mercure se dépose en haut du tube. Introduisons à l'intérieur du tube à essais un tison ne présentant plus qu'un point rouge. Celui-ci se rallume : il y a dégagement de dioxygène.

La poudre rouge chauffée est un corps pur composé de mercure et d'oxygène, d'où son nom d'oxyde de mercure. Le chauffage a provoqué la réaction chimique de décomposition de l'oxyde de mercure.

3. Généralisation : réaction chimique

Il y a réaction chimique lorsqu'un ou plusieurs corps purs appelés *réactifs* se transforment pour donner un ou plusieurs corps purs différents, appelés *produits de la réaction.*

Lors d'une réaction chimique, les réactifs réagissent toujours dans les mêmes proportions et les produits formés apparaissent dans des proportions définies.

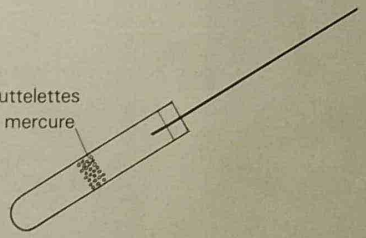




FIG. 4. *Analyse de l'oxyde de mercure. Des gouttelettes de mercure se déposent sur la paroi froide du tube.*

2 / Élément chimique. Corps purs simples et composés

1. L'élément soufre

• Nous venons de voir que

— le soufre, corps pur jaune, réagit à chaud avec le fer pour donner un nouveau corps pur : le sulfure de fer;

— le sulfure de fer réagit à froid avec une solution d'acide chlorhydrique. La réaction produit un gaz d'odeur désagréable : le sulfure d'hydrogène.

— Il est possible d'enflammer le sulfure d'hydrogène à la sortie du tube où il s'est formé. La figure 5 représente la combustion d'un flacon de sulfure d'hydrogène. On observe un dépôt de soufre. Cette série de réactions chimiques a comme point de départ et comme point d'arrivée le corps pur soufre. Dans les étapes intermédiaires, le corps pur soufre n'apparaît pas, mais l'élément soufre est présent tout au long de la série de réactions.

L'élément soufre est le seul constituant du corps pur soufre. Dans le sulfure d'hydrogène et le sulfure de fer, il est combiné à d'autres éléments chimiques.

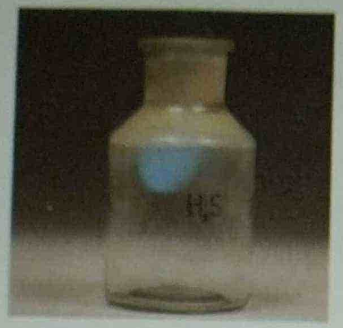
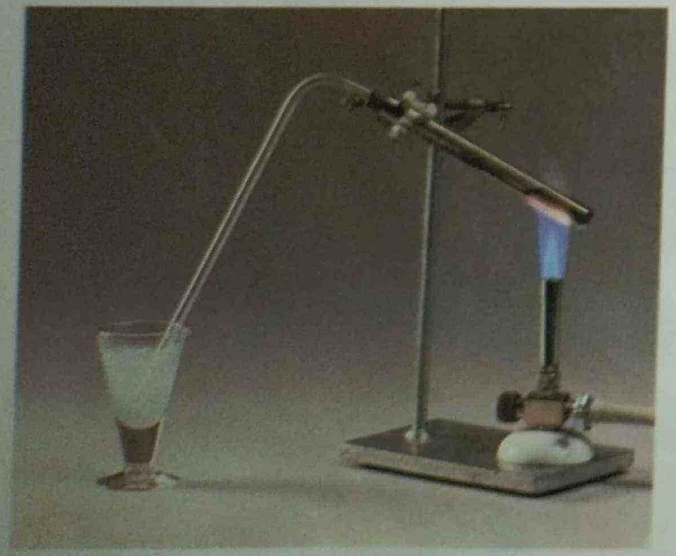


FIG. 5. *Combustion d'un flacon de sulfure d'hydrogène avec l'air : formation d'un dépôt de soufre.*



FIG. 6. *L'une des deux plaques de cuivre a été oxydée par l'air à la température de la flamme.*



◄FIG. 7 *a. Réduction de l'oxyde de cuivre par le carbone.*

FIG. 7 *b. Contenu du tube après réaction : la couleur rouge est celle du cuivre (une partie du mélange initial n'a pas réagi).* ▼



2. L'élément cuivre

Réalisons trois séries de réactions ayant comme point de départ et point d'arrivée le cuivre métallique.

a. 1re série

• Oxydation du cuivre métallique par le dioxygène de l'air

Chauffons une plaque de cuivre, bien décapée, dans la flamme d'un bec Bunsen (fig. 6). Le métal rouge se recouvre d'une pellicule noire, formée de grains d'oxyde de cuivre II.

• Réduction de l'oxyde de cuivre II par le carbone

Mélangeons de l'oxyde de cuivre II, noir, avec du charbon de bois pulvérulent (fig. 7 *a* et *b*). Le mélange fortement chauffé se transforme peu à peu. Un dépôt rouge d'aspect métallique apparaît sur les parois du tube : c'est le métal cuivre.

b. 2e série

• Attaque du cuivre par l'acide nitrique

Dans un tube à essais, introduisons un morceau de tournure de cuivre et versons sur le métal cuivre une solution d'acide nitrique (fig. 8). La solution devient bleue tandis que des vapeurs rousses se dégagent. Au bout de quelques minutes, le morceau de cuivre a disparu. La solution bleue obtenue est une solution de nitrate de cuivre II.

• Action de la solution de nitrate de cuivre sur le fer

Faisons deux parts *A* et *B* de la solution bleue précédente. Dans la part *A*, nous plongeons un clou en fer. Au bout de quelques minutes, le clou s'est recouvert d'une fine pellicule rouge de cuivre métallique et la coloration bleue de la solution est moins intense (fig. 9). Si nous remplaçons le clou par du fer en poudre, il est possible d'obtenir la décoloration complète de la solution.

c. 3e série

Versons dans la part *B* quelques gouttes d'une solution de soude (fig. 10). Un précipité bleu apparaît : c'est de l'hydroxyde de cuivre II, insoluble dans l'eau. Recueillons ce précipité par filtration, lavons-le et chauffons-le dans un creuset en pyrex. L'hydroxyde de cuivre II se transforme en une poudre noire d'oxyde de cuivre II (fig. 11).

d. Conclusion

Au cours des différentes réactions chimiques, l'élément cuivre se conserve.
Il est seul présent dans le métal cuivre. Dans la solution bleue de nitrate de cuivre II, dans l'oxyde de cuivre II noir, dans le précipité bleu d'hydroxyde de cuivre II, l'élément cuivre est combiné à d'autres éléments.

FIG. 8. *Attaque du cuivre par l'acide nitrique.*▼

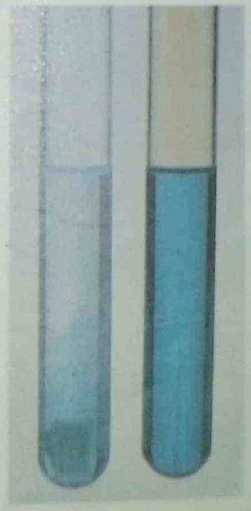




FIG. 9. *Action du fer sur la solution de nitrate de cuivre II.*

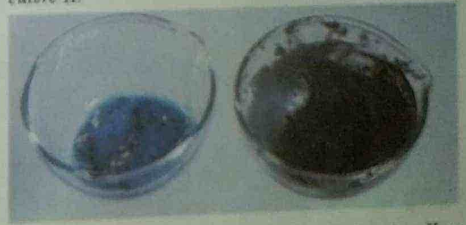


FIG. 11. *Transformation de l'hydroxyde de cuivre II en oxyde de Cu II par chauffage.*

FIG. 10. *Précipitation de l'hydroxyde de Cu II.*



3. Généralisation : conservation des éléments chimiques

a. Symboles des éléments chimiques

Il existe dans la nature 90 éléments chimiques distincts. Chacun est représenté par un symbole. En général, ce symbole est la première lettre du nom de l'élément, écrite en majuscule. Pour distinguer les éléments dont les noms commencent par la même lettre, on adjoint à la première lettre, écrite en majuscule, une deuxième lettre minuscule qui appartient au nom de l'élément. Tous les corps naturels ou fabriqués par synthèse sont constitués à partir de 90 éléments.

Exemples : carbone C, cuivre Cu, cobalt Co, chlore Cl, chrome Cr.
Attention! certains symboles d'éléments usuels dérivent de noms anciens ou de noms étrangers.

nom de l'élément	azote	sodium	potassium	mercure
symbole	N	Na	K	Hg
ancien nom	nitrogène	natrium	kalium	hydrargyre

nom de l'élément	or	étain	tungstène
symbole	Au	Sn	W
ancien nom	aurum	stannum	wolfram

b. Corps purs simples. Corps purs composés

• **Un corps pur simple est constitué d'un élément chimique unique.**

Exemples : le soufre, le fer, le carbone, le sodium, l'étain, l'or, le dihydrogène, le dioxygène, le diazote, le dichlore, le trioxygène (appelé ozone)...

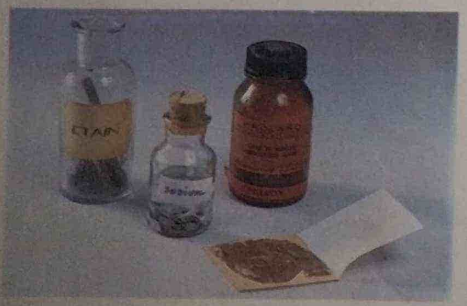


FIG. 12. *Quelques corps purs dont une feuille d'or.*

• **Un corps pur composé est constitué d'au moins deux éléments chimiques différents (fig. 12).**

Exemples :

Corps purs composés	éléments chimiques constitutifs
eau	H et O
monoxyde de carbone	C et O
dioxyde de carbone	C et O
sulfure d'hydrogène	S et H
chlorure de sodium	Na et Cl
nitrate de cuivre II	N, O et Cu
carbonate de calcium	C, O et Ca
sulfate de cuivre	S, O et Cu

Notons que le suffixe « ate » indique la présence de l'élément oxygène.

c. Conservation des éléments chimiques[1]

Dans toute réaction chimique, chacun des éléments chimiques présents dans les réactifs se retrouve dans les produits formés.

Par conséquent, la quantité d'un élément donné est constante sur terre. Les réactions chimiques naturelles ou réalisées par l'homme font passer les éléments d'un corps à un autre, mais n'en modifient pas la quantité. Certains éléments sont présents dans des régions très localisées sur terre (mines de métaux par exemple). Or l'homme a tendance à disperser ces éléments (déchets, rejets à la mer...), qui deviennent ainsi plus difficilement accessibles.

3 / Les atomes

Un corps pur simple est formé d'un élément chimique unique. Il est constitué de particules toutes identiques qui sont les atomes caractérisant cet élément chimique.

1. Un modèle d'atome

Actuellement, les propriétés chimiques des corps purs peuvent être interprétées à partir d'un modèle unique d'atome, élaboré au début du 20e siècle (Rutherford[1], Thomson[2], Perrin[3]). L'**atome** est un assemblage, électriquement **neutre,** formé d'un **noyau central positif,** où se trouve pratiquement concentrée toute la masse, et d'**électrons de charge négative** qui circulent autour du noyau.

(1) Cette loi est due à Lavoisier (1743-1794), chimiste français qui rationnalisa la nomenclature des éléments chimiques et des corps purs composés. Il créa en particulier les termes d'oxygène, hydrogène et azote.

• L'électron est caractérisé par sa masse m_e et par une charge élémentaire négative $q_e = -e$.

• Le noyau est formé de particules appelées **nucléons.** Ces particules sont soit des **protons,** possédant chacun une charge positive $q_p = +e$, soit des **neutrons** non chargés.
La masse m_p d'un proton est très voisine de la masse m_n d'un neutron.

$$m_p \approx m_n \approx 1\,840\, m_e.$$

e	$1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C
m_e	$9{,}1 \cdot 10^{-31}$ kg
m_p	$1{,}672\,65 \cdot 10^{-27}$ kg
m_n	$1{,}674\,96 \cdot 10^{-27}$ kg

Pour un atome :

— Le nombre Z des protons s'appelle **numéro atomique (ou nombre de charge).**

— Le nombre A des nucléons s'appelle **nombre de masse.**

— Le symbole d'un noyau d'atome est ${}^{A}_{Z}X$ où X est le symbole de l'élément chimique.

Si nous désignons par N le nombre de neutrons, $A = Z + N$.
L'atome, édifice neutre, comporte Z électrons, c'est-à-dire autant d'électrons que de protons.

Exemple : L'atome de sodium, dont le noyau est représenté par ${}^{23}_{11}Na$, est constitué :

d'un noyau qui comporte $\begin{cases} 11 \text{ protons} \\ \text{et} \\ 23 - 11 = 12 \text{ neutrons} \end{cases}$

et de 11 électrons qui circulent autour du noyau.

(1) Rutherford (1871-1937) : physicien anglais. Prix Nobel de Chimie en 1908.

(2) Thomson J.-J. (1856-1940) : physicien anglais. Prix Nobel de Physique en 1906.

(3) Perrin Jean (1870-1942) : physicien français. Prix Nobel de Physique en 1926.

2. Atomes et élément chimique Isotopes

• **Les atomes qui possèdent le même numéro atomique correspondent au même élément chimique.**

Quelques éléments importants :

Nom de l'élément	hydrogène	hélium	carbone	azote
Symbole	H	He	C	N
Numéro atomique	Z = 1	Z = 2	Z = 6	Z = 7

Nom de l'élément	oxygène	aluminium	chlore	uranium
Symbole	O	Al	Cl	U
Numéro atomique	Z = 8	Z = 13	Z = 17	Z = 92

• **Isotopes :** les atomes d'un même élément chimique ne sont pas nécessairement identiques. Les noyaux de ces atomes peuvent différer par leur nombre de neutrons.

Des atomes, de même numéro atomique et de nombres de masse différents, sont appelés isotopes du même élément.

En général, chaque isotope est désigné par le nom de l'élément chimique correspondant, suivi du nombre de masse.
Ainsi des atomes d'uranium de noyaux ${}^{235}_{92}U$ et ${}^{238}_{92}U$ sont appelés respectivement uranium 235 et uranium 238.
Le chlore ordinaire est un mélange de deux isotopes :

— le chlore 35 de noyau ${}^{35}_{17}Cl$ (75,4 %)

— le chlore 37, de noyau ${}^{37}_{17}Cl$ (24,6 %).

Il existe trois isotopes de l'élément hydrogène :

— l'hydrogène léger ou normal ${}^{1}_{1}H$, dont le noyau est un proton;

— l'hydrogène lourd ou deutérium ${}^{2}_{1}H$, dont le noyau contient un proton et un neutron;

— le tritium ${}^{3}_{1}H$, dont le noyau contient un proton et deux neutrons.

Dans le cours de seconde, l'isotopie n'intervient qu'au niveau des masses des atomes. Nous verrons dans le chapitre 4 que les isotopes d'un même élément ont les mêmes propriétés chimiques.

4 / Les ions

1. Les ions simples ou monoatomiques

Certains atomes peuvent perdre ou gagner des électrons. Ils deviennent alors des ions simples. Les ions portent donc des charges électriques positives ou négatives, multiples de la charge élémentaire.

a. Les ions simples positifs

Un ion simple positif provient d'un atome qui a perdu un ou plusieurs électrons.

• L'atome de sodium Na perd facilement un électron (fig. 13). L'ion sodium formé possède alors $Z = 11$ protons et $Z - 1 = 10$ électrons. Il porte une charge excédentaire positive de valeur $+e$. On le note Na^+.

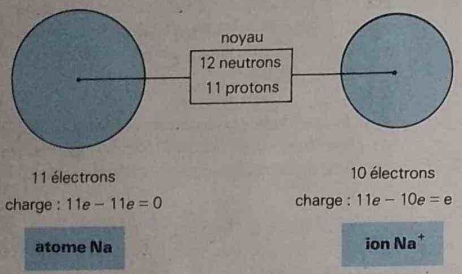


FIG. 13

• L'atome de magnésium Mg peut perdre 2 électrons. L'ion magnésium, qui possède $Z = 12$ protons et $Z - 2 = 10$ électrons, porte la charge $+2e$ et se note Mg^{2+}.

• L'atome d'aluminium peut perdre 3 électrons et devenir l'ion aluminium Al^{3+}.
Citons les ions métalliques : Ag^+ (ion argent), Zn^{2+} (ion zinc), Cu^{2+} (ion cuivre II), Fe^{2+} (ion fer II), Fe^{3+} (ion fer III)...

b. Les ions simples négatifs

Un ion simple négatif provient d'un atome qui a gagné un ou plusieurs électrons.

L'atome de chlore Cl gagne facilement un électron. L'ion chlorure possède $Z = 17$ protons et $Z + 1 = 18$ électrons. Il porte donc la charge $(-e)$ et se note Cl^-.

L'atome d'oxygène et celui de soufre, qui gagnent deux électrons chacun, donnent les ions oxygène O^{2-} et sulfure S^{2-}.

c. Ions et éléments chimiques

Un élément chimique est caractérisé par le nombre Z de protons du noyau et non pas par le nombre d'électrons du nuage électronique.
Un atome Na et un ion Na^+ appartiennent au même élément sodium.
Un atome Cl et un ion Cl^- appartiennent au même élément chlore.

2. Les ions polyatomiques

Un ion polyatomique provient d'une association de plusieurs atomes, qui a globalement gagné ou perdu des électrons.

a. Les ions polyatomiques positifs

L'ion hydronium H_3O^+ est formé d'un assemblage de trois atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, l'ensemble ayant perdu un électron. Citons aussi l'ion ammonium NH_4^+.

b. Les ions polyatomiques négatifs

Nous retiendrons l'ion sulfate SO_4^{2-}, l'ion nitrate NO_3^-, l'ion carbonate CO_3^{2-}, l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion hydroxyde OH^-.
La structure de ces ions ne sera pas étudiée dans ce cours.

5 / Molécules et solides non moléculaires

Les atomes isolés sont très rares dans la nature. Très souvent, ils s'associent pour former des molécules ou des ions qui eux-mêmes peuvent s'associer pour former des édifices cristallins, qui seront décrits ultérieurement (chapitre 6).

1. Les molécules

Une molécule est un édifice, formé d'un petit* nombre d'atomes et présentant une individualité chimique.

* Il existe des molécules formées de plusieurs dizaines de milliers d'atomes : les macromolécules. Nous n'en parlerons pas cette année.

Tous les gaz [illegible] constitués de molécules. En revanche, les solides sont rarement moléculaires.

La formule chimique d'une molécule indique la nature et le nombre des atomes associés.

• **Formules de quelques corps purs simples moléculaires**

Molécules monoatomiques : He, Ne, Ar, Kr, Xe (gaz rares de l'air). Leur nom est identique à celui de l'élément chimique correspondant : hélium, néon, argon, krypton, xénon.

Molécules diatomiques : H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2 (fig. 14).
Leur nom s'obtient en plaçant devant le nom de l'élément chimique le préfixe di- : dihydrogène, diazote, dioxygène.

Molécule triatomique : O_3 trioxygène ou ozone.

Remarque : Le soufre, corps pur moléculaire de structure complexe, sera noté S.



FIG. 14. *A 20 °C, le dichlore est gazeux, le dibrome liquide, le di-iode solide. On observe les vapeurs de ces deux derniers au-dessus du liquide ou du solide.*

• **Formules de quelques corps purs composés moléculaires**

HF fluorure d'hydrogène	**HCl** chlorure d'hydrogène	**HBr** bromure d'hydrogène	**HI** iodure d'hydrogène	**CO** monoxyde de carbone	**NO** monoxyde d'azote
H_2O eau	**H_2S** sulfure d'hydrogène	**CO_2** dioxyde de carbone	**NO_2** dioxyde d'azote	**SO_2** dioxyde de soufre	**PbO_2** dioxyde de plomb
NH_3 ammoniac	**PH_3** phosphure d'hydrogène		**$AlCl_3$** chlorure d'aluminium	**$FeCl_3$** chlorure de fer III	
HNO_3 acide nitrique	**H_2SO_4** acide sulfurique		**H_3PO_4** acide phosphorique	**H_3BO_3** acide borique	
CH_4 méthane	**C_2H_6** éthane		**C_3H_8** propane	**C_4H_{10}** butane	
C_2H_6O éthanol «alcool»	**C_3H_6O** propanone «acétone»		**$C_4H_{10}O$** diéthyl oxyde «éther»	**$C_{12}H_{22}O_{11}$** saccharose «sucre»	

2. Quelques corps purs simples solides

Certains corps purs simples résultent d'un assemblage de très nombreux atomes tous identiques. Les cristaux formés ont une **structure ordonnée.** Le nombre total des atomes qui les constituent dépend de la taille de l'échantillon. On attribue à de tels corps purs la formule la plus simple, c'est-à-dire celle d'un seul atome.

• Le carbone, sous l'une quelconque de ses variétés (diamant, graphite, charbon pulvérulent) est représenté par le symbole de l'élément C.

• Tous les métaux sont représentés uniquement par leur symbole chimique :

Na	Mg	Al	Cu	Fe
sodium	magnésium	aluminium	cuivre	fer

Enrichissement de l'uranium par diffusion gazeuse

L'uranium naturel renferme 0,71 % d'isotope $^{235}_{92}U$ et 99,29 % d'isotope $^{238}_{92}U$. Or l'uranium, utilisé dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée, doit renfermer 3,1 % d'isotope $^{235}_{92}U$. On l'appelle uranium enrichi.

L'un des procédés d'enrichissement de l'uranium consiste à faire diffuser le composé gazeux de formule UF_6, appelé hexafluorure d'uranium, à travers une succession de parois poreuses. Ces parois, ou « barrières », sont faites en oxyde d'aluminium fritté. Elles comportent un très grand nombre de pores, dont le diamètre moyen est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ m.

Les molécules UF_6 n'ont pas toutes la même masse, en raison de la présence des deux isotopes. Les plus légères traversent plus vite les « barrières ».

Ainsi la vitesse v de diffusion des molécules de masse m est

$v = \dfrac{k}{\sqrt{m}}$, (k est une constante qui dépend de la température).

1° L'indice 1 sera affecté aux molécules UF_6, renfermant l'isotope uranium 235 et l'indice 2 aux molécules UF_6, renfermant l'isotope uranium 238.

Exprimer le coefficient théorique de séparation des deux isotopes $\alpha = \dfrac{v_1}{v_2}$ en fonction de m_1 et m_2.

Calculer sa valeur, sachant que :

$m_1 = 5{,}80 \cdot 10^{-22}$ g; $m_2 = 5{,}85 \cdot 10^{-22}$ g.

Comparer cette valeur théorique à la valeur $\alpha = 1{,}002$, obtenue en pratique.



G. 15 a. Enrichissement de l'uranium par diffusion gazeuse : vue d'ensemble d'un diffuseur.

2° Le coefficient de séparation isotopique étant voisin de 1, le gaz doit traverser un grand nombre de barrières, si l'on veut obtenir de l'uranium enrichi à 3,1 %.
L'hexafluorure d'uranium naturel est envoyé à mi-hauteur d'une tour de diffusion, comportant n étages, formant une « cascade ». La partie essentielle de chaque étage est constituée par un diffuseur, séparé en deux, par une « barrière » (fig. 15).



Ce diffuseur envoie le gaz enrichi à l'étage supérieur et le gaz appauvri (en uranium 235) vers l'étage inférieur. La proportion en isotope 235 augmente donc avec le numéro de l'étage.

A la sortie de la tour, qui comporte n étages, la proportion en isotope 235 est

$x = 3{,}1$ % pour le gaz enrichi,

$x' = 0{,}3$ % pour le gaz appauvri.

On montre que, dans le cas d'une « cascade » idéale, x, x', α et n sont liés par la relation

$$\frac{x}{1-x} = \alpha^{n+1} \cdot \frac{x'}{1-x'}$$

Calculer α^{n+1} et trouver une valeur approchée du nombre d'étages n, en procédant par tâtonnement à l'aide d'une calculette (touche de fonction y^x). On utilisera la valeur $\alpha = 1{,}002$. La tour de diffusion de l'usine du Tricastin comporte 1 400 étages. La cascade idéale d'enrichissement y est-elle réalisée?

Réponses :

1° $\alpha = \sqrt{\dfrac{m_2}{m_1}} = 1{,}0043$.

2° $\alpha^{n+1} = 10{,}63$; $n \approx 1183$.

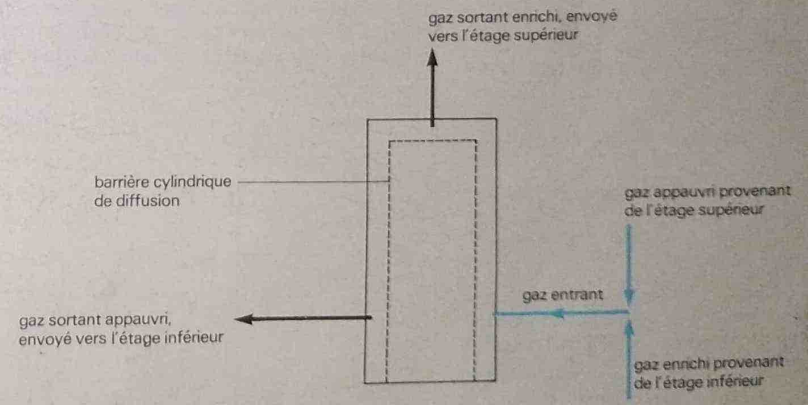


FIG. 15 b. *Deux schémas d'un étage d'enrichissement d'un diffuseur.*

Abondance relative des éléments

• Il existe 90 éléments naturels numérotés de 1 à 92 : les numéros 43 et 61 (technétium et prométhéum) sont des éléments instables comme ceux qui ont un numéro atomique supérieur à 92.

• Abondance relative dans l'écorce terrestre

Les trois quarts de la masse de l'écorce terrestre sont constitués par l'élément oxygène et par l'élément silicium. Plus précisément des études géochimiques ont montré que la masse de l'écorce terrestre (croûte rocheuse de 5 à 50 km de profondeur, océans, air) avait la composition suivante :

— Neuf éléments constituent 98 % de la masse, leur répartition est indiquée dans le tableau 1.

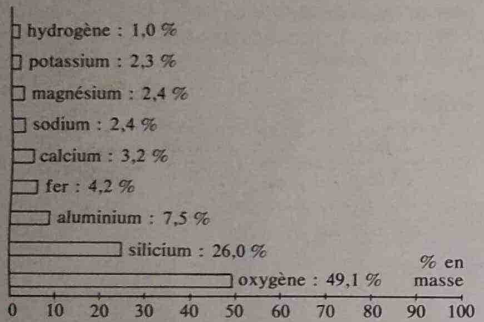


TABLEAU 1. *Abondance relative des éléments dans l'écorce terrestre (roches, océans, air).*

Remarquons que l'hydrogène ne représente que 1 % de la masse de l'écorce terrestre alors qu'il est l'un des éléments les plus abondants (présents en particulier dans l'eau) : ceci vient de la valeur extrêmement faible de la masse d'un atome d'hydrogène par rapport à celle des autres atomes.

— Six éléments constituent pratiquement 2 % de la masse. Classés par ordre d'abondance décroissante : Titane, Carbone, Chlore, Phosphore, Soufre, Manganèse.

— Les autres éléments n'existent qu'à l'état de traces. Toujours classés par ordre d'abondance décroissante : Fluor, Baryum, Azote, Strontium, Chrome, Zirconium, Vanadium, Nickel, Zinc, Bore, Cuivre...

• Abondance relative dans la Terre

L'abondance relative des éléments dans la Terre, prise dans sa totalité, est très différente de celle que nous venons d'indiquer pour l'écorce terrestre. Le fer est cette fois l'élément le plus abondant en masse ce qui vient du fait qu'il est le constituant essentiel du noyau de la Terre. Le tableau 2 donne l'abondance relative des éléments dans la Terre.

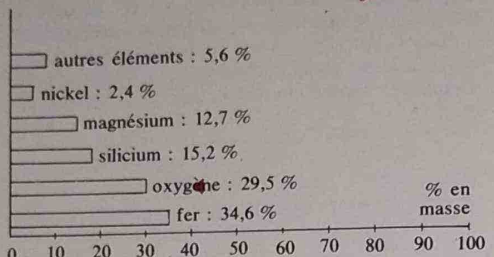


TABLEAU 2. *Abondance relative des éléments pour la Terre prise dans son ensemble.*

• Abondance relative dans la matière vivante

Les trois éléments les plus abondants **en masse** dans la matière vivante sont l'oxygène (62 %), le carbone (20 %), l'hydrogène (10 %). Ils constituent donc à eux seuls 92 % en masse de la matière vivante, dite encore matière organique (tableau 3).

Parmi les éléments connus, 27 seraient esssentiels à la vie. Certains, bien qu'en quantité infime dans les organismes vivants, sont absolument nécessaires au bon fonctionnement de ces organismes : ce sont les **oligo-éléments.** Le mot oligo vient du grec «oligoï» qui veut dire peu nombreux. Parmi les oligo-éléments on trouve : le cobalt, le cuivre, le lithium, le manganèse, le bore, le fluor, etc.

Élément	Symbole	Pourcentages (en masse)
Oxygène	O	62 %
Carbone	C	20 %
Hydrogène	H	10 %
Azote	N	3 %
Calcium	Ca	2,5 %
Phosphore	P	1,1 %
Chlore	Cl	0,2 %
Soufre	S	0,1 %
Potassium	K	0,1 %
Sodium	Na	0,1 %
Magnésium	Mg	0,07 %
Iode	I	0,01 %
Fer	Fe	0,01 %
Autres éléments		0,8 %

TABLEAU 3. *Abondance relative des éléments dans la matière vivante.*

EXERCICES CORRIGÉS

1

Peut-on obtenir du soufre par combustion dans l'air du propane, corps pur composé moléculaire de formule C_3H_8?

Une combustion dans l'air est une réaction chimique avec le dioxygène de l'air. Les réactifs sont donc C_3H_8 et O_2. Ils ne contiennent pas l'élément soufre *S*. Il est donc impossible d'obtenir du soufre lors de la réaction.

2

1° La grande majorité des molécules d'eau dans la nature sont formées de deux atomes d'hydrogène de noyau $^{1}_{1}H$ et d'un atome d'oxygène de noyau $^{16}_{8}O$.

***a*) Comparer les masses de l'atome d'hydrogène et de l'atome d'oxygène.**

***b*) En déduire les pourcentages, en masse, d'hydrogène et d'oxygène dans une telle molécule d'eau.**

2° Répondre aux mêmes questions pour une molécule d'eau dont les atomes d'hydrogène ont pour noyau $^{2}_{1}H$ (cette eau est appelée eau lourde).

1° *a*) Nous négligeons la masse des électrons qui est 1 840 fois plus petite que celle des protons du noyau. La masse m_H d'un atome d'hydrogène de noyau $^{1}_{1}H$ est pratiquement celle de son proton. La masse m_O d'un atome d'oxygène de noyau $^{16}_{8}O$ est pratiquement celle de ses 16 nucléons, c'est-à-dire celle de 16 protons puisque proton et neutron ont sensiblement la même masse.

$$m_H = m_p \quad \text{et} \quad m_O = 16m_p$$

donc $$\boldsymbol{m_O = 16m_H}.$$

b) La masse d'une molécule d'eau vaut donc

$$m_{H_2O} = 2m_H + m_O = 18m_H$$

donc $$\frac{2m_H}{m_{H_2O}} = \frac{2}{18} = 0{,}111 = \frac{11{,}1}{100}.$$

Le pourcentage d'hydrogène dans cette molécule d'eau est **11,1 %.** Celui d'oxygène est donc de **88,9 %.**

2° *a*) Par le même raisonnement

$$m_H = 2m_p \quad \text{et} \quad m_O = 16m_p$$

donc $$\boldsymbol{m_O = 8m_H}.$$

b) $m_{H_2O} = 2m_H + m_O = 10m_H$

donc $$\frac{2m_H}{m_{H_2O}} = \frac{2}{10} = 0{,}2.$$

Le pourcentage d'hydrogène vaut **20 %.** Celui d'oxygène vaut **80 %.**

3° **Remarque :** Les molécules d'eau de la première espèce étant en très grande majorité dans la nature, on peut dire que 100 g d'eau sont composés de 89 g d'oxygène et de 11 g d'hydrogène.

EXERCICES PROPOSÉS

1*
Les alchimistes cherchaient à transformer le mercure en or. Est-ce possible à l'aide de réactions chimiques?

2*
Peut-on obtenir du dichlore par décomposition de l'acide sulfurique?

3*
La quantité d'élément fer varie-t-elle sur terre? Pourquoi? L'élément fer est-il détruit par la rouille?

4*
D'où provient le carbone présent dans les tissus des plantes vertes? dans la chair des animaux?

5*
Dénombrer et nommer les éléments présents dans les corps purs suivants :
oxyde d'aluminium Al_2O_3; carbonate de calcium $CaCO_3$; dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

6*
La combustion de la plupart des composés organiques se fait avec dégagement de dioxyde de carbone.
Que peut-on en conclure?

7*
Comparer les masses d'un atome de noyau $^{12}_{6}C$ et d'un atome de magnésium de noyau $^{24}_{12}Mg$.

8*

Les corps purs suivants sont des corps purs composés : dioxyde de soufre, trioxyde de soufre, sulfate d'aluminium, nitrate de fer III, sulfure de cuivre II, permanganate de potassium, dichromate de potassium. Déduire de leurs noms les différents éléments chimiques qui les composent.

9**

L'atome de sodium a pour numéro atomique 11. Son nombre de masse est 23.

1° Quelle est la constitution de son noyau?

2° Combien l'atome comporte-t-il d'électrons?

3° Calculer la masse d'un atome de sodium. On admettra que la masse de l'atome est égale à la somme des masses des particules qui le constituent.

$$m_n \approx m_p \approx 1{,}67 \cdot 10^{-27} \text{ kg};$$
$$m_e \approx 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}.$$

10*

Le noyau d'un atome peut être caractérisé par le couple (Z, A). On considère les 3 noyaux caractérisés par (6; 12), (6; 14) et (7; 14).

1° Nommer les éléments chimiques corespondants et donner leurs symboles.

2° Donner la composition de chacun de ces noyaux.

3° S'agit-il d'isotopes du même élément? Justifier.

11**

1° Quelle est la constitution de l'atome d'aluminium dont le noyau est représenté par $^{27}_{13}Al$?

2° Calculer la masse d'un atome d'aluminium.

3° Combien y a-t-il d'atomes dans 1 kg de métal aluminium?

$$m_n \approx m_p = 1{,}67 \cdot 10^{-27} \text{ kg};$$
$$m_e \approx 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}.$$

12**

1° Exprimer, en fonction de A, Z et m_n, la masse m d'un atome et la masse m' de tous les électrons qu'il renferme.

On prendra $m_n \approx m_p$ et $m_e \approx \frac{1}{1\,836} m_n$.

2° En déduire l'expression du rapport $\frac{m'}{m}$ et le calculer dans le cas de l'hydrogène ^1_1H et de l'uranium $^{238}_{92}U$.

3° Peut-on affirmer que la masse d'un atome est pratiquement égale à celle de son noyau?

13*

Comparer les nombres d'électrons des atomes de sodium ($Z = 11$), magnésium ($Z = 12$), aluminium ($Z = 13$) d'une part et ceux des ions Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+} d'autre part. Que constatez-vous?

14*

1° Calculer le nombre des protons présents dans la molécule d'acide sulfurique H_2SO_4, l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- et l'ion sulfate SO_4^{2-}.

2° Même question pour les électrons. Que constatez-vous?

$H(Z = 1)$; $S(Z = 16)$; $O(Z = 8)$.

15*

L'ion phosphate est un ion polyatomique porteur de 3 charges négatives élémentaires. Il est constitué à partir d'un atome de phosphore et de 4 atomes d'oxygène. Donner la formule de cet ion.

16**

Une molécule de dioxyde de carbone est formée d'un atome de carbone de noyau $^{12}_6C$ et de deux atomes d'oxygène de noyau $^{16}_8O$.

1° Comparer les masses de l'atome de carbone et de l'atome d'oxygène.

2° En déduire les pourcentages, en masse, de carbone et d'oxygène dans une telle molécule de dioxyde de carbone.

3 LA MOLE ÉQUATION BILAN D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

1/L'unité de quantité de matière en chimie
2/Équation bilan d'une réaction chimique

1/L'unité de quantité de matière en chimie

1. La mole

a. De l'échelle atomique à l'échelle macroscopique[1]

• Tout échantillon d'un corps pur étudié ou transformé au laboratoire renferme un **nombre colossal** de particules constitutives : atomes, molécules ou ions.

Par exemple un échantillon de un **microgramme** (1 µg) **de silicium** (utilisé comme semi-conducteur) contient $2{,}14 \cdot 10^{16}$ atomes de silicium, c'est-à-dire **21,4 millions de milliards d'atomes.**

• **Au cours d'une réaction chimique, les réactifs se combinent dans des proportions définies.** Nous pouvons reprendre l'exemple de la réaction chimique, étudié au chapitre 2, entre le soufre et le fer. Pour qu'il ne reste ni soufre ni fer en fin de réaction, nous avions mélangé 100 g de poudre de soufre avec 175 g de fine limaille de fer. Nous aurions pu faire réagir de même 200 g de soufre avec 350 g de fer ou 5 g de soufre avec 8,75 g de fer...

Le sulfure de fer obtenu est un corps pur composé de formule FeS.

La réaction de synthèse du sulfure de fer consomme toujours les atomes de fer et les atomes de soufre en nombres égaux. Les proportions massiques indiquées précédemment pour le mélange stœchiométrique répondent à cette condition.

b. Définition de la mole

• **Définition pratique**

Le chimiste doit donc connaître le nombre d'atomes, molécules ou ions présents dans les échantillons qu'il traite. Ce nombre étant immensément grand, le dénombrement direct est impossible. Le regroupement par « lot » ou « paquet » de corpuscules s'impose; chaque lot contenant un très grand nombre d'unités.

Le « lot » du chimiste s'appelle la mole (symbole : mol).
Le nombre d'individus chimiques contenus dans une mole s'appelle le nombre (ou constante) d'Avogadro[2].
Ce nombre se note $\mathcal{N}$ et vaut, avec trois chiffres significatifs :

$$\mathcal{N} = 6{,}02 \cdot 10^{23}$$

soit $\mathcal{N}$ = 0,6 million de milliards de milliards de corpuscules par mole.
En chimie, la quantité de matière se mesure en moles; elle se note n (mol).

(1) Macroscopique : « qui se voit à l'œil nu ».

(2) Avogadro : physicien et chimiste italien (1776-1856) célèbre pour son hypothèse relative aux gaz (cf. p. 38).

On peut avoir à travailler sur **d'infimes fractions de mole**; elles correspondent encore à un **nombre très grand d'individus :**
un microgramme de silicium, qui contient $2{,}14 \cdot 10^{16}$ atomes correspond à

$$n_{Si} = 3{,}55 \cdot 10^{-8} \text{ mol},$$

soit 35,5 milliardièmes de mole.

• **Définition légale**

Proposée en 1969 par la Conférence générale des poids et mesures, la définition de la mole a fait l'objet d'un décret paru au journal officiel en décembre 1975 :

> **La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12,000 000 g de carbone 12.**

Dans cette définition, les «entités élémentaires» sont des corpuscules individualisés : des atomes, des molécules, des ions, des électrons...

Le choix de l'isotope 12 du carbone comme référence, permet de mesurer une quantité de matière avec une précision qui dépasse parfois le dix millionième[1].
Les mesures les plus récentes du nombre d'Avogadro donnent :

$$\mathcal{N} = 6{,}022\,098 \cdot 10^{23}.$$

2. Masses molaires

Les masses étant exprimées en grammes (g), la **masse molaire s'exprime en g·mol^{-1}; elle sera notée *M*.**

a. Masse molaire atomique

La masse molaire atomique d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément.

• **Cas d'une mole d'atomes identiques**

— Il s'agit alors d'une mole d'atomes dans laquelle on ne trouve qu'un seul isotope de l'élément chimique. Par exemple :

une mole d'atomes $^{1}_{1}H$
une mole d'atomes $^{35}_{17}Cl$
une mole d'atomes $^{37}_{17}Cl$
une mole d'atomes $^{235}_{92}U$.

— La masse d'une mole d'un isotope donné d'un élément chimique est très voisine d'un entier.

En effet, les nucléons — protons et neutrons — ont des masses pratiquement égales; les électrons d'un atome ont une masse négligeable devant celle du noyau. Le carbone ^{12}C est constitué d'atomes possédant 12 nucléons. La masse molaire atomique d'un isotope de nombre de masse *A* vaut donc, avec une excellente précision :

$$M = A \cdot \frac{12}{12}\ \text{g}$$

(*A* : nucléons ; 12 : nucléons)

La masse molaire atomique *M* d'un isotope s'exprime, en grammes, par le nombre entier *A*.

— Prenons l'exemple des isotopes de l'oxygène :

$M\,(^{16}_{8}O) = 15{,}994\,68 \text{ g·mol}^{-1} = 16 \text{ g·mol}^{-1}$

à 0,03 % près.

$M\,(^{17}_{8}O) = 16{,}998\,84 \text{ g·mol}^{-1} = 17 \text{ g·mol}^{-1}$

à 0,006 % près.

$M\,(^{18}_{8}O) = 17{,}997\,72 \text{ g·mol}^{-1} = 18 \text{ g·mol}^{-1}$

à 0,01 % près.

• **Cas d'une mole d'un mélange isotopique naturel**

— *Exemple du chlore*

Dans le chlore et ses composés, qu'ils existent à l'état naturel, ou qu'ils soient préparés par l'industrie chimique, on trouve simultanément les isotopes stables du chlore qui sont essentiellement $^{35}_{17}Cl$ et $^{37}_{17}Cl$.
Les proportions massiques dans lesquelles s'accompagnent ces isotopes sont pratiquement indépendantes des composés dans lesquels se trouve l'élément chlore :

$^{35}_{17}Cl$: 74 %
$^{37}_{17}Cl$: 26 %.

Une mole d'atomes de chlore correspond donc à $\mathcal{N}$ atomes de chlore qui ne sont plus tous identiques : les uns sont des atomes de chlore 35, les plus nombreux, les autres des atomes de chlore 37.

La masse molaire est la masse d'une mole d'atomes du mélange isotopique naturel. On obtient alors :

$$M\,(Cl) = 35{,}5 \text{ g·mol}^{-1}.$$

On adoptera l'écriture simplifiée :

$$\mathbf{Cl : 35{,}5 \text{ g·mol}^{-1}}.$$

Le calcul de cette masse molaire est effectué dans l'exercice corrigé numéro 1.

— *Exemple du carbone*

Les isotopes naturels du carbone essentiellement sont $^{12}_{6}C$ (98,9 %) et $^{13}_{6}C$ (1,1 %).
La masse molaire atomique du mélange isotopique vaut

$$M\,(C) = 12{,}0 \text{ g·mol}^{-1}$$

soit

$$\mathbf{C : 12{,}0 \text{ g·mol}^{-1}}.$$

(1) Avant le choix, récent du carbone 12 pour la définition légale de la mole, celle-ci était définie en référence à l'hydrogène d'abord, à l'oxygène ensuite. La composition isotopique du carbone à l'état naturel étant particulièrement stable, la référence au carbone 12 permet d'obtenir la précision la meilleure pour la valeur de $\mathcal{N}$.

— **En conclusion,**
les réactions chimiques faisant intervenir les corps tels qu'on les trouve à l'état naturel, les masses molaires atomiques que nous utiliserons sont les masses des moles formées du mélange des isotopes naturels dans les proportions caractéristiques de chaque élément chimique.

> **Le tableau de la dernière page du livre donne les valeurs de ces masses molaires pour les éléments chimiques classés par ordre alphabétique. Ces valeurs comportent trois ou quatre chiffres significatifs, ce qui correspond à une précision de 0,2 ‰ à 5 ‰ selon les cas.**

b. Masse molaire d'un corps pur

• Cette masse molaire est la masse d'une mole d'entités élémentaires de ce corps pur.

• **Cas des corps purs simples atomiques**

Les entités élémentaires sont des atomes.
Ce cas vient d'être traité : la masse molaire est alors la masse molaire atomique. Dans cette catégorie se trouvent les métaux et les gaz rares de l'air :

$M\,(Zn) = 65{,}4 \text{ g·mol}^{-1}$ Zn : 65,4 g·mol^{-1}
$M\,(Al) = 27{,}0 \text{ g·mol}^{-1}$ Al : 27,0 g·mol^{-1}
$M\,(Ne) = 20{,}2 \text{ g·mol}^{-1}$ Ne : 20,2 g·mol^{-1}.

• **Cas des corps purs moléculaires**

— Les entités élémentaires sont les molécules.

— *Exemple de l'eau :*

Une mole d'eau comprend $\mathcal{N}$ molécules d'eau de formule H_2O.
Une mole d'eau a même masse qu'un ensemble qui comporterait deux moles d'hydrogène et une mole d'oxygène, soit :

$$M\,(H_2O) = 2M\,(H) + 1M\,(O)$$
$$M\,(H_2O) = 2 \times 1 + 1 \times 16$$
$$M\,(H_2O) = 18 \text{ g·mol}^{-1} \text{ ou } \mathbf{H_2O : 18 \text{ g·mol}^{-1}}.$$

— *Exemple du dibrome :* $M\,(Br_2) = 2M\,(Br)$
$M\,(Br_2) = 2 \times 79{,}9$
Br_2 : 159,8 g·mol^{-1}

— *Exemple du saccharose :*
formule chimique $C_{12}H_{22}O_{11}$
$M\,(C_{12}H_{22}O_{11}) = 12M\,(C) + 22M\,(H) + 11M(O)$
$= 12 \times 12{,}0 + 22 \times 1{,}00 + 11 \times 16{,}0$
$M\,(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ g·mol}^{-1}$.

• Les figures 1 et 2 présentent une mole de différents corps purs.



une mole de plomb 207 g	une mole d'aluminium 27,0 g
une mole de soufre : 32,1 g	une mole de carbone : 12,0 g

FIG. 1



une mole de propanone (acétone) C_3H_6O 58 g	une mole d'eau H_2O 18 g	une mole de mercure Hg 200,6 g

FIG. 2

3. Cas particulier des gaz : le volume molaire

a. L'état gazeux

• Dans les conditions habituelles du laboratoire, ce sont les parois du récipient qui délimitent le volume occupé par le gaz.
Dans des conditions de température et de pression éloignées des conditions de liquéfaction d'un gaz, les molécules qui constituent ce gaz sont en moyenne à des distances extrêmement grandes les unes des autres par rapport aux dimensions propres des molécules.
Les molécules, en mouvement incessant (ce phénomène s'appelle l'agitation thermique), se heurtent entre elles et heurtent les parois du récipient. Ce sont ces chocs sur les parois qui sont à l'origine de la **pression du gaz.**

• Considérons une **masse** m d'un gaz occupant un volume constant V. Si l'on chauffe ce gaz, sa température augmente; les vitesses des molécules augmentent et les chocs sur les parois deviennent plus violents : la pression du gaz augmente.

A volume constant, la pression d'une masse donnée de gaz augmente si la température du gaz augmente.

• Considérons toujours une **masse** m de gaz; maintenons cette fois sa température constante. Si l'on diminue le volume dans lequel la masse m de gaz est enfermée, la pression du gaz augmente.

A température constante, la pression d'une masse donnée de gaz augmente si le volume du gaz diminue.

• En conclusion : Pour une masse donnée de gaz, les grandeurs volume, pression, température sont dépendantes les unes des autres.
Le volume occupé par une masse donnée de gaz dépend de la température et de la pression du gaz.

Toute mesure de volume d'un gaz doit être accompagnée des conditions de température et de pression dans lesquelles cette mesure a été réalisée.

b. Le volume molaire

• **Hypothèse d'Avogadro (1811)**

Des volumes égaux de gaz quelconques, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules.

Cette hypothèse permit à l'époque d'interpréter des résultats obtenus par Gay-Lussac[1] sur les rapports remarquables entre les volumes des gaz lors de leurs réactions les uns sur les autres.
Cette hypothèse s'accorde avec le fait que, pour tout corps pur ou tout mélange de corps purs à l'état gazeux, les dimensions propres des molécules sont tellement faibles devant les distances intermoléculaires que le volume du gaz est indépendant du volume propre de chaque molécule, c'est-à-dire de la nature chimique du gaz.

• **Volume molaire des gaz**

Une mole de molécules contient le même nombre $\mathcal{N}$ de molécules quelle que soit la nature chimique du gaz considéré.

L'hypothèse d'Avogadro permet de conclure qu'à l'état gazeux, chaque mole d'un gaz quelconque occupe le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression. Elle a pour conséquence directe la **loi d'Avogadro-Ampère.**

Dans des conditions données de température et de pression, le volume occupé par une mole de molécules à l'état gazeux est indépendant de la nature du gaz.

Des masses de 2 g de dihydrogène, de 32 g de dioxygène, de 16 g de méthane (CH_4), de 17 g d'ammoniac (NH_3)... occupent toutes le même volume, dans les mêmes conditions de température et de pression, éloignées de leurs conditions de liquéfaction.

Ce volume occupé par une mole d'un gaz quelconque s'appelle le **volume molaire** des gaz; **il s'exprime en litres par mole : $l \cdot mol^{-1}$.**
Le volume molaire dépend évidemment de la température et de la pression.

On appelle température « normale » la température

$$\theta_0 = 0\ °C$$

et pression « normale » la pression

$$P_0 = 1{,}013 \cdot 10^5\ Pa^{(2)}$$

soit $P_0 = 1\,013$ **hPa.**

Dans ces « conditions normales de température et de pression », le volume molaire des gaz vaut :

$$V_0 = 22{,}4\ l \cdot mol^{-1}.$$

(1) Gay-Lussac (1778-1850) : physicien et chimiste français.

(2) Pa : symbole de l'unité légale, le pascal, en hommage à Blaise Pascal, célèbre philosophe, mathématicien et physicien français (1623-1663).
La pression sur une surface vaut un pascal quand une force de un newton s'exerce uniformément sur une surface de 1 m^2 perpendiculairement à celle-ci.

Sous la pression normale, dont la pression atmosphérique est toujours très proche, le volume molaire vaut :

— à $\theta = 20\ °C$, $V\ (20\ °C) = 24{,}0\ l \cdot mol^{-1}$

— à $\theta = 25°\ C$ $V\ (25\ °C) = 24{,}5\ l \cdot mol^{-1}$.

Le ballon de 500 ml photographié figure 3 représente le volume de $\frac{0{,}5}{24} = 0{,}021$ mol ou 21 mmol (millimole) de n'importe quel gaz à 20 °C sous la pression P_0.

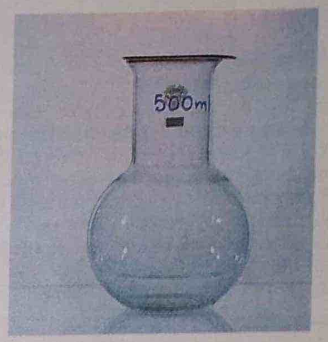


FIG. 3

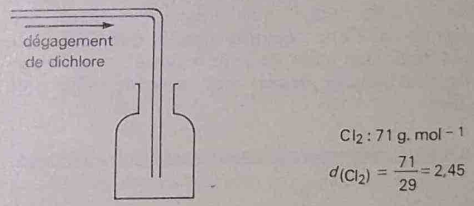


FIG. 4. *Disposition du flacon pour recueillir du dichlore sec par déplacement d'air.*

c. Densité d'un gaz par rapport à l'air

• La définition de la densité d'un gaz a été donnée au chapitre 1, p. 12. La densité d'un gaz est définie par rapport à l'air :

$$d = \frac{m}{m_a}$$

avec m : masse d'un volume V du gaz,
m_a : masse du même volume V d'air pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

Considérons le volume V_0 de gaz : volume molaire dans les conditions normales de température et de pression; la masse m du gaz est donc égale à la masse molaire M de ce gaz et $V_0 = 22{,}4$ l.

La masse volumique de l'air dans les mêmes conditions de température et de pression vaut $\mu_a = 1{,}293\ g \cdot l^{-1}$. La masse d'air qui occupe le volume V_0 vaut donc :

$$m_a = \mu_a V_0 = 1{,}293 \times 22{,}4$$
$$m_a = 28{,}96\ g \approx 29\ g$$

la masse d'une mole d'air (mélange d'oxygène et d'azote) vaut 29 g.

La densité gazeuse vaut donc, avec une précision suffisante :

$$d = \frac{M}{29}$$

Contrairement aux masses volumiques, **la densité d'un gaz est indépendante de la température et de la pression.**

• **Exemples de valeurs**

— Pour le dihydrogène : $d = \frac{2}{29} = 0{,}069$, le dihydrogène est « beaucoup plus léger que l'air ».

— Pour le dioxyde de carbone : $d = \frac{44}{29} = 1{,}5$, le dioxyde de carbone est « un peu plus lourd que l'air ».

• **Applications**

— Pour recueillir un gaz dans un flacon, **par déplacement d'air,** il faut connaître sa densité gazeuse pour disposer correctement le flacon par rapport au tube à dégagement. La figure 4 illustre le cas du dichlore. Au contraire, dans le cas d'un gaz de densité $d < 1$, l'extrémité du tube à dégagement doit être orienté vers le haut et le flacon, renversé, « coiffe » le tube à dégagement.

— La mesure de la densité d d'un corps pur à l'état gazeux permet de déterminer sa masse molaire :

$$M = 29 \cdot d$$

Cette méthode est couramment utilisée en chimie organique pour mesurer des masses molaires. Un exemple est traité en exercice corrigé.

2 / Équation bilan d'une réaction chimique

1. Caractéristiques d'une réaction chimique

Elles ont déjà été indiquées dans le chapitre 2 :

• Lors d'une réaction chimique, les corps purs initiaux, encore appelés **réactifs,** sont dans des conditions expérimentales telles qu'ils peuvent réagir les uns sur les autres pour donner de nouveaux corps purs appelés **produits de la réaction.**

• Lors de toute transformation chimique chacun des éléments chimiques présents dans les réactifs se retrouve dans les produits de la réaction.

• Nous traduirons la transformation chimique des réactifs par **« une équation » qui fait le bilan de la réaction :**

— dans le membre de gauche les réactifs (R);

— dans le membre de droite les produits formés (P);

— la transformation chimique elle-même est représentée par une flèche.

— Le signe + utilisé traduit le mélange des réactifs ou le mélange des produits formés.
Par exemple :

$$R_1 + R_2 \longrightarrow P_1 + P_2 + P_3.$$

Cette équation n'est qu'un bilan (avant-après la réaction chimique) et ne prétend en aucun cas représenter les mécanismes selon lesquels les structures des réactifs se modifient et se réarrangent lors de la réaction chimique.

• Établissement de l'équation bilan

Lorsque, les réactifs étant connus, les produits de la réaction sont tous identifiés, il est possible de commencer à écrire l'équation bilan.

Il faut alors immédiatement « équilibrer » cette équation en traduisant la **conservation du nombre total des atomes de chaque élément chimique.** Pour ce faire, il faut éventuellement utiliser des coefficients numériques écrits devant la formule du corps pur et sur la même ligne qu'elle. Ces coefficients indiquent dans quelles proportions réagissent les quantités de matière, exprimées en moles, des réactifs et dans quelles proportions, en moles, apparaissent les produits de la réaction. Ce sont les **proportions stœchiométriques.**

La conservation du nombre total des atomes de chaque élément chimique est équivalente à la conservation de la masse lors d'une réaction chimique.

• Loi de Lavoisier
La somme des masses des réactifs disparus est égale à la somme des masses des produits formés.

• Équation bilan
Une équation bilan correctement équilibrée permet de calculer les quantités de matière des réactifs à faire intervenir pour obtenir une quantité déterminée d'un des produits de réaction.

Plusieurs exemples vont illustrer ces généralités.

2. Exemples de réactions où les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques

a. Réaction entre le zinc et le soufre

• Conditions expérimentales

Mélangeons soigneusement 32,7 g de zinc en poudre et 16 g de soufre en poudre. Ce mélange disposé sur une brique est chauffé fortement en un point. La réaction, amorcée, se développe très vivement dans le mélange avec projection de nombreuses particules incandescentes (fig. 5). C'est un exemple de **réaction très exothermique,** mais qui ne se déclenche pas spontanément.
A la fin de la réaction, il reste une poudre gris-clair de sulfure de zinc de formule ZnS.

• Équation bilan de la réaction

$$\underset{1\ \text{mol}}{\text{Zn}} + \underset{1\ \text{mol}}{\text{S}} \longrightarrow \underset{1\ \text{mol}}{\text{ZnS}}$$

La formule du produit formé est telle qu'il suffit de l'écrire pour que l'équation bilan soit équilibrée. Cette équation signifie que, lors de la réaction, une mole de zinc réagit avec une mole de soufre pour donner une mole de sulfure de zinc.



FIG. 5



FIG. 6. *Aluminothermie.*



FIG. 7. *Soudure de rails.*

• Remarque importante : Sauf concours de circonstances, le nombre de moles des produits formés n'est pas égal à la somme des nombres de moles des réactifs; l'addition de ces nombres de moles n'a aucune signification.

• Calcul de la **quantité de sulfure de zinc** obtenu (en moles puis en grammes).
Quantité de zinc utilisée, exprimée en moles

(Zn : 65,4 g·mol^{-1})

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})}\ (m(\text{Zn}) \text{ en g};\ M(\text{Zn}) \text{ en g·mol}^{-1}) \qquad n(\text{Zn}) = \frac{32,7}{65,4} = 0,5 \text{ mol.}$$

Quantité de soufre utilisée, exprimée en mole

(S : 32 g·mol^{-1})

$$n(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})}\ (m(\text{S}) \text{ en g};\ M(\text{S}) \text{ en g·mol}^{-1}) \qquad n(\text{S}) = \frac{16}{32} = 0,5 \text{ mol.}$$

Le mélange réalisé est dans les proportions stœchiométriques (même nombre de moles de zinc et de soufre)

$$\underset{\substack{1\ \text{mol}\\0,5\ \text{mol}}}{\text{Zn}} + \underset{\substack{1\ \text{mol}\\0,5\ \text{mol}}}{\text{S}} \longrightarrow \underset{\substack{1\ \text{mol}\\0,5\ \text{mol}}}{\text{ZnS}}.$$

Il s'est formé **0,5 mol de sulfure de zinc** de masse molaire : $M\ (\text{ZnS}) = 65,4 + 32 = 97,4\ \text{g·mol}^{-1}$, soit une masse

$$m\ (\text{ZnS}) = 0,5 \cdot 97,4 = 48,7\ \text{g.}$$

Les deux réactifs Zn et S ont totalement disparu.

b. Aluminothermie

L'aluminothermie est la réaction entre l'aluminium (Al : 27,0 g·mol^{-1}) et un oxyde métallique. Nous avons réalisé l'expérience avec l'oxyde de fer III de formule Fe_2O_3 :
(Fe_2O_3 : 159,6 g·mol^{-1}).

• Conditions expérimentales
Nous mélangeons soigneusement 239 g d'oxyde de fer III avec 81 g d'aluminium en poudre dans un creuset de terre réfractaire. Un ruban de magnésium, piqué dans le mélange est enflammé pour amorcer la réaction. La réaction est alors très vive, elle s'accompagne d'une incandescence. C'est une réaction **fortement exothermique** (fig. 6). Du fer liquide coule au fond du creuset. Il se forme en même temps de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (ou alumine).

Cette réaction est utilisée pour fabriquer sur place du fer liquide que l'on coule entre deux extrémités de rails pour les souder (fig. 7).

• Équation bilan de la réaction

$$a\text{Al} + b\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow c\text{Fe} + d\text{Al}_2\text{O}_3.$$

Pour que cette équation soit équilibrée il suffit de prendre comme coefficients : 2 pour l'aluminium et 2 pour le fer :

$$\underset{2\ \text{mol}}{2\text{Al}} + \underset{1\ \text{mol}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \longrightarrow \underset{2\ \text{mol}}{2\text{Fe}} + \underset{1\ \text{mol}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

• **Calcul des quantités de fer et d'alumine obtenues**

Les masses d'aluminium et d'oxyde de fer III initiales correspondent à :

$$n\,(\mathrm{Al}) = \frac{81}{27} = 3 \text{ mol} \quad \left(81 \text{ g},\ 27 \text{ g·mol}^{-1}\right)$$

$$n\,(\mathrm{Fe_2O_3}) = \frac{239}{159{,}6} = 1{,}5 \text{ mol} \quad \left(239 \text{ g},\ 159{,}6 \text{ g·mol}^{-1}\right)$$

les quantités de réactifs sont dans les proportions stœchiométriques.

La quantité de fer formée est telle que

$$n\,(\mathrm{Fe}) = n\,(\mathrm{Al}), \quad \text{soit} \quad \mathbf{n\,(Fe) = 3 \text{ mol}}$$

ce qui correspond à une masse

$$m\,(\mathrm{Fe}) = 55{,}8 \times 3 \quad \mathbf{m\,(Fe) = 167{,}5 \text{ g}}$$

La quantité d'oxyde d'aluminium formée est telle que

$$n\,(\mathrm{Al_2O_3}) = n\,(\mathrm{Fe_2O_3}),$$

soit $\mathbf{n\,(Al_2O_3) = 1{,}5 \text{ mol}}$

Ce qui correspond à une masse

$$m\,(\mathrm{Al_2O_3}) = 102 \times 1{,}5 \quad \mathbf{m\,(Al_2O_3) = 153 \text{ g}}.$$

Les deux réactifs Al et Fe_2O_3 ont totalement disparu.

c. *Synthèse de l'eau*

La synthèse de l'eau se fait à partir d'un mélange de dihydrogène et de dioxygène gazeux.

• **Conditions expérimentales**

Nous avons rempli une éprouvette à gaz avec du dioxygène $\left(\frac{1}{3}\right.$ de son volume$\left.\right)$ et du dihydrogène $\left(\frac{2}{3}\right.$ de son volume$\left.\right)$.

La réaction entre les deux gaz n'est pas spontanée.

Mais si nous retournons l'éprouvette sur un petit morceau de mousse de platine monté sur un support, la mousse de platine devient incandescente (fig. 8) : ceci est le signe qu'une réaction très exothermique se produit dans l'éprouvette au contact du platine. La chaleur produite porte le platine à l'incandescence. Si on ne relève pas l'éprouvette au-dessus de la mousse de platine pour ralentir la réaction, celle-ci devient **très rapidement explosive** et il est alors recommandé d'entourer l'éprouvette d'un chiffon.

Le platine, qui accélère très fortement la réaction entre le dihydrogène et le dioxygène, est un **catalyseur** pour la réaction entre ces deux gaz.

En fin de réaction, le platine se retrouve inaltéré. Il n'interviendra donc pas dans le bilan de la réaction; ceci est spécifique d'un catalyseur.

• **Équation bilan de la réaction**

Le catalyseur (Pt) n'intervient pas dans le bilan de la réaction. On a donc comme équation bilan de la réaction chimique :

$$a\mathrm{H_2} + b\mathrm{O_2} \longrightarrow c\mathrm{H_2O}.$$

Pour que cette équation soit équilibrée, on peut prendre comme coefficient 1 pour le dihydrogène et 0,5 ou $\frac{1}{2}$ pour le dioxygène :

$$\underset{\substack{1 \text{ mol} \\ V}}{\mathrm{H_2}} + \underset{\substack{0{,}5 \text{ mol} \\ \frac{V}{2}}}{\frac{1}{2}\,\mathrm{O_2}} \longrightarrow \underset{1 \text{ mol}}{\mathrm{H_2O}}$$

• **Calcul de la quantité d'eau produite**

Le mélange des deux gaz a été réalisé dans des conditions telles que :

$$v\,(\mathrm{H_2}) = 2v\,(\mathrm{O_2}).$$

Ces proportions sont les proportions stœchiométriques de la réaction. En fin de réaction, il ne reste ni dioxygène ni dihydrogène.

L'éprouvette utilisée ayant un volume de 90 ml :

$$v\,(\mathrm{H_2}) = \frac{2}{3} \times 90 = 60 \text{ ml} = 0{,}06 \text{ l},$$

$$v\,(\mathrm{O_2}) = \frac{1}{3} \times 90 = 30 \text{ ml} = 0{,}03 \text{ l}.$$

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire des gaz vaut $V = 24 \text{ l·mol}^{-1}$.

On a donc

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{0{,}06}{24} \quad \left(0{,}06 \text{ l},\ 24 \text{ l·mol}^{-1}\right) \Longrightarrow n(\mathrm{H_2}) = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

et $$n\,(\mathrm{O_2}) = \frac{n\,(\mathrm{H_2})}{2} = 1{,}25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Il s'est donc formé $n\,(\mathrm{H_2O}) = n\,(\mathrm{H_2})$

soit $\mathbf{n\,(H_2O) = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2{,}5 \text{ mmol}}$.

La masse de l'eau formée vaut

$$m(\mathrm{H_2O}) = \underset{\left(\mathrm{H_2O} : 18 \text{ g·mol}^{-1}\right)}{18} \times 2{,}5 \cdot 10^{-3}$$

$$\left(18 \text{ g·mol}^{-1},\ 2{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\right)$$

soit $\mathbf{m(H_2O) = 45 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 45 \text{ mg}}$

NGOKA DEVINGT NAEMTO

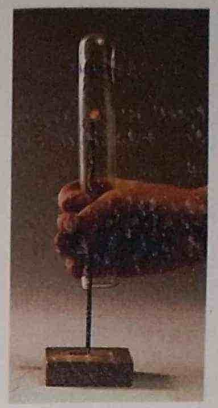


FIG. 8



FIG. 9

3. Exemples de réactions où l'un des réactifs est en excès

a. *Réaction entre le sulfure d'hydrogène* (H_2S : 34 g·mol^{-1}) *et le dioxyde de soufre* (SO_2 : 64 g·mol^{-1})

• **Conditions expérimentales**

Dans les conditions ordinaires de température et de pression, les deux réactifs sont gazeux. Pour que la réaction chimique ait lieu, il faut que les gaz, légèrement humides, se mélangent; pour cela il suffit de retourner le flacon du gaz le plus dense sur le flacon du gaz le moins dense. Les densités des gaz sont respectivement :

$$d\,(\mathrm{H_2S}) = \frac{34}{29} = 1{,}17 \quad d\,(\mathrm{SO_2}) = \frac{64}{29} = 2{,}21.$$

Ces valeurs justifient la disposition des flacons sur la figure 9.

• **Observations**

Il se forme du soufre sur les parois des flacons; il se forme également de l'eau.

• **Équation bilan de la réaction**

qui traduit seulement la nature des réactifs et celle des produits formés

$$a\mathrm{H_2S} + b\mathrm{SO_2} \longrightarrow c\mathrm{S} + d\mathrm{H_2O}.$$

• Exprimons la conservation de la quantité de matière, exprimée en moles, de chaque élément chimique.

Commençons par l'oxygène en prenant 2 moles d'eau; ceci fait qu'il y a alors 4 moles d'hydrogène dans les produits formés; il faut donc prendre 2 moles de sulfure d'hydrogène et par conséquent il se forme 3 moles de soufre.

L'équation bilan s'écrit donc :

$$\underset{\substack{2 \text{ mol} \\ 2V}}{2\mathrm{H_2S}} + \underset{\substack{1 \text{ mol} \\ V}}{\mathrm{SO_2}} \longrightarrow \underset{3 \text{ mol}}{3\mathrm{S}} + \underset{2 \text{ mol}}{2\mathrm{H_2O}}$$

• **Calcul des quantités de réactifs restants**

Nous avons fait réagir l'un sur l'autre deux volumes égaux des deux gaz SO_2 et H_2S, à 20 °C sous la pression P_0 ($V = 24 \text{ l·mol}^{-1}$)

$$v\,(\mathrm{SO_2}) = v\,(\mathrm{H_2S}) = 500 \text{ ml} = 0{,}5 \text{ l}$$

ce qui correspond à

$$n\,(\mathrm{SO_2}) = n\,(\mathrm{H_2S}) = \frac{0{,}5}{24} = 0{,}021 \text{ mol}.$$

Or la réaction se fait en consommant deux fois plus de sulfure d'hydrogène, **en moles,** que de dioxyde de soufre.

Dans le mélange réactionnel que nous avons réalisé, **le dioxyde de soufre est en excès.**

Le sulfure d'hydrogène a totalement réagi; il reste donc une quantité de SO_2 égale à

$$\mathbf{n'\,(SO_2) = \frac{0{,}021}{2} = 1{,}05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

Soit une masse

$$m'\,(\mathrm{SO_2}) = 64 \times 1{,}05 \cdot 10^{-2}$$

$$m'\,(\mathrm{SO_2}) = 0{,}672 \text{ g}.$$

• **Calcul des quantités de produits formés**

Réécrivons l'équation chimique :

$$\underset{\substack{2 \text{ mol} \\ \frac{0{,}5}{24} \text{ mol}}}{2\mathrm{H_2S}} + \underset{\substack{1 \text{ mol} \\ \frac{0{,}25}{24} \text{ mol}}}{\mathrm{SO_2}} \longrightarrow \underset{3 \text{ mol}}{3\mathrm{S}} + \underset{2 \text{ mol}}{2\mathrm{H_2O}}$$

L'équation bilan nous indique que :

$$\underset{\text{obtenues}}{n(\mathrm{S})} = 3\underset{\text{ayant réagi}}{n(\mathrm{SO_2})} \quad \text{et} \quad \underset{\text{obtenues}}{n(\mathrm{H_2O})} = \underset{\text{ayant réagi}}{n(\mathrm{H_2S})}$$

$$n(\mathrm{S}) = 3 \times \frac{0{,}25}{24} \text{ mol} \qquad n(\mathrm{H_2O}) = \frac{0{,}5}{24} \text{ mol}$$

$$\mathbf{n(S) = 0{,}031 \text{ mol}} \qquad \mathbf{n(H_2O) = 0{,}021 \text{ mol}}$$

or

$$M(\mathrm{S}) = 32 \text{ g·mol}^{-1} \text{ et } M(\mathrm{H_2O}) = 18 \text{ g·mol}^{-1}$$

d'où

$$m(\mathrm{S}) = \underset{\text{g·mol}^{-1}}{32} \times \underset{\text{mol}}{0{,}031} \qquad m(\mathrm{H_2O}) = \underset{\text{g·mol}^{-1}}{18} \times \underset{\text{mol}}{0{,}021}$$

ou $$m(\mathrm{S}) = 32 \times \frac{3 \times 0{,}25}{24} \text{ et } m(\mathrm{H_2O}) = 18 \times \frac{0{,}5}{24}$$

$$\mathbf{m(S) = 1{,}0 \text{ g}} \quad \text{et} \quad \mathbf{m(H_2O) = 0{,}375 \text{ g}}$$

• **En conclusion, en faisant réagir 500 ml de sulfure d'hydrogène et 500 ml de dioxyde de soufre, on obtient 1,0 g de soufre et 0,375 g d'eau; il reste 0,672 g de dioxyde de soufre en excès.**

b. Réaction de combustion du fer dans le dioxygène

• **Conditions expérimentales**

Le fer ne réagit pas spontanément avec le dioxygène (ou l'air) sec à froid.
La réaction doit être amorcée en portant à incandescence dans l'air l'extrémité d'un morceau de paille de fer très fine. On introduit alors le fer dans le flacon de dioxygène. L'incandescence se poursuit beaucoup plus vivement (fig. 10). La réaction est **très exothermique.** Des globules d'oxyde de fer, de formule Fe_3O_4, sont projetés, incandescents, dans le flacon (il est prudent de laisser un peu d'eau froide ou de mettre un peu de sable dans le flacon pour refroidir les particules d'oxyde de fer avant qu'elles ne touchent le fond).

• **Équation bilan de la réaction**

$$a\,Fe + b\,O_2 \longrightarrow c\,Fe_3O_4.$$

L'équilibre de cette équation se fait très facilement en prenant par exemple comme coefficients : 3 pour le fer et 2 pour le dioxygène.

$$\underset{3\text{ mol}}{3\,Fe} + \underset{2\text{ mol}}{2\,O_2} \longrightarrow \underset{1\text{ mol}}{Fe_3O_4}$$

• **Calcul des quantités de réactifs restants** éventuellement.
Nous disposons d'une masse de fer :

$$m\,(Fe) \approx 3{,}0\text{ g}.$$

La masse molaire atomique du fer sera prise égale à 56 $g \cdot mol^{-1}$ compte tenu de la faible précision sur m (Fe).
La quantité de fer utilisée vaut donc

$$n\,(Fe) = \frac{3}{56}, \quad n\,(Fe) = 0{,}054\text{ mol}$$

Le flacon contient $v = 500$ ml de dioxygène ($V = 24$ l $\cdot mol^{-1}$ dans les conditions de l'expérience), soit

$$n\,(O_2) = \frac{0{,}5}{24} = 0{,}021\text{ mol}$$

L'équation bilan montre que pour faire brûler complètement 0,054 mol de fer il faudrait :

$$n(O_2) = \frac{2}{3} \times 0{,}054, \text{ soit } n(O_2) = 0{,}036\text{ mol}$$

Or, on ne dispose dans le flacon que de 0,021 mol de dioxygène.
Dans les conditions de la réaction, **le fer est en excès.** Au mieux, tout le dioxygène va réagir en consommant

$$n(Fe) = \frac{3}{2} \times n(O_2),$$

soit

$$n(Fe) = \frac{3}{2} \times 0{,}021\text{ mol}$$

$$n(Fe) = 0{,}0315\text{ mol}.$$

La quantité de fer en excès vaut donc :

$$0{,}054 - 0{,}0315, \quad \text{soit } \mathbf{0{,}0225\text{ mol}}$$

La masse du fer n'ayant pas réagi vaut

$$m = 0{,}0225 \times 56, \quad \text{soit } m = 1{,}3\text{ g}$$



FIG. 10

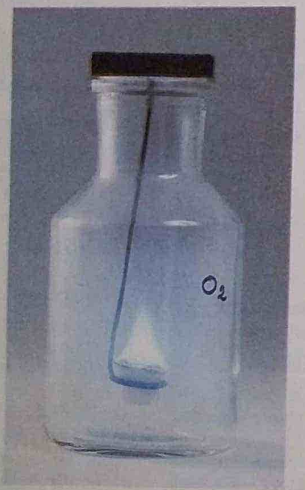


FIG. 11



FIG. 12

• **Calcul de la quantité d'oxyde de fer formé**

C'est la quantité de dioxygène utilisée qui impose la quantité d'oxyde de fer produit puisque le fer est en excès au départ.
La quantité de dioxygène qui a réagi vaut

$$n(O_2) = 0{,}021\text{ mol}.$$

Réécrivons l'équation bilan de la réaction :

$$\underset{\substack{3\text{ mol}\\ 0{,}021\text{ mol}}}{3\,Fe} + \underset{\substack{2\text{ mol}\\ 0{,}021\text{ mol}}}{2\,O_2} \longrightarrow \underset{\substack{1\text{ mol}\\ \frac{0{,}021}{2}\text{ mol}}}{Fe_3O_4}$$

La quantité d'oxyde de fer formé vaut

$$\mathbf{n(Fe_3O_4) = 0{,}0105\text{ mol}.}$$

La masse de l'oxyde de fer formé vaut, avec

$$M(Fe_3O_4) = 3 \times 56 + 4 \times 16 = 232\text{ g} \cdot mol^{-1}$$

$$m(Fe_3O_4) = \underset{g \cdot mol^{-1}}{232} \times \underset{mol}{0{,}0105}$$

$$\mathbf{m(Fe_3O_4) = 2{,}4\text{ g}.}$$

• En conclusion, en faisant brûler 3 g de fer dans un flacon de 500 ml de dioxygène, on obtient 2,4 g d'oxyde de fer; il reste 1,3 g de fer; il ne reste plus de dioxygène.

c. Autres réactions de combustion

Les figures 11 et 12 montrent la combustion dans des flacons contenant 500 ml de dioxygène de $m(S) \approx 1$ g de soufre d'une part et de $m(C) \approx 3$ g de carbone d'autre part. Il s'agit, comme dans le cas de la combustion du fer dans le dioxygène, de réactions qui sont **exothermiques** mais qui doivent être amorcées par chauffage dans l'air.

Les produits de la réaction sont respectivement le dioxyde de soufre, essentiellement (il se forme une faible quantité de trioxyde de soufre que l'on négligera) et le dioxyde de carbone.

Le raisonnement utilisé dans l'exemple du fer vous permet de constater que le soufre et le carbone sont chacun en excès.

L'utilisation de l'équation bilan permet de calculer la quantité et la masse des produits formés, la quantité et la masse des réactifs en excès.

4. Réactions de décomposition thermique

• Certains corps peuvent être modifiés chimiquement par élévation de température, sans qu'un autre réactif réagisse avec eux. Il s'agit des réactions de décomposition thermique. L'équation bilan ne comporte donc, dans le membre de gauche qu'un seul réactif : celui qui se décompose.

• Exemple de la décomposition thermique du carbonate de calcium (ou « calcaire ») : $CaCO_3$. Aux environs de $\theta \approx 900$ °C, la décomposition du carbonate de calcium donne de l'oxyde de calcium CaO et du dioxyde de carbone CO_2 :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2.$$

Cette décomposition nécessite un apport de chaleur : on dit qu'elle est **endothermique.** Elle intervient avant que le carbonate de calcium ait pu fondre.
Ce phénomène est très fréquent en chimie organique et en biochimie.

5. Notion de rendement

• Les réactions chimiques ne se produisent pas toujours dans les conditions idéales que nous avons utilisées pour raisonner précédemment. Pour des raisons diverses, liées aux conditions expérimentales, en particulier à l'état physique des réactifs et à la qualité du mélange qui en est fait, il arrive souvent que les quantités des produits obtenus en fin de réaction soit inférieures aux quantités théoriques déduites de l'équation bilan.

Il peut arriver aussi qu'une réaction parasite, possible dans les mêmes conditions expérimentales, vienne consommer un des réactifs et diminuer ainsi la quantité des produits souhaités.

Le rendement est égal au rapport entre la quantité réellement obtenue d'un produit et la quantité théorique attendue. Le rendement qui s'exprime en pourcentage est évidemment *inférieur* ou égal à 100 %.

• **Exemple**

Lors de la réaction entre le soufre et le zinc étudiée précédemment la température atteinte provoque la formation de zinc à l'état gazeux qui réagit avec le dioxygène de l'air pour former de l'oxyde de zinc de formule ZnO :

$$Zn + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow ZnO.$$

Supposons que 10 % du zinc contenu dans le mélange participe à cette réaction, la quantité de zinc qui intervient dans la synthèse du sulfure de zinc vaut alors :

$$n'(Zn) = \frac{90}{100} \times 0{,}5 = 0{,}45\text{ mol}.$$

Il ne peut donc se former que 0,45 mol de sulfure de zinc au lieu des 0,5 mol escomptées. Le rendement de la réaction de synthèse du sulfure de zinc à partir du mélange stœchiométrique de soufre et de zinc vaut alors :

$$\mathbf{\text{rendement} = \frac{0{,}45}{0{,}5} = 0{,}9 \quad \text{soit } 90\ \%.}$$

6. Conclusion

• Pour illustrer l'écriture des équations bilan des réactions chimiques et leur usage pour prévoir les quantités de réactifs à faire réagir et les quantités de produits formés, nous avons choisi des exemples de réactions facilement réalisables en travaux pratiques (sauf la réaction de synthèse de l'eau).
Ce sont essentiellement des **réactions exothermiques qui ne se produisent pas spontanément;** il faut les amorcer.

• Dans le chapitre 2, nous avons étudié des réactions **chimiques exothermiques spontanées;** c'est le cas, par exemple, de l'action de l'acide chlorhydrique sur le fer ou le sulfure de fer, de l'action de l'acide nitrique sur du cuivre ou de l'action du fer sur une solution de sulfate de cuivre II.

• Certaines réactions chimiques sont **endothermiques :** c'est le cas de la décomposition thermique du carbonate de calcium.

• Toutes les réactions précédentes sont des réactions **totales :** si les réactifs utilisés sont dans les proportions stœchiométriques et que les conditions expérimentales permettent d'atteindre un rendement sensiblement égal à 1, tous les réactifs disparaissent.

Ce n'est pas le cas de toutes les réactions; **certaines réactions sont limitées :** une réaction est aussi possible entre les produits formés et on aboutit à un **état d'équilibre** où sont simultanément présents les réactifs et les produits de la réaction.

De tels exemples ne sont pas étudiés dans le cours de 2°.

EXERCICES CORRIGÉS

1

Calculer la masse molaire atomique du mélange isotopique naturel de l'élément chlore connaissant la composition centésimale massique de ce mélange :

$^{35}_{17}Cl$: 74 %; $^{37}_{17}Cl$: 26 %.

Nous allons calculer, en moles les quantités n_1 de ^{35}Cl et n_2 de ^{37}Cl, contenues dans $m = 100$ g de mélange isotopique

$M(^{35}Cl) = 35\ g \cdot mol^{-1}$ $\qquad$ $M(^{37}Cl) = 37\ g \cdot mol^{-1}$

$$n_1 = \frac{74}{35} \qquad n_2 = \frac{26}{37}$$

$n_1 = 2{,}114$ mol $\qquad$ $n_2 = 0{,}703$ mol.

Dans 100 g de mélange isotopique, se trouvent $(n_1 + n_2)$ moles d'atomes de chlore. La masse molaire atomique du mélange isotopique vaut donc :

$$M(Cl) = \frac{m}{(n_1 + n_2)}$$

soit
$$M(Cl) = \frac{100}{2{,}114 + 0{,}703}$$

$M(Cl) = 35{,}5\ g \cdot mol^{-1}$, soit **Cl : 35,5 g·mol^{-1}**

2

Calculer la masse d'une mole d'air, prise dans les conditions normales de température et de pression, connaissant la composition centésimale massique approchée de l'air : O_2 : 23,5 % N_2 : 76,5 %.

La composition centésimale **massique** signifie que dans 100 g d'air on trouve 23,5 g de dioxygène et 76,5 g de diazote. (Dans ce calcul nous négligeons la part qui revient aux gaz rares de l'air.)
Pour calculer la masse molaire de l'air, nous devons chercher combien de moles de molécules n_1 de dioxygène et n_2 de diazote se trouvent dans 100 g d'air.

$M(O_2) = 32\ g \cdot mol^{-1}$ $\qquad$ $M(N_2) = 28\ g \cdot mol^{-1}$

$$n_1 = \frac{23{,}5}{32} \qquad n_2 = \frac{76{,}5}{28}$$

$n_1 = 0{,}734$ mol $\qquad$ $n_2 = 2{,}73$ mol

Dans $m = 100$ g d'air se trouvent $(n_1 + n_2)$ moles de molécules.

La masse d'une mole de molécules vaut donc :

$$M(air) = \frac{m}{(n_1 + n_2)} = \frac{100}{0{,}734 + 2{,}732}$$

$M(air) = 28{,}9\ g \cdot mol^{-1}$, soit $M(air) = 29\ g \cdot mol^{-1}$.

Valeur trouvée dans le cours page 39 à partir de la masse volumique de l'air.

3

L'analyse d'une substance chimique *A* conduit aux résultats suivants :

— composition centésimale massique :

carbone : 40,2 %; hydrogène : 6,70 %; oxygène : 53,1 %;

— masse molaire : $M(A) = 180\ g \cdot mol^{-1}$.

Déterminer la formule chimique de *A*.

Dans 100 g de *A*, on a

40,2 g de carbone
6,7 g d'hydrogène
53,1 g d'oxygène.

Dans la masse molaire $M(A) = 180$ g, on a donc :

$$m(C) = \frac{40{,}2}{100} \times 180, \quad \text{soit} \quad m(C) = 72{,}4\ g$$

$$m(H) = \frac{6{,}7}{100} \times 180, \quad \text{soit} \quad m(H) = 12{,}1\ g$$

$$m(O) = \frac{53{,}1}{100} \times 180, \quad \text{soit} \quad m(O) = 95{,}6\ g$$

Calculons, en moles, la quantité de chaque élément chimique présent dans une mole de *A* :

$$n(C) = \frac{m(C)}{M(C)}, \qquad n(C) = \frac{72{,}4}{12} = 6{,}03$$

$$n(H) = \frac{m(H)}{M(H)}, \qquad n(H) = \frac{12{,}1}{1} = 12{,}1$$

$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)}, \qquad n(O) = \frac{95{,}6}{16} = 5{,}97$$

Les nombres n étant des entiers; nous avons :

$$n(C) = 6; \quad n(H) = 12; \quad N(O) = 6$$

et la formule chimique de *A* est $C_6H_{12}O_6$.

EXERCICES PROPOSÉS

Pour tous les exercices qui suivent, consultez en dernières pages du livre le tableau de classification périodique ou la liste alphabétique des éléments pour connaître les masses molaires atomiques dont vous avez besoin.

Dans tous les exercices où interviennent des gaz, leurs volumes sont mesurés dans les conditions (20 °C, P_o) où le volume molaire des gaz vaut 24 l·mol^{-1}.

1*

Vous êtes capable de dénombrer 10 grains de riz par seconde. Combien d'années vous faudrait-il pour dénombrer une mole de grains de riz ?

2*

Un compteur électronique peut décompter 10^5 particules par seconde. Combien de temps un tel compteur mettrait-il à décompter une mole de particules?

3*

Exprimer, en moles d'individus, la population mondiale actuelle qui est de 4 milliards de personnes environ.

4**

1° La production mondiale de blé a été de 308 millions de tonnes(1) en 1966. On dénombre environ 500 grains de blé dans 20 g de blé ; exprimer, en moles de grains, la quantité de blé produite en 1966.

2° En supposant cette production constante, calculer à combien d'années de production correspondrait une mole de grains de blé.

5*

Calculer la masse molaire des corps purs suivants :

chlorure d'aluminium	: $AlCl_3$
pentachlorure de phosphore	: PCl_5
ammoniac	: NH_3
méthane	: CH_4
propane	: C_3H_8
butane	: C_4H_{10}
éthanol (« alcool »)	: C_2H_6O
diéthyloxyde (« éther »)	: $C_4H_{10}O$
acétate d'éthyle (sert de solvant)	: $C_4H_8O_2$
sulfate d'aluminium	: $Al_2(SO_4)_3$
sulfate de sodium	: Na_2SO_4
dioxyde d'azote	: NO_2.

(1) La tonne est une unité pratique de masse qui vaut 1 000 kg.

6*

Calculer, en moles, la quantité de matière contenue dans :
5 g d'or,
1 g de platine,
1 mg de carbone,
1 tonne de soufre (1 tonne = 10^3 kg),
0,3 µg de germanium (semi-conducteur),
1 kg de cuivre.

7*

Calculer, en moles, la quantité d'or contenue dans une « once » d'or de masse $m = 28{,}35$ g.

8*

Le « carat » est une unité de masse utilisée pour les pierres précieuses : 1 carat = 2 dg.

1° L'un des plus gros diamants du monde, le régent, est un diamant de 140,5 carats.
Calculer sa masse en grammes.
Calculer, en moles, la quantité de carbone qu'il contient.

2° Les rubis et les saphirs sont essentiellement constitués d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 coloré par des impuretés.
Quelle serait la masse en grammes, et en carats, d'un rubis ou d'un saphir qui contiendrait la même quantité de matière que le régent?

9*

Calculer, en moles, la quantité d'eau contenue dans 1 litre d'eau pure à l'état liquide.

10*

La masse d'un iceberg vaut 50 millions de tonnes. Calculer, en moles, la quantité d'eau contenue dans cet iceberg. En déduire le nombre de molécules d'eau qui constituent cet iceberg.

11**

Il existe trois oxydes de fer :

$$FeO, \quad Fe_2O_3, \quad Fe_3O_4.$$

Calculer, pour chaque oxyde la composition massique centésimale en fer. Quel est l'oxyde le « plus riche » en fer.

12**

Même exercice que le 11 avec les oxydes de plomb :

$$PbO, \quad PbO_2, \quad Pb_3O_4.$$

Lequel de ces trois oxydes a la plus forte teneur en plomb?

13**

Les minerais de fer les plus courants sont :
l'hématite de formule Fe_2O_3,

31*

L'éthanol est un corps pur moléculaire de formule C_2H_6O. Il brûle dans l'air en donnant de l'eau et du dioxyde de carbone.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Quel volume d'air faut-il pour brûler 100 g d'éthanol?

3° Quel volume de dioxyde de carbone et quelle masse d'eau se forme-t-il alors?

32*

Le dioxyde de soufre SO_2 peut être préparé par réaction entre le sulfure de fer FeS_2 (pyrite) et le dioxygène. Il se forme en même temps de l'oxyde de fer Fe_2O_3.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Quel volume de dioxyde de soufre peut on espérer obtenir à partir d'une tonne de pyrite. Calculer alors la masse et le volume de dioxygène nécessaire.

3° Le rendement de la réaction vaut, en réalité, 80 %. Calculer le volume de dioxyde de soufre effectivement obtenu à partir d'une tonne de pyrite.

33**

On mélange $m_1 = 20$ g d'aluminium et $m_2 = 20$ g de soufre en poudres et on enflamme le mélange. Il se forme du sulfure d'aluminium de formule Al_2S_3.

1° La réaction cesse par manque de l'un des réactifs. Lequel? Calculer la masse du réactif qui reste et la masse de sulfure d'aluminium formé.

2° Pendant la réaction, 8 % de la masse de soufre contenue dans le mélange brûle dans l'air en donnant du dioxyde de soufre au lieu de réagir avec l'aluminium. Calculer la masse de sulfure d'aluminium effectivement produite.

34*

L'aluminothermie, décrite dans le cours avec l'oxyde de fer III, peut être réalisée avec de l'oxyde de chrome III (Cr_2O_3) pour préparer du chrome.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Quelles masses d'aluminium et d'oxyde de chrome doit on faire réagir pour préparer 100 kg de chrome?

35**

La réaction chimique étudiée est la même que dans l'exercice 34.

1° Quelle masse de chrome peut-on obtenir à partir d'un mélange formé de 1 kg d'aluminium et de 2 kg d'oxyde de chrome III si le rendement de la réaction vaut 1?

2° Même question si le rendement de la réaction vaut 0,73.

36*

L'aluminium réagit avec l'oxyde de manganèse MnO_2 pour donner du manganèse et de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Quelle est la masse d'aluminium nécessaire pour préparer une masse $m = 1$ kg de manganèse?

37**

L'essence de térébenthine est un liquide moléculaire de formule $C_{10}H_{16}$. Il réagit spontanément avec le dichlore pour donner du carbone et du chlorure d'hydrogène HCl.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Quel est le volume de dichlore nécessaire pour faire disparaitre complètement 5 g d'essence de térébenthine?
Quelle masse de carbone se forme-t-il alors?

38*

Si on place de la tournure de cuivre dans des vapeurs de soufre, le cuivre devient incandescent : il se forme du sulfure de cuivre I, Cu_2S, solide noir.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Quelle masse de sulfure de cuivre I peut-on obtenir à partir d'une masse $m = 1$ g de cuivre métallique?

39**

Un ruban de magnésium préalablement enflammé dans l'air continue à brûler dans le dioxyde de soufre SO_2. Il se forme une poudre blanche, l'oxyde de magnésium MgO et une poudre jaune, le soufre.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° On introduit $m_1 = 2$ g de magnésium commençant à brûler dans un flacon de dioxyde de soufre de volume $v = 1$ l. Quelles masses de soufre et d'oxyde de magnésium obtient-on?

3° Calculer la masse restante du réactif mis en excès.

40**

Au laboratoire on prépare du dichlore en faisant réagir de l'acide chlorhydrique HCl avec du dioxyde de manganèse; il se forme, en même temps que le dichlore, du chlorure de manganèse $MnCl_2$ et de l'eau.

a) Écrire l'équation bilan de la réaction.

b) On a besoin de préparer pour une séance de travaux pratiques 24 flacons de chlore de 100 ml chacun. Calculer la masse minimum de dioxyde de manganèse nécessaire.

41*

L'aluminium réagit vivement avec la vapeur d'eau. Il se forme de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et un dégagement de dihydrogène.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Quel est le volume d'hydrogène formé (mesuré à 20 °C sous la pression P_0) lorsqu'une masse de 9 g d'aluminium a totalement réagi?

3° Calculer la masse d'oxyde d'aluminium obtenue.

42**

La soude NaOH est souvent préparée par réaction entre le carbonate de sodium Na_2CO_3 et l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$. En même temps que la soude, il se forme du carbonate de calcium $CaCO_3$.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Quelle masse de soude peut-on théoriquement obtenir à partir d'une tonne de carbonate de sodium?

43**

Dans un tube à essais, on introduit un mélange d'oxyde de cuivre II (CuO) et de carbone en poudre. En chauffant ce tube, on constate qu'il se dégage un gaz qui trouble l'eau de chaux et que du cuivre apparaît dans le tube.

1° Sachant que l'on avait introduit 1,00 g d'oxyde de cuivre II et 0,50 g de carbone, et sachant que, lorsqu'on arrête l'expérience, 56 cm^3 de gaz se sont dégagés, indiquer le nom et la masse des substances contenues dans le tube à essais à la fin de l'expérience.

2° Écrire l'équation bilan de la réaction du gaz formé avec l'eau de chaux $Ca(OH)_2$. Le précipité qui apparaît est du carbonate de calcium. Calculer la masse du précipité obtenu.

44***

On dispose d'un mélange d'oxyde de fer II (FeO) et d'oxyde de fer III (Fe_2O_3) de masse totale $m = 89,7$ g. On fait réagir ce mélange à haute température avec du dihydrogène. Il se forme alors du fer et de l'eau.

1° Écrire les équations bilan des deux réactions.

2° On obtient 29,2 g d'eau et les deux oxydes ont disparu. Déterminer la composition initiale du mélange c'est-à-dire les masses des deux oxydes de fer.

45***

Le chlorure de fer III réagit avec le sulfure d'hydrogène H_2S pour donner du chlorure de fer II, du soufre et du chlorure d'hydrogène

$$FeCl_3 + aH_2S \longrightarrow bFeCl_2 + cS + dHCl.$$

1° A quelles équations satisfont les coefficients *a*, *b*, *c* et *d*? Déterminer leurs valeurs. Écrire l'équation de la réaction.

2° Utiliser cette méthode pour essayer d'équilibrer la décomposition de la trinitroglycérine $C_3H_5N_3O_9$

$$C_3H_5N_3O_9 \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O\uparrow + N_2\uparrow.$$

En conclure que la réaction précédente est impossible. Quel autre corps, à votre avis, peut se former simultanément?

46***

Dans un haut fourneau, on introduit de l'oxyde de fer III (Fe_2O_3) comme minerai de fer.

• La première réaction qui se produit avec ce minerai est sa transformation en un autre oxyde de fer Fe_3O_4 par le monoxyde de carbone présent dans le haut fourneau; le monoxyde de carbone se transforme, lui, en dioxyde de carbone.

• Ensuite, si la température n'est pas trop élevée, cet oxyde Fe_3O_4 réagit lui-même avec le monoxyde de carbone pour donner du fer et du dioxyde de carbone.

a) Écrire, en supposant que ce sont les seules, les deux réactions chimiques qui se produisent dans le haut fourneau.

b) Quelle masse de fer produit-on au maximum par tonne d'oxyde Fe_2O_3 introduite dans le haut fourneau?

c) Calculer le volume de monoxyde de carbone (ramené aux conditions 20 °C, P_0) nécessaire à la transformation d'une tonne de Fe_2O_3 en fer.

47***

La préparation industrielle du zinc par des procédés thermiques se fait en deux étapes :

• Grillage du sulfure de zinc ZnS contenu dans le minerai par le dioxygène; il se forme de l'oxyde de zinc ZnO et du dioxyde de soufre.

• Réduction de l'oxyde de zinc formé par le carbone qui se transforme en monoxyde de carbone. On obtient alors le métal zinc.

1° Écrire les équations bilan des deux réactions chimiques qui se succèdent dans la préparation du zinc à partir de son minerai.

2° Calculer la masse de zinc que l'on peut théoriquement produire à partir d'une tonne de sulfure de zinc.

3° En réalité, le rendement de chaque opération successive ne dépasse jamais 80 %. Quelle masse de zinc fabrique-t-on réellement par tonne de minerai?

4° Calculer le volume de dioxygène et la masse de carbone nécessaires au traitement d'une tonne de sulfure de zinc.

48**

Par chauffage à haute température le carbonate de calcium $CaCO_3$ se décompose en oxyde de calcium CaO (chaux vive) et en dioxyde de carbone.

1° Écrire l'équation de cette décomposition.

2° Quelle masse minimale d'un minerai calcaire contenant 95 % de carbonate de calcium faut-il chauffer pour obtenir 1 tonne d'oxyde de calcium?

3° Quel volume de dioxyde de carbone obtient-on en même temps?

49*

La décomposition thermique du sulfate de fer II, $FeSO_4$, donne du dioxyde de soufre, du trioxyde de soufre et de l'oxyde de fer III, Fe_2O_3.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° On décompose 15 g de sulfate de fer II; calculer : le volume de dioxyde de soufre, la masse de trioxyde de soufre et la masse d'oxyde de fer III formés.

50*

Lorsqu'on chauffe du chlorate de potassium $KClO_3$ en présence de dioxyde de manganèse MnO_2, le chlorate de potassium se décompose en dioxygène et chlorure de potassium.

1° Quel est le rôle de MnO_2?

2° Quelle masse de chlorate de potassium faut-il décomposer pour obtenir 1 litre de dioxygène?

51**

La décomposition de l'éthanol, C_2H_6O en présence d'un catalyseur de déshydratation permet de préparer de l'éthène C_2H_4 au laboratoire. L'équation bilan de la réaction s'écrit :

$$C_2H_6O \longrightarrow C_2H_4 + H_2O.$$

1° Calculer la masse d'éthanol nécessaire à la préparation de 20 éprouvettes d'éthène de 30 ml chacune.

2° L'éthanol, liquide dans les conditions du laboratoire, a une masse volumique de 0,8 $g \cdot cm^{-3}$.
Calculer le volume d'éthanol à prévoir pour la préparation indiquée.

4 STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

1 / Structure lacunaire de l'atome
2 / Environnement électronique du noyau
3 / Classification périodique des éléments
4 / Propriétés chimiques de quelques familles

1 / Structure lacunaire de l'atome

1. Historique des « modèles » de l'atome

Les constituants fondamentaux de l'atome ont été « rappelés » au chapitre 2 pour permettre d'étayer la notion d'élément chimique et d'aborder le système des notations chimiques et des équations « bilan ». Mais il est actuellement possible de relier les propriétés chimiques des éléments à la structure de leurs atomes et les chapitres 4, 5 et 6 sont consacrés à une description qualitative du comportement de quelques éléments au niveau atomique.

Historiquement, la connaissance de l'atome et l'étude de sa structure débutèrent à la fin du 19e siècle et différents modèles de l'atome ont été successivement élaborés par plusieurs savants (Thomson, J. Perrin, Rutherford, Bohr[1]). Chaque modèle, un peu plus perfectionné que le précédent, permettait de rendre compte des connaissances nouvelles acquises sur l'atome.

Les dimensions extrêmement petites de l'atome interdisent d'utiliser les lois de la mécanique classique pour étudier le comportement d'un tel système et **toute représentation concrète de l'atome est inadaptée.**

(1) Niels Bohr (1885) physicien danois

L'étude de la structure de l'atome et des molécules constitue un domaine de la physique appelée la mécanique quantique ou mécanique ondulatoire fondée par L. de Broglie en 1924.

2. L'atome : le noyau et les électrons

L'**atome est un édifice électriquement neutre.** Il fut initialement considéré comme insécable (atome signifie insécable en grec). Mais des expériences réalisées à la fin du 19e siècle mirent en évidence que les atomes pouvaient émettre des particules négatives toutes identiques entre elles qui furent appelées **électrons.** (Effet thermoélectrique, rayons cathodiques...). Il fallut ensuite préciser la structure interne de l'atome. Rutherford réalisa, en 1911, une expérience célèbre, décrite en document, qui le conduisit à proposer le modèle suivant pour l'atome : d'une part un noyau, chargé positivement, de masse élevée, d'autre part, des électrons chargés négativement, de masse très faible, circulant à grande distance et à grande vitesse, autour du noyau. Ce modèle fut appelé « **modèle planétaire de l'atome** ».

Les électrons assurent la neutralité électrique de l'atome. Ils constituent ce qu'on peut appeler « **le nuage électronique de l'atome** ».

Plus tard, d'autres expériences montrèrent que le noyau est complexe et contient deux sortes de corpuscules : les **protons** (chargés positivement) et les **neutrons** (non chargés).

Ces particules ont des masses très voisines beaucoup plus grandes que celle de l'électron.

$$m_p \approx m_n \approx 1\,840\ m_e.$$

Un atome dont le noyau contient Z protons possède un nuage électronique de Z électrons.
Toute la masse de l'atome est pratiquement concentrée dans son noyau, Z est le numéro atomique de l'atome.

Nous préciserons la signification de ce nom au paragraphe 3.

3. Dimensions de l'atome et du noyau

On peut obtenir expérimentalement des ordres de grandeur de quelques dimensions.

a. Le « rayon » de l'atome

Par désir de simplification on propose un modèle sphérique pour l'atome et l'on appelle « rayon » de l'atome, le rayon de la sphère centrée sur le noyau à l'intérieur de laquelle on est pratiquement certain de trouver tous les électrons (par exemple avec une probabilité de 95 %).
L'ordre de grandeur de ce rayon est

$$10^{-10}\ \text{m} = 0{,}1\ \text{nm}$$

pour tous les atomes.
Ceci permet de concevoir qu'un atome isolé est indiscernable même avec les microscopes les plus puissants.

b. Le « rayon » du noyau

L'expérience de Rutherford permit d'atteindre le rayon du noyau considéré comme une sphère. Cette fois, ce rayon est de l'ordre de grandeur de $10^{-15}\ \text{m} = 10^{-6}\ \text{nm}$.
L'électron a un rayon très inférieur à celui du noyau.
Le volume propre du noyau et des électrons est donc totalement négligeable devant le volume de l'atome. Les électrons sont très éloignés les uns des autres ce qui permet de dire qu'il y a essentiellement du vide dans un atome : **un atome a une structure lacunaire.**

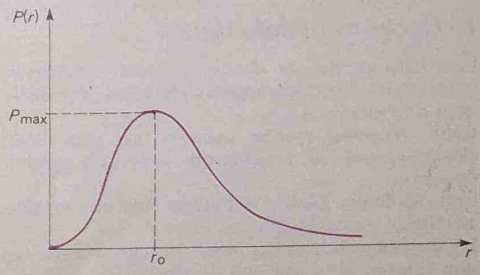


FIG. 1

Si on veut imaginer l'importance de ce vide, on peut se représenter le noyau par une bille de rayon $r = 1$ cm. L'atome sera alors représenté par une sphère de rayon $R = 10^5\ \text{cm} = 1\ \text{km}$... Les Z électrons représentés par Z billes se trouvent à l'intérieur de cette énorme sphère!

2 / Environnement électronique du noyau

1. Les niveaux d'énergie

a. L'atome d'hydrogène

• L'atome d'hydrogène est le plus simple des atomes puisque son noyau est constitué d'un proton unique (pour l'isotope le plus courant) et que son « nuage électronique » ne comporte qu'un seul électron.

• Dans une conception, actuellement abandonnée, mais qui a permis d'expliquer un grand nombre de phénomènes (en particulier les spectres lumineux émis par l'atome d'hydrogène), Bohr envisageait un modèle de l'atome dans lequel l'électron décrivait une « orbite » autour du noyau.

On a maintenant totalement renoncé à la notion de trajectoire d'un électron et l'on se contente de déterminer **la distance la plus probable** à laquelle l'électron se trouve du noyau.

• Pour l'atome d'hydrogène **isolé,** on peut représenter par un graphe la probabilité $P(r)$ de trouver l'électron à une distance r du proton.
Ce graphe (fig. 1) passe par un maximum pour une distance r_0.

Ce graphe permet de conclure que la probabilité de trouver l'électron très loin du noyau est extrêmement faible et l'on considère que la distance moyenne de l'électron au proton coïncide avec la distance de probabilité maximale. r_0 est parfois appelé le « rayon de Bohr » de l'atome d'hydrogène. On trouve $r_0 = 0{,}053$ nm.

Remarque : Le rayon de l'atome d'hydrogène défini au paragraphe **1/3. a)** est supérieur à r_0 car la probabilité de présence de l'électron est maximale en r_0 mais non nulle en deçà et au-delà et pour être certain à 95 % de trouver l'électron, il faut prendre une sphère de rayon supérieur à r_0.

Lorsque l'électron est à cette distance moyenne du noyau, les interactions entre le noyau et l'électron confèrent à l'atome une énergie notée E_1 qui est l'énergie minimale que peut posséder l'atome. L'atome est alors très stable. On dit qu'il est dans son **état fondamental.**

• **Lorsque l'atome d'hydrogène n'est plus isolé,** ses interactions avec l'extérieur (choc avec une autre particule, décharge électrique dans un tube d'hydrogène) provoquent une **augmentation de son énergie.** On dit que l'atome H est **excité.**

La distance la plus probable entre l'électron et le proton augmente alors.

L'expérience montre que l'énergie d'un atome H excité ne peut prendre que certaines valeurs E_2, E_3 ... telles que $E_1 < E_2 < E_3 ...$

Les valeurs **discontinues** permises pour l'énergie constituent les **niveaux d'énergie de l'atome H.** A chaque niveau d'énergie, on associe un **nombre entier** noté n. L'état fondamental est caractérisé par la valeur $n = 1$.

On représente les différents niveaux d'énergie possibles pour l'atome H par un diagramme qualitatif (fig. 2).

L'atome H dans son état fondamental est alors schématisé en plaçant l'électron sur le niveau $n = 1$ (fig. 3).

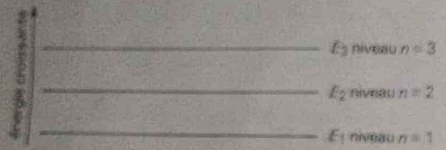


FIG. 2

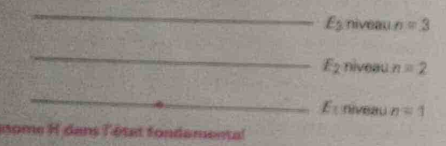


FIG. 3

b. Les autres atomes

• On généralise cette notion de **niveaux d'énergie discontinus** aux autres atomes. Elle permet de classer les électrons de **tout atome.** Les électrons d'un atome se répartissent entre différentes **couches électroniques** numérotées comme les niveaux d'énergie de l'atome H.

• Soit un atome dont le nuage électronique comporte Z électrons. Dans l'**atome isolé** chaque électron est caractérisé par un niveau d'énergie (ce niveau d'énergie est en relation avec l'énergie qu'il faut fournir pour arracher l'électron à l'atome).

Les niveaux d'énergie sont discontinus. Chaque niveau ou « couche », est caractérisé par un nombre entier $n \geq 1$.
Les électrons d'une même couche sont approximativement à la même distance du noyau.
Les électrons sont d'autant plus éloignés du noyau que le numéro n de la couche est plus grand.
Les électrons sont d'autant plus facilement arrachés à l'atome qu'ils sont plus éloignés du noyau.

Le niveau $n = 1$ est appelé couche K.
Le niveau $n = 2$ est appelé couche L, etc.

2. Règle d'occupation des niveaux d'énergie

La répartition des Z électrons sur les différents niveaux d'énergie de l'atome obéit à des règles que nous nous contenterons d'énoncer en les simplifiant.

a. Première règle

Le nombre maximal d'électrons pouvant se trouver sur la couche de rang n est $2n^2$. Lorsque ce niveau comporte $2n^2$ électrons, la couche est dite saturée.

• **Exemples :**

$n = 1$, couche K, nombre maximal d'électrons : 2.
$n = 2$, couche L, nombre maximal d'électrons : 8.
$n = 3$, couche M, nombre maximal d'électrons : 18.
$n = 4$, couche N, nombre maximal d'électrons : 32.

b. Deuxième règle

Pour un atome dans son état fondamental les Z électrons occupent les couches électroniques correspondant aux plus faibles valeurs de n.

• **Remarque :** En fait, l'énergie totale de l'atome doit être minimale et dans certains cas, la règle précédente est mise en défaut, car elle ne prend pas en compte une subdivision des niveaux en sous-niveaux (nous en verrons des exemples au paragraphe suivant).

c. Électrons périphériques

Pour un atome, la dernière couche occupée contient les électrons appelés **électrons périphériques de l'atome.**
Cette dernière couche contient au plus huit électrons, qui se répartissent alors en **quatre doublets.**
Cette structure confère à l'atome une très grande stabilité.
La dernière couche est selon les cas saturée ou non saturée avec ses huit électrons.
Un électron non intégré dans un doublet est appelé **électron célibataire.**

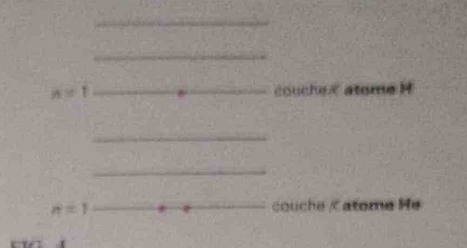


FIG. 4

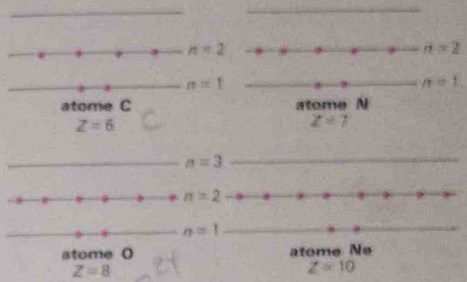
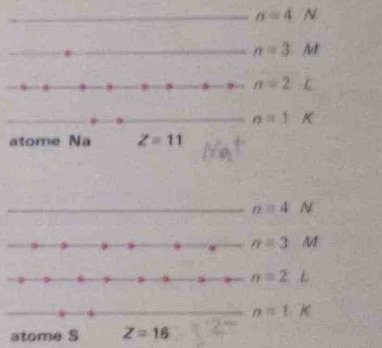


FIG. 5



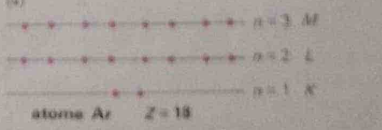


FIG. 6

3. Structure électronique des atomes

Envisageons les éléments par ordre de numéro atomique croissant et décrivons la structure électronique de leurs atomes (fig. 4).

• **$Z = 1$,** atome d'hydrogène H.
Pour l'atome H, on observe un électron célibataire.

• **$Z = 2$,** atome d'hélium He.
Pour l'atome He, la couche K est saturée.

• **$3 \leq Z \leq 10$.**
Les atomes de ces huit éléments (lithium Li, béryllium Be, bore B, carbone C, oxygène O, fluor F, néon Ne) possèdent tous deux électrons sur la couche K (fig. 5).
La couche L se remplit progressivement elle est saturée pour le néon Ne.

• **$11 \leq Z \leq 18$.**
Les atomes de ces huit éléments (sodium Na, magnésium Mg, aluminium Al, silicium Si, phosphore P, soufre S, chlore Cl, argon Ar) ont la structure électronique suivante (fig. 6) :

— deux électrons sur la couche K qui est saturée,

— huit électrons sur la couche L qui est saturée,

— de un à huit électrons sur la couche M.

L'argon Ar ($Z = 18$) possède huit électrons répartis en quatre doublets sur sa couche extérieure M.

• **$Z = 19$,** élément potassium K.
Bien que la couche M puisse accueillir de nouveaux électrons puisqu'elle peut en contenir 18, pour des raisons énergétiques que nous ne pouvons expliquer ici, la structure électronique du potassium est la suivante (fig. 7 *a*). Il possède un électron sur la couche N.

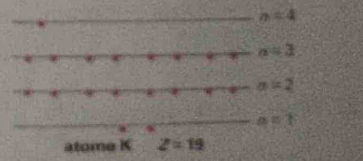


FIG. 7 *a*

• $Z = 20$, élément calcium Ca (fig. 7*b*) : il possède deux électrons sur la couche *N*.

• Pour les éléments suivants, la couche *M* se complète progressivement tandis que la couche *N* conserve deux électrons. Nous ne décrirons pas plus avant la structure des autres éléments. Nous donnons seulement deux exemples (fig. 8) :

— atome de brome, Br, $Z = 35$;

— atome de krypton, Kr, $Z = 36$.

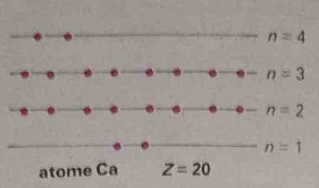


FIG. 7*b* atome Ca $Z = 20$

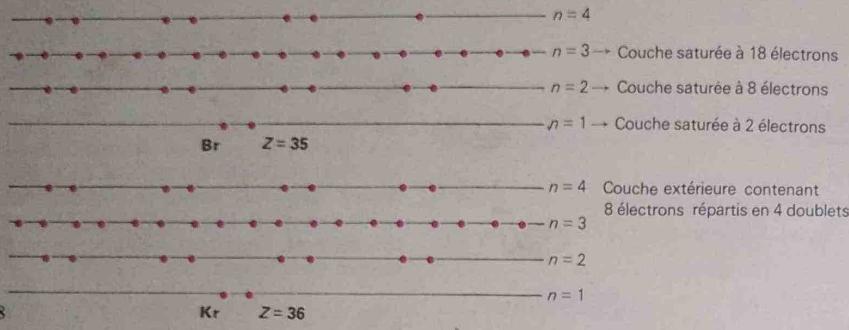


FIG. 8

3 / Classification périodique des éléments

1. Principe de la classification

La description précédente de la structure électronique des éléments permet de comprendre comment ces éléments pris par ordre de numéro atomique croissant peuvent se placer dans un tableau périodique (fig. 9).

Ce tableau présente plusieurs **lignes** et plusieurs **colonnes.** Les lignes sont appelées **périodes.**

A chaque valeur de *Z* correspond une case et une seule appartenant à une ligne et à une colonne. *Z* est le numéro de la case. Chaque période commence avec le début du remplissage d'une nouvelle couche électronique.

2. Étude de la classification

a. Classification

La classification des éléments naturels ou artificiels comprend 7 **périodes.**

Le tableau périodique le plus utilisé comprend **dix-huit colonnes** (correspondant aux 18 électrons que peut contenir la couche *M*).

b. Les périodes

• La première période correspond au remplissage de la couche *K*. Elle ne contient que deux éléments, l'hydrogène $Z = 1$ et l'hélium $Z = 2$.

• La deuxième période correspond au remplissage de la couche *L*. Elle contient donc huit éléments $(3 \leqslant Z \leqslant 10)$:

lithium Li, béryllium Be, bore B, carbone C, azote N, oxygène O, fluor F, néon Ne.

• La troisième période correspond au remplissage partiel de la couche *M* jusqu'à huit électrons. Elle ne contient donc que huit éléments $(11 \leqslant Z \leqslant 18)$:

sodium Na, magnésium Mg, alumium Al, silicium Si, phosphore P, soufre S, chlore Cl, argon Ar.

• La quatrième période commence avec le premier élément possédant un électron sur la couche *N*, c'est-à-dire le potassium *K*. Elle contient 18 éléments occupant chacun une colonne et se termine par le brome Br et le krypton Kr.

Nous n'étudierons pas davantage les autres périodes.

Classification périodique des éléments

nombre de masse de l'isotope le plus abondant : *A*
numéro atomique : *Z*
X
M : masse molaire atomique ($g \cdot mol^{-1}$) du mélange isotopique naturel

Période	Principaux groupes I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	$^{1}_{1}H$ hydrogène 1,01							$^{4}_{2}He$ hélium 4,00
2	$^{7}_{3}Li$ lithium 6,94	$^{9}_{4}Be$ beryllium 9,01	$^{11}_{5}B$ bore 10,8	$^{12}_{6}C$ carbone 12,0	$^{14}_{7}N$ azote 14,0	$^{16}_{8}O$ oxygène 16,0	$^{19}_{9}F$ fluor 19,0	$^{20}_{10}Ne$ néon 20,2
3	$^{23}_{11}Na$ sodium 23,0	$^{24}_{12}Mg$ magnésium 24,3	$^{27}_{13}Al$ aluminium 27,0	$^{28}_{14}Si$ silicium 28,1	$^{31}_{15}P$ phosphore 31,0	$^{32}_{16}S$ soufre 32,1	$^{35}_{17}Cl$ chlore 35,5	$^{40}_{18}Ar$ argon 39,9
4	$^{39}_{19}K$ potassium 39,1	$^{40}_{20}Ca$ calcium 40,1	$^{45}_{21}Sc$ scandium 45,0	$^{48}_{22}Ti$ titane 47,9	$^{51}_{23}V$ vanadium 50,9	$^{52}_{24}Cr$ chrome 52,0	$^{55}_{25}Mn$ manganèse 54,9	$^{56}_{26}Fe$ fer 55,8	$^{59}_{27}Co$ cobalt 58,9	$^{58}_{28}Ni$ nickel 58,7	$^{63}_{29}Cu$ cuivre 63,5	$^{64}_{30}Zn$ zinc 65,4	$^{69}_{31}Ga$ gallium 69,7	$^{74}_{32}Ge$ germanium 72,6	$^{75}_{33}As$ arsenic 74,9	$^{80}_{34}Se$ sélénium 79,0	$^{79}_{35}Br$ brome 79,9	$^{84}_{36}Kr$ krypton 83,8
5	$^{85}_{37}Rb$ rubidium 85,5	$^{88}_{38}Sr$ strontium 87,6	$^{89}_{39}Y$ yttrium 88,9	$^{90}_{40}Zr$ zirconium 91,2	$^{93}_{41}Nb$ niobium 92,9	$^{98}_{42}Mo$ molybdène 95,9	^{43}Tc technétium 99,0	$^{102}_{44}Ru$ ruthénium 101,1	$^{103}_{45}Rh$ rhodium 102,9	$^{106}_{46}Pd$ palladium 106,4	$^{107}_{47}Ag$ argent 107,9	$^{114}_{48}Cd$ cadmium 112,4	$^{115}_{49}In$ indium 114,8	$^{120}_{50}Sn$ étain 118,7	$^{121}_{51}Sb$ antimoine 121,8	$^{128}_{52}Te$ tellure 127,6	$^{127}_{53}I$ iode 126,9	$^{129}_{54}Xe$ xénon 131,3
6	$^{133}_{55}Cs$ césium 132,9	$^{138}_{56}Ba$ baryum 137,3	57 à 71 lanthanides	$^{180}_{72}Hf$ hafnium 178,5	$^{181}_{73}Ta$ tantale 180,9	$^{184}_{74}W$ tungstène 183,9	$^{185}_{75}Re$ rhénium 186,2	$^{192}_{76}Os$ osmium 190,2	$^{193}_{77}Ir$ iridium 192,2	$^{195}_{78}Pt$ platine 195,1	$^{197}_{79}Au$ or 197,0	$^{202}_{80}Hg$ mercure 200,6	$^{205}_{81}Tl$ thallium 204,4	$^{208}_{82}Pb$ plomb 207,2	$^{209}_{83}Bi$ bismuth 209,0	$^{210}_{84}Po$ polonium 210	$^{218}_{85}At$ astate 210	$^{222}_{86}Rn$ radon 222
7	$^{223}_{87}Fr$ francium 223	$^{226}_{88}Ra$ radium 226,1	89 à 103 actinides	^{104}Ku kurtchatovium 260	^{105}Ha hahnium 260													

Éléments de transition

Lanthanides	$^{139}_{57}La$ lanthane 138,9	$^{140}_{58}Ce$ cérium 140,1	$^{141}_{59}Pr$ praséodyme 140,9	$^{144}_{60}Nd$ néodyme 144,2	^{61}Pm prométhium 145	$^{152}_{62}Sm$ samarium 150,4	$^{153}_{63}Eu$ europium 152,0	$^{158}_{64}Gd$ gadolinium 157,3	$^{159}_{65}Tb$ terbium 158,9	$^{162}_{66}Dy$ dysprosium 162,5	$^{165}_{67}Ho$ holmium 164,9	$^{166}_{68}Er$ erbium 167,3	$^{169}_{69}Tm$ thulium 168,9	$^{174}_{70}Yb$ ytterbium 173,0	$^{175}_{71}Lu$ lutécium 175,0
Actinides	$^{227}_{89}Ac$ actinium 227	$^{232}_{90}Th$ thorium 232,0	$^{231}_{91}Pa$ protactinium 231	$^{238}_{92}U$ uranium 238,0	$^{237}_{93}Np$ neptunium 237	$^{239}_{94}Pu$ plutonium 242	^{95}Am américium 243	^{96}Cm curium 247	^{97}Bk berkélium 249	^{98}Cf californium 249	^{99}Es einsteinium 254	^{100}Fm fermium 255	^{101}Md mendélévium 256	^{102}No nobélium 253	^{103}Lw lawrencium 257

c. Les colonnes

Avec cette méthode de classification, on peut voir apparaître des **propriétés simples de certaines colonnes.**

• La première colonne ou colonne I regroupe des éléments qui possèdent tous un électron sur leur couche externe soit l'hydrogène H, le lithium Li, le sodium Na, le potassium K, etc.

• La deuxième colonne ou colonne II regroupe des éléments qui possèdent tous deux électrons sur leur couche externe soit le béryllium Be, le magnésium Mg, le calcium Ca, etc.

• L'avant-dernière colonne regroupe des éléments qui ont tous sept électrons sur la couche externe soit le fluor F, le chlore Cl, le brome Br, l'iode I.

• La dernière colonne regroupe les éléments suivants : l'hélium He, le néon Ne, l'argon Ar, le krypton Kr, etc.
Mis à part l'hélium qui a sa couche K complète avec un doublet, les autres éléments possèdent une couche externe constituée de huit électrons répartis en quatre doublets.

d. Classification périodique simplifiée

Par désir de simplification lorsque l'on n'étudie que les trois premières périodes, on peut utiliser une classification ne contenant que huit colonnes (fig. 10). En effet, les atomes de ces éléments contiennent au maximum huit électrons sur les couches L et M (la couche M n'étant alors pas saturée). Le numéro de la colonne correspond alors exactement au nombre des électrons périphériques de chaque atome. Ce tableau simplifié doit être connu, c'est-à-dire l'ordre des éléments et leur numéro atomique Z.

3. Les valeurs indiquées dans chaque case

a. Les isotopes

A une même valeur de Z, c'est-à-dire à Z protons contenus dans le noyau, peuvent correspondre plusieurs isotopes différant par le nombre de neutrons de leurs noyaux et donc de nombres de masse A distincts. Les atomes des différents isotopes d'un même élément possèdent le même nombre Z d'électrons et la même répartition électronique.
Tous ces isotopes se retrouvent dans la même case du tableau précédent ce qui explique l'origine du mot « **isotope** » qui signifie en grec « situé au même endroit ».

b. Indications portées dans chaque case

— une case est donc caractérisée par le numéro atomique Z ;

— nous indiquons le nombre de masse A de l'isotope le plus fréquent de cet élément;

— nous indiquons la masse molaire atomique du mélange isotopique naturel de cet élément (*cf.* chapitre 3, p. 36).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	$_1$H hydrogène							$_2$He hélium
2	$_3$Li lithium	$_4$Be béryllium	$_5$B bore	$_6$C carbone	$_7$N azote	$_8$O oxygène	$_9$F fluor	$_{10}$Ne néon
3	$_{11}$Na sodium	$_{12}$Mg magnésium	$_{13}$Al aluminium	$_{14}$Si silicium	$_{15}$P phosphore	$_{16}$S soufre	$_{17}$Cl chlore	$_{18}$Ar argon
4	$_{19}$K potassium	$_{20}$Ca calcium						

FIG. 10. *Extrait de la classification périodique des éléments.*

4 / Propriétés chimiques de quelques familles

1. Périodicité et analogies de propriétés physiques et chimiques

a. Périodicité

Lorsque l'on observe les éléments successifs d'une même période, on constate une évolution régulière de nombreuses propriétés et l'on retrouve cette même évolution à chaque période. Par exemple, le volume atomique croît dans chaque période de l'atome alcalin jusqu'à l'halogène et le « gaz rare » qui le suivent.

b. Analogies

Au contraire, lorsque l'on observe les éléments d'une même colonne, on constate que leurs propriétés physiques et chimiques se ressemblent. On dit que ces éléments constituent une **famille.**

• Les éléments de la première colonne (mis à part l'hydrogène) constituent la **famille des métaux alcalins.**

• Les éléments de la deuxième colonne constituent la **famille des métaux alcalino-terreux.**

• Les éléments de la septième colonne de la classification simplifiée constituent la **famille des halogènes.**

• Les éléments de la dernière colonne constituent la **famille dite « des gaz rares ».** (On les a longtemps appelés « gaz inertes » car ils semblaient inertes chimiquement.)

2. Propriétés des métaux alcalins

La liste des métaux alcalins est donnée dans le tableau suivant. Le sodium est le seul métal alcalin que nous étudierons expérimentalement. Dans les conditions ordinaires de température et de pression, c'est un solide mou. Il se coupe facilement au couteau; la section présente un aspect brillant : l'**éclat métallique.**

nom	symbole	Z
lithium	Li	3
sodium	Na	11
potassium	K	19
rubidium	Rb	37
césium	Cs	55

a. Ions alcalins

Les atomes de ces métaux possèdent un seul électron sur la couche externe.

Ils perdent facilement cet électron pour donner un **ion métallique possédant une charge positive.** On note pour le sodium :

$$Na \longrightarrow Na^+ + e^-$$

chaque atome de sodium se transforme en ion sodium Na^+ en libérant un électron.

Une telle modification de structure électronique ne peut se produire que si l'électron libéré est immédiatement capté et réutilisé par un autre édifice. Ce n'**est pas une réaction chimique complète.**

• L'ion métallique obtenu a la même configuration électronique que l'atome du « gaz rare » précédant l'atome alcalin dans la classification. Sa couche électronique externe comporte huit électrons (sauf pour l'ion lithium Li^+) répartis en quatre doublets. **Cet ion est très stable.**

b. Formation d'ions alcalins : réactions chimiques

• **Action du métal sodium sur l'eau (fig. 11)**
Coupons avec un couteau bien sec un petit morceau de sodium. Essuyons-le soigneusement avec du papier filtre. Jetons-le dans un cristallisoir contenant de l'eau additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine. Recouvrons le cristallisoir d'une plaque de verre pour éviter les projections.

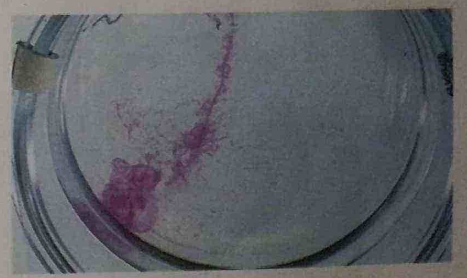


FIG. 11

Le morceau de sodium prend une forme sphérique et se déplace rapidement à la surface de l'eau, ce qui traduit un effet thermique très important. Il laisse une traînée rose sur son passage et un gaz se dégage. On peut vérifier qu'il s'enflamme : c'est du dihydrogène H_2.

D'autre part, la coloration rose de la phénolphtaléine révèle la présence d'ions OH^- dans la solution.

Équation bilan de la réaction :

$$Na + H_2O \longrightarrow \underbrace{Na^+ + OH^-}_{\text{hydroxyde de sodium}} + \frac{1}{2} H_2\uparrow$$

L'électron libéré par l'atome Na a été capté par une molécule d'eau (qui se transforme à son tour).

Remarque : Les ions Na^+ et OH^- créés restent dispersés dans l'eau. On obtient une solution d'hydroxyde de sodium.

• **Action du sodium sur l'oxygène (fig. 12)**

Coupons à nouveau un morceau de sodium et essuyons-le soigneusement. Enflammons-le dans un têt et introduisons-le dans un flacon bien sec contenant du dioxygène. Le sodium y brûle avec une flamme jaune et le flacon se remplit de fins cristaux blancs d'oxyde de sodium de formule Na_2O.
Équation bilan de la réaction :

$$2Na + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow Na_2O$$

L'étude de la structure de l'oxyde montre qu'il s'agit d'un composé formé d'ions Na^+ et des ions O^{2-}.
Les électrons perdus par les atomes de sodium Na sont récupérés par des atomes d'oxygène qui se transforment en ions O^{2-}.

Remarque : On conserve le sodium dans de l'huile de naphte pour le protéger contre l'action de l'air et de l'eau et sa manipulation exige de grandes précautions (matériel parfaitement sec).

• Les autres éléments de la famille ont des propriétés chimiques semblables à celles du sodium. L'action du potassium sur l'eau est encore plus violente que celle du sodium.

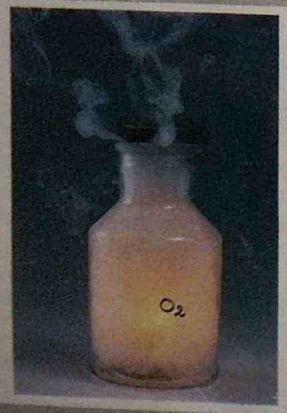


FIG. 12

3. Propriétés des métaux alcalino-terreux

La liste des métaux alcalino-terreux est donnée dans le tableau suivant :

nom	symbole	Z
béryllium	Be	4
magnésium	Mg	12
calcium	Ca	20
strontium	Sr	38
baryum	Ba	56

a. Ions alcalino-terreux

Les atomes des métaux alcalino-terreux possèdent deux électrons sur la couche externe.

Ils perdent facilement ces deux électrons pour donner un **ion métallique possédant deux charges positives.**
On note pour le magnésium :

$$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$$

Chaque atome de magnésium se transforme en un ion magnésium Mg^{2+} en libérant deux électrons. Il ne s'agit pas d'une réaction chimique complète.

• L'ion métallique obtenu a la même configuration électronique que l'atome du « gaz rare » précédant l'atome alcalino-terreux dans la classification périodique; sa couche électronique externe comporte huit électrons (sauf pour l'ion béryllium Be^{2+}) répartis en quatre doublets. **Cet ion est très stable.**

b. Formation d'ions alcalino-terreux : réactions chimiques

• **Action du métal magnésium sur l'eau**
Le magnésium est un métal « blanc argent ».

— Pour cette expérience, on utilise de la poudre de magnésium.
Un tube à essai plein d'eau est retourné sur un entonnoir posé à plat au fond d'un cristallisoir qui contient de l'eau additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine (fig. 13).
Introduisons de la poudre de magnésium sous l'entonnoir. Le tube à essai se remplit peu à peu d'un gaz incolore facilement identifiable : le dihydrogène. La phénolphtaléine rosit et un trouble blanc apparaît.

— L'équation bilan de la réaction est :

$$Mg + 2H_2O \longrightarrow \underbrace{Mg^{2+} + 2OH^-}_{\text{hydroxyde de magnésium}} + H_2\uparrow$$

Les deux électrons libérés par l'atome Mg ont été captés par deux molécules d'eau.
L'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ est peu soluble dans l'eau.


FIG. 13


FIG. 14 *a*


FIG. 14 *b*

— On peut aussi réaliser cette expérience avec du ruban de magnésium, préalablement gratté, introduit dans un tube à essai contenant de l'eau additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine.
De fines bulles gazeuses apparaissent sur le magnésium mais on ne peut, avec ce dispositif identifier le dihydrogène; la phénolphtaléine rosit.

• **Action du magnésium sur l'oxygène**

Un morceau de magnésium en ruban porté dans la flamme du bec Bunsen commence à brûler dans l'oxygène de l'air avec une flamme éblouissante qu'il faut éviter de regarder (fig 14 *a*).
Si on l'introduit dans un flacon d'oxygène, la réaction est extrêmement rapide et la flamme encore plus vive (fig. 14 *b*). Il se forme des cristaux blancs d'oxyde de magnésium de formule MgO. L'équation bilan de la réaction est

$$Mg + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow MgO$$

L'étude de la structure de l'oxyde montre qu'il s'agit d'un composé ionique formé des ions Mg^{2+} et des ions O^{2-}. Les électrons perdus par les atomes de magnésium sont récupérés par les atomes d'oxygène qui se transforment en ions O^{2-}.

• Les autres éléments de la famille ont des propriétés chimiques semblables à celles du magnésium, en particulier le calcium, métal « gris argent », utilisé en « râpures » pour les expériences. Il est très facile de réaliser l'action du calcium sur l'eau en procédant comme nous l'avons décrit dans le cas du magnésium.

4. Propriétés des halogènes

a. Ions halogénures

La liste des halogènes est donnée dans le tableau suivant :

nom	fluor	chlore	brome	iode
symbole	F	Cl	Br	I
Z	9	17	35	53

Les atomes de ces éléments possèdent tous sept électrons sur la couche externe.

Chaque atome d'halogène a tendance à capter un électron pour prendre la configuration stable de huit électrons répartis en quatre doublets sur la couche externe et atteindre ainsi la structure électronique du « gaz rare » qui le suit dans la classification.

L'atome se transforme alors en un ion possédant une charge négative.
On écrit pour le chlore :

$$Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$$

Chaque atome de chlore capte un électron et se transforme en ion chlorure Cl^-.

L'électron est en fait libéré par un autre édifice chimique, ce n'est **pas une réaction complète.**

• Nom des ions corespondant aux différents halogènes :

F^- : ion fluorure. Br^- : ion bromure.
Cl^- : ion chlorure. I^- : ion iodure.

• **Combustion du cuivre dans le dichlore.**

La méthode expérimentale est la même que pour le fer; on utilise des « copeaux » de cuivre.

Il se forme deux sortes de cristaux, les uns brunâtres, sont solubles dans l'eau : ce sont des cristaux de chlorure de cuivre II de formule $CuCl_2$ (encore appelé « chlorure cuivrique »).

Les autres, blancs ne sont pas solubles dans l'eau : ce sont des cristaux de chlorure de cuivre I, de formule Cu_2Cl_2, encore appelé « chlorure cuivreux ».

Équation bilan des deux réactions :

$$Cu + Cl_2 \longrightarrow CuCl_2$$
$$2Cu + Cl_2 \longrightarrow Cu_2Cl_2.$$

• **Réaction chimique entre l'aluminium et le di-iode**

Nous mélangeons soigneusement de la poudre d'aluminium et des cristaux de di-iode dans une capsule de terre réfractaire. L'ensemble est placé sous la hotte : quelques gouttes d'eau permettent d'amorcer la réaction qui est alors très vive : on observe une incandescence et la chaleur produite provoque la sublimation partielle du di-iode (fig. 17).

L'équation bilan de la réaction s'écrit

$$2Al + 3I_2 \longrightarrow 2AlI_3.$$

• Le dichlore réagit pratiquement avec tous les métaux.

5. Conclusions

• Les études précédentes permettent de conclure que :

Les propriétés chimiques des éléments dépendent de la configuration électronique de la couche externe de l'atome.

• On peut, par suite, comprendre l'**intérêt de la classification périodique des éléments :**

Lorsque l'on connaît la situation d'un élément dans cette classification, on peut en déduire sa structure électronique et donc prévoir ses réactions chimiques.

La première classification périodique de Mendeleïev

Vers le milieu du XIXe siècle, les chimistes connaissaient 63 éléments ou plutôt 63 corps purs simples (la distinction à l'époque n'était pas encore bien nette). Des essais de classification avaient déjà été tentés sans grands résultats. En 1869, Mendeleïev, chimiste russe, émit l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques des corps purs simples dépendaient de leur « poids » atomique (nous dirions masse atomique aujourd'hui).

Il réalisa un tableau dans lequel il rangea les 63 éléments depuis le plus léger jusqu'au plus lourd, de manière à placer dans une même ligne les corps ayant des propriétés chimiques voisines.

C'est ainsi que fluor, chlore, brome et iode se trouvèrent dans une même ligne.

Le tableau obtenu comportait des cases vides. Par exemple, après l'aluminium et après le silicium se trouvaient deux cases vides. Mendeleïev prédit l'existence de corps purs non encore découverts à l'époque et qui devaient correspondre à ces cases. Il alla même jusqu'à leur donner un nom, un « poids atomique » et à décrire quelques-unes de leurs propriétés physiques et chimiques. Ses travaux rendus publics en 1869 furent accueillis avec beaucoup de scepticisme. La renommée n'arriva qu'avec les découvertes successives des trois corps prévus par Mendeleïev :

— le gallium découvert par Lecoq de Boisbaudran en 1875 occupant la case placée après l'aluminium,

— le scandium découvert par Nilson en 1879,

— le germanium découvert par Wincler en 1887 occupant la case placée après le silicium.

Les « poids » atomiques et les propriétés de ces corps correspondaient très bien à ce qui avait été prévu par Mendeleïev. A cette époque les gaz rares n'étaient pas encore découverts. L'argon et l'hélium le furent vers 1895 et Ramsay, utilisant le tableau périodique, prédit l'existence de gaz rares de « poids » atomiques plus grands : néon, krypton et xénon. Ces gaz furent en effet découverts ultérieurement.

Le tableau périodique que nous connaissons aujourd'hui ressemble beaucoup à celui de Mendeleïev. Certains éléments ont été permutés de manière à ce que la classification soit faite par numéro atomique croissant et non plus par masse atomique croissante.

Les éléments ayant des propriétés chimiques semblables sont maintenant dans une même colonne au lieu d'être dans une même ligne.

Les 92 premières cases sont complètes. Les physiciens ont fabriqué des éléments artificiels, instables occupant quelques cases suivantes. La découverte à Berkeley (USA) de l'élément 101 a permis en 1955 d'honorer le nom de Mendeleïev en donnant à cet élément le nom de mendelévium.

Le dernier élément artificiel atuellement fabriqué a pour numéro atomique 107.

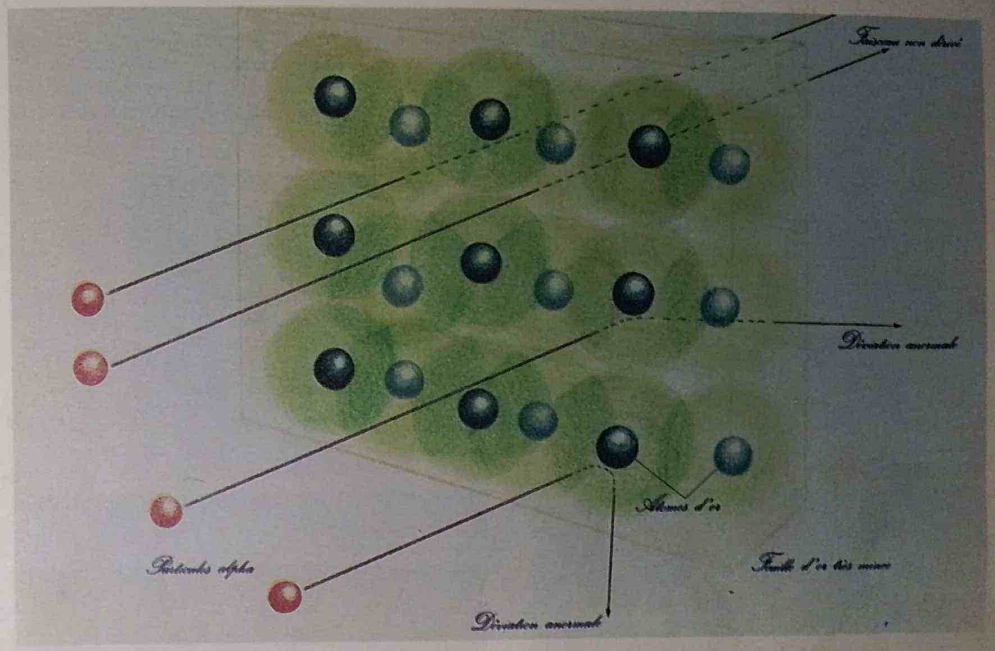
АТОМНЫЕ ВѢСА ЭЛЕМЕНТОВЪ

Распредѣленіе элементовъ по періодамъ.

Группы	Высшее соединение образующее окислы.	Типическій или 1-й малый періодъ.	Большіе періоды				
			1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
I	R^2O	Li = 7	K 39	Rb 85	Cs 133	— —	— —
II	RO	Be = 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	— —	— —
III	R^2O^3	B = 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	— —
IV	RO^2	C = 12	Ti 48	Zr 90	Ce 140	— —	Th 232
V	R^2O^5	N = 14	V 51	Nb 94	— —	Ta 182	— —
VI	RO^3	O = 16	Cr 52	Mo 96	— —	W 184	Ur 240
VII	R^2O^7	F = 19	Mn 55	— —	— —	— —	— —
VIII			Fe 56	Ru 103	— —	Os 191	— —
			Co 58,6	Rh 104	— —	Jr 193	— —
			Ni 59	Pd 106	— —	Pt 196	— —
I	R^2O	H=1 Na = 23	Cu 63	Ag 108	— —	Au 198	— —
II	RO	Mg = 24	Zn 65	Cd 112	— —	Hg 200	— —
III	R^2O^3	Al = 27	Ga 70	In 113	— —	Tl 204	— —
IV	RO^2	Si = 28	Ge 72	Sn 118	— —	Pb 206	— —
V	R^2O^5	P = 31	As 75	Sb 120	— —	Bi 208	— —
VI	RO^3	S = 32	Se 79	Te 125	— —	— —	— —
VII	R^2O^7	Cl = 35,5	Br 80	J 127	— —	— —	— —
		2-й малый періодъ.	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
			Большіе періоды.				

Reproduction de la table originale publiée par Mendeleïev.

L'expérience de Rutherford



Ernest Rutherford né en 1871 en Nouvelle-Zélande vint faire ses études en Angleterre.

Il obtint le prix Nobel de chimie en 1908 pour ses travaux sur « La nature chimique des particules α émises par les corps radioactifs. »

Il réussit en effet à montrer que les particules α sont des noyaux ^4_2He d'atomes d'hélium. Il utilisait la **méthode des scintillations,** c'est-à-dire qu'il comptait les atomes d'hélium un par un (!) en observant à travers un microscope de faible grossissement les scintillations produites par l'impact des particules α sur un écran fluorescent.

L'expérience de Rutherford que nous allons décrire lui permit d'élaborer un **modèle de l'atome** appelé **modèle planétaire.** Elle date de 1911.

Afin de mieux comprendre cette expérience, donnons une image très simplifiée. Si on lance des balles de petites tailles à travers un filet de volley-ball, la plupart des balles traversent le filet sans « s'apercevoir » de sa présence, quelques-unes sont déviées par les mailles. D'autres, très rares, peuvent même être renvoyées par le filet.

Le « filet » de l'expérience de Rutherford était une feuille d'or de quelques micromètres d'épaisseur. Les balles étaient les particules α de charges positives.

L'expérience montra que la grande majorité des particules α traversaient la feuille d'or sans être déviées. Environ une particule sur 10000 était déviée.

Rutherford en conclut que la matière (ici la feuille d'or) était essentiellement « constituée par du vide ».

La matière est concentrée dans des noyaux très petits chargés positivement (la déviation des particules α est due à la répulsion qu'elles subissent si elles passent suffisamment près d'un noyau(1)).

La neutralité électrique de la matière est réalisée par la présence d'électrons de charge négative, de masse et de dimensions très faibles « gravitant » autour du noyau comme les planètes autour du Soleil.

Ce modèle de l'atome fut, par la suite, modifié par Niels Bohr qui introduisit la notion « de niveaux d'énergie ».

(1) L'étude quantitative des déviations des particules α lui permit d'atteindre des valeurs (par excès) des rayons des noyaux.

Le spectre de l'atome d'hydrogène
Spectroscopie

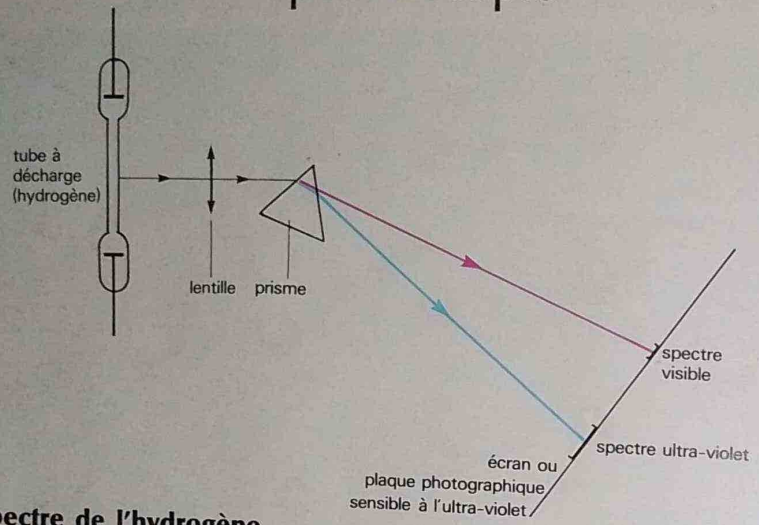


FIG. 1

• Le spectre de l'hydrogène

Jakob Balmer (1825-1898) réalisa l'expérience suivante : du gaz dihydrogène est enfermé sous faible pression dans une ampoule de verre et soumis à une décharge électrique se produisant entre deux électrodes. Il émet alors de la lumière. Balmer analysa cette lumière avec un dispositif approprié (prisme) (fig. 1). Il observa quelques « **raies** » c'est-à-dire que la lumière globale observée sans prisme est, en fait, constituée par la superposition de quelques raies lumineuses **discontinues** (fig. 2).

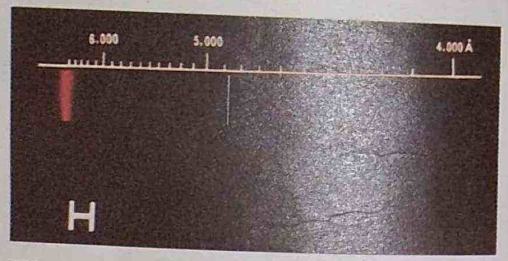
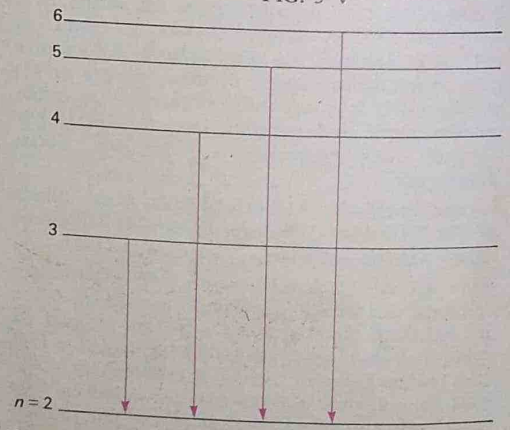


FIG. 2 ▲

FIG. 3 ▼



• Interprétation du spectre de « raies » par Niels Bohr (1913)

Nous avons décrit les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène H; quand il est dans son état fondamental d'énergie minimale, l'électron est sur le niveau $n = 1$.
La décharge électrique donne à l'atome H une énergie supplémentaire. L'atome H est **excité.** L'électron passe sur un niveau $n > 1$.
Mais l'atome excité est instable et lorsqu'il revient à son état fondamental, il restitue l'énergie supplémentaire qu'il avait acquise, sous forme de lumière. Les raies observées correspondent à des sauts de l'électron d'un niveau excité à un niveau inférieur. **Il y a plusieurs possibilités :** Par exemple, la raie rouge observée par Balmer, correspond au passage d'un électron du niveau $n = 3$ au niveau $n = 2$.

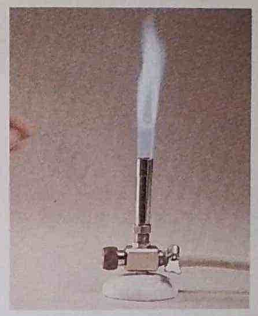
La figure 3 représente les différentes « transitions » possibles observées par Balmer.

• La spectroscopie : moyen de connaissance des niveaux d'énergie des atomes

— Tout atome est caractérisé par son spectre d'émission. (Les éléments d'une même famille ont des spectres qui se ressemblent.) La couleur prise par une flamme où on a introduit un élément chimique est due à la superposition des raies de son spectre.
— Des éléments furent découverts grâce à leur spectre (le césium Cs et le gallium Ga).
— La spectroscopie est très utilisée en astrophysique. L'analyse des spectres de la lumière émise par le Soleil, les étoiles et les autres objets de l'espace interstellaire, nous renseigne sur la constitution de l'univers.

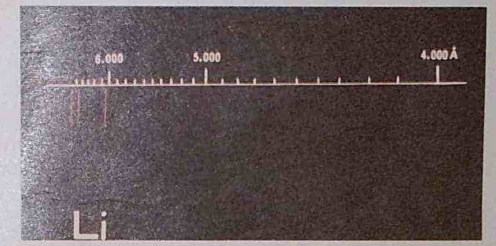
FIG. 4

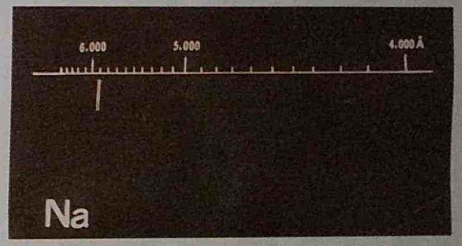
a



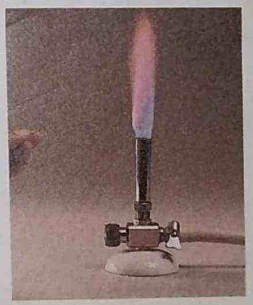
b





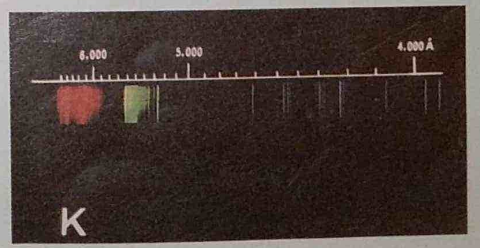


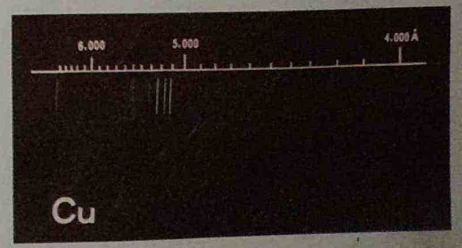
c



d







EXERCICES CORRIGÉS

1

1° Donner le numéro atomique de l'élément placé dans la troisième période et dans la troisième colonne du tableau périodique simplifié. Préciser la répartition des électrons d'un atome de cet élément.

2° Un atome de cet élément a pour nombre de masse $A = 27$. Quelle est la composition de son noyau?

3° Quel est l'ion stable correspondant à cet élément? Donner sa répartition électronique.

1° Cet élément est l'élément aluminium. Son numéro atomique est $Z = 13$. Un atome de cet élément possède donc 13 électrons répartis comme l'indique la figure 1.

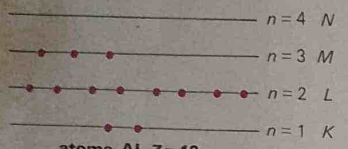


FIG. 1 **atome Al $Z = 13$**

2° Le nombre de masse A est égal au nombre des nucléons du noyau de l'atome

$$A = Z + N.$$

Le noyau est formé de $Z = 13$ protons et de $N = 27 - 13 = 14$ neutrons.

3° Les trois électrons du dernier niveau quittent facilement l'atome : celui-ci se transforme alors en ion aluminium Al^{3+}.

2

Comparer les répartitions électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome de soufre. Que peut-on en conclure sur la réaction chimique de ces deux éléments avec le dihydrogène H_2?

L'atome d'oxygène possède 8 électrons. Sa répartition est la suivante (fig. 2).

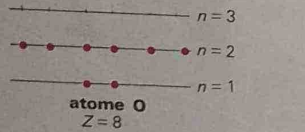


FIG. 2 **atome O $Z = 8$**

L'atome de soufre possède 16 électrons. Sa répartition est représentée figure 3.

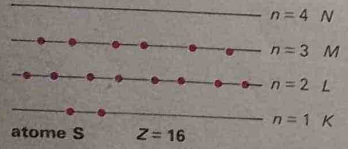


FIG. 3 **atome S $Z = 16$**

Ces deux éléments appartiennent à la même colonne. Ils possèdent chacun six électrons sur la couche externe et vont avoir des propriétés chimiques semblables.
Le dioxygène O_2 réagit avec le dihydrogène pour former de l'eau

$$O_2 + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O$$

ou

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \longrightarrow H_2O.$$

Le soufre S réagit avec le dihydrogène pour former du sulfure d'hydrogène

$$S + H_2 \longrightarrow H_2S.$$

3

Un morceau de sodium de masse $m = 4$ g est jeté dans un cristallisoir plein d'eau additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléïne.

1° Qu'observe-t-on? Interpréter.

2° Calculer le volume de dihydrogène formé. Volume molaire des gaz $V = 24$ l·mol^{-1}.

1° Le morceau de sodium se déplace à la surface de l'eau. Au contact du sodium avec l'eau on observe un dégagement gazeux. Le sodium disparaît rapidement et la solution devient rose.
Le sodium réagit avec l'eau. Il y a formation de dihydrogène et d'ions hydroxyde; ces derniers sont responsables de la couleur rose prise par la phénolphtaléïne

$$Na + H_2O \longrightarrow Na^+ + OH^- + \frac{1}{2}H_2.$$

On obtient ainsi une solution d'hydroxyde de sodium : $Na^+ + OH^-$.

2° La masse molaire du sodium est $M = 23$ g·mol^{-1}.
Une masse $m = 4$ g de sodium correspond donc à :

$$n_{Na} = \frac{m}{M} = \frac{4}{23} \text{ mol de sodium.}$$

L'équation de la réaction montre que lorsqu'il disparaît 1 mole de sodium il se forme $\frac{1}{2}$ mole de dihydrogène.

On obtiendra donc

$$n_{H_2} = \frac{n_{Na}}{2} = \frac{2}{23} \text{ mol de dihydrogène}$$

soit un volume de

$$v_{H_2} = n_{H_2} \times V = \frac{2}{23} \times 24 \approx 2{,}1 \text{ l}$$

$$v_{H_2} \approx 2{,}1 \text{ l.}$$

EXERCICES PROPOSÉS

1*
Donner les répartitions électroniques des éléments suivants : N, S, Mg, P, Br.

2*
Comparer les répartitions électroniques du néon et de l'argon. A quelle famille appartiennent ces deux éléments? Où trouve-t-on des atomes de ces éléments?

3*
Un atome est caractérisé par son numéro atomique Z et son nombre de masse A; nous le notons (Z, A). Considérons les atomes : (1, 1); (2, 3); (2, 4); (3, 7); (4, 9); (6, 12); (6, 13); (7, 14); (8, 16).

1° Donner pour chacun le nom et le symbole de l'élément auquel il correspond.

2° Indiquer les atomes isotopes du même élément. En quoi diffèrent-ils?

4*
Indiquer les formules et les noms d'un atome et de deux ions ayant la répartition électronique suivante :
$(K : 2e^-; L : 8e^-; M : 8e^-)$.
A quel élément chimique correspondent-ils?

5*
Comparer les répartitions électroniques de l'ion oxygène O^{2-}, de l'ion fluorure F^- et de l'ion sodium Na^+.

6*
Il n'existe pas sur terre de gisement de sodium métallique. Pourquoi?

7*
Pourquoi le dichlore doit-il être manipulé avec beaucoup de précautions?

8*
Le dichlore réagit avec le dihydrogène pour donner du chlorure d'hydrogène, gaz de formule HCl.

1° Écrire l'équation de la réaction.

2° Quel volume de chlorure d'hydrogène peut-on obtenir à partir d'un mélange de 5 l de dichlore et de 4 l de dihydrogène?
Volume molaire des gaz : $V = 24$ l·mol^{-1}.

9*
Le silicium et le germanium ont des propriétés électriques comparables : (ils sont utilisés tous deux pour la fabrication de transistors par exemple). Peut-on qualitativement justifier cette similitude de propriétés?

10*
Magnésium et calcium réagissent avec le dioxygène en donnant respectivement de l'oxyde de magnésium MgO et de l'oxyde de calcium (ou chaux vive).
Quelle formule proposez-vous pour l'oxyde de calcium? Pourquoi?

11*
Le potassium réagit violemment avec l'eau. Donner l'équation de la réaction et indiquer les noms de tous les produits.

12*
Le potassium réagit violemment avec le dioxygène. Proposer l'équation de la réaction et indiquer le nom du produit obtenu.

13*
Le sodium réagit avec le difluor. Proposer l'équation de la réaction et indiquer le nom du produit obtenu.

14*
1° Quelle masse de sodium peut-on faire réagir avec un volume $v = 2$ l de dichlore?

2° Quelle masse de chlorure de sodium obtient-on?
Volume molaire des gaz $V = 25$ l·mol^{-1}.

15*
On jette dans un cristallisoir plein d'eau un morceau de calcium de masse $m = 2$ g.

1° Que se passe-t-il? Écrire l'équation de la réaction. Comment caractériser les produits formés?

2° Quel volume de gaz se forme-t-il?
Volume molaire des gaz : $V = 24$ l·mol^{-1}.

3° Quel volume d'eau liquide a disparu?

16*
1° Comment peut-on faire réagir le fer avec le dichlore?

2° Quelle masse de fer peut-on faire réagir avec le dichlore contenu dans un flacon de volume $v = 500$ ml?

3° Quelle est la masse du produit obtenu?
Volume molaire des gaz $V = 24$ l·mol^{-1}.

17**
Le zinc réagit avec le di-iode pour donner de l'iodure de zinc. L'équation de la réaction est :

$$Zn + I_2 \longrightarrow ZnI_2.$$

On mélange intimement du zinc et du di-iode en poudre et on amorce la réaction.

1° Quelles masses de zinc et de di-iode doit-il y avoir dans 100 g de mélange pour que la réaction cesse par manque simultané des deux réactifs?

2° Quelle sera alors la masse de l'iodure de zinc obtenu?

18**
On mélange intimement $m_1 = 1$ g d'aluminium et $m_2 = 7$ g de di-iode en poudre. On amorce la réaction avec quelques gouttes d'eau.

1° Écrire l'équation de la réaction.

2° Supposons que la réaction cesse par manque d'un des deux réactifs, calculer la masse du produit obtenu et la masse du réactif en excès.

19**
Une feuille d'or introduite dans une solution aqueuse de dichlore disparaît : il se forme du chlorure d'or $AuCl_3$ qui reste dissous dans la solution.

1° La solution aqueuse de dichlore a été préparée en dissolvant 200 ml de dichlore gazeux dans 100 ml d'eau. Le volume de la solution reste pratiquement égal à 100 ml. Pourquoi?
Calculer, en mole, la quantité de dichlore dans la solution (volume molaire des gaz $V = 24$ l·mol^{-1}).

2° Quelle masse d'or peut-on « faire disparaître » dans cette solution?

20 ★★

On fait brûler de l'aluminium dans un flacon de 500 ml de dichlore; il se forme du chlorure d'aluminium.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Calculer la quantité maximale (en mol, puis en g) d'aluminium susceptible de réagir.

3° Quelle est la quantité de chlorure d'aluminium formé (volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience 25 l·mol^{-1})?

21 ★

Un morceau de calcium de masse $m = 0{,}75$ g s'enflamme spontanément dans du difluor.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Quel est le volume de difluor nécessaire pour faire réagir complètement le calcium ($V = 25$ l·mol^{-1}).

3° Calculer la quantité (en mol, puis en g) de fluorure de calcium formé.

22 ★

Une ampoule de « flash » contient 1,5 cm^3 de dioxygène ($V = 25$ l·mol^{-1}).
Quelle quantité de magnésium (en mol, puis en g) faut-il introduire dans l'ampoule pour que la réaction ait lieu dans les proportions stœchiométriques? Quelle est la masse du produit formé?

23 ★★

Le dibrome réagit violemment avec l'aluminium.

1° Écrire l'équation bilan de la réaction.

2° Calculer la quantité de dibrome nécessaire pour faire réagir complètement 4 g d'aluminium.

3° Calculer la quantité de produit formé.

24 ★★★

On fait brûler complètement 0,5 g de cuivre dans du dichlore; 10 % de cette masse conduit à la formation de chlorure de cuivre I, le reste à la formation de chlorure de cuivre II.

1° Calculer (en mol, puis en g) la quantité de chacun des chlorures formés.

2° Calculer le volume total de dichlore nécessaire à cette réaction ($V = 24$ l·mol^{-1}).

25 ★★★

On verse un volume $v = 0{,}2$ cm^3 de mercure dans un flacon de dichlore. Il se forme, à froid, du chlorure de mercure I, Hg_2Cl_2 et du chlorure de mercure II, $HgCl_2$.

1° Écrire les équations bilan des réactions chimiques.

2° Dans les conditions de l'expérience 8 % de la masse de mercure conduit à Hg_2Cl_2, le reste à $HgCl_2$. Calculer les quantités de chacun des chlorures formés.

3° Calculer le volume de dichlore nécessaire à ces réactions (μ (Hg) = 13,56 g·cm^{-3}; volume molaire des gaz : $V = 24$ l·mol^{-1}).

5 LA LIAISON DE COVALENCE

1 / De l'atome à la molécule
2 / La liaison de covalence
3 / Géométrie des molécules
4 / Autres édifices covalents : les ions polyatomiques
5 / Ruptures de liaisons covalentes : réactions chimiques

1 / De l'atome à la molécule

1. Notion de liaison chimique

Le modèle d'atome que nous avons décrit dans le chapitre précédent représente l'atome isolé. Or il est rare que les atomes soient indépendants les uns des autres. Des atomes isolés se trouvent principalement dans les gaz « rares » de l'air (He, Ne, Ar, Kr...) et dans les vapeurs métalliques (Na, Hg...).
Dans de nombreux corps, les atomes sont liés les uns aux autres et forment des arrangements plus stables que les atomes pris séparément. Il existe différents types de liaisons interatomiques, que la mécanique quantique tente d'étudier. Nous nous contenterons de décrire des modèles en montrant que **le rôle décisif** dans une telle liaison est toujours **celui des électrons périphériques** des atomes concernés, encore appelés **électrons de valence.**

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à **la liaison de covalence** qui est à la base de la structure des **molécules.**

2. La molécule

• Une molécule est un assemblage d'atomes, identiques ou différents. Comme chaque atome est électriquement neutre, la molécule l'est également.

Une molécule est électriquement neutre.
Une molécule est un édifice stable, qui possède une structure géométrique bien déterminée, définie par les positions relatives des atomes.

• **Modèle moléculaire compact :** afin de se représenter la forme d'une molécule, on en réalise un modèle à l'aide de boules colorées simulant les atomes; un tel modèle est appelé **modèle compact.** A un élément chimique donné est associée une couleur, purement conventionnelle. Les rayons des boules sont en général proportionnels aux « rayons » des atomes qu'elles représentent. Le modèle moléculaire compact donne une bonne idée de l'encombrement de la molécule dans l'espace (fig. 1 *a* et *b*).



FIG. 1 *a. Modèle moléculaire compact du méthane.*



FIG. 1 *b. Modèle moléculaire compact d'acide désoxyribonucléique (ADN).*

3. Corps purs moléculaires

Un corps pur moléculaire est formé de molécules toutes identiques.

a. Corps purs simples moléculaires

Dans un corps pur simple moléculaire, les molécules sont constituées d'atomes tous identiques.

Exemples : dioxygène O_2, trioxygène ou ozone O_3, dichlore Cl_2, diazote N_2.

b. Corps purs composés moléculaires

Dans un corps pur composé moléculaire, les molécules sont constituées d'au moins deux sortes d'atomes.

Exemples : eau H_2O, dioxyde de carbone CO_2, ammoniac NH_3.

2 / La liaison de covalence

1. Exemple des molécules de dichlore et de dihydrogène

a. La molécule de dichlore

• **Formule brute : Cl_2**

• **Structure électronique de l'atome isolé Cl**
L'atome de chlore a pour numéro atomique $Z = 17$. La répartition électronique est donc la suivante :

2 électrons sur le niveau K
8 électrons sur le niveau L
7 électrons sur le niveau M.

Le niveau électronique externe de l'atome de chlore contient 7 électrons. Comme seuls les électrons périphériques interviennent, nous convenons de représenter l'atome de chlore par le schéma suivant (fig. 2) :

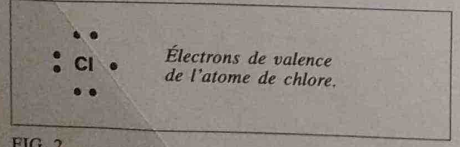


FIG. 2

Les points symbolisent les électrons de la couche externe. Ceux-ci sont regroupés par **paires** ou **doublets.** Sur sa couche externe, l'atome de chlore possède trois doublets d'électrons et un électron appelé **électron célibataire.**

• **Structure électronique de la molécule Cl_2**
Pour constituer une molécule de dichlore, deux atomes de chlore associent leurs électrons célibataires, formant ainsi **un doublet liant,** représenté à la figure 3 *b*. Sur la figure 3 *c*, le doublet liant est schématisé par un trait. La formule ainsi écrite est appelée **formule développée** du dichlore, alors que la formule brute est notée simplement Cl_2.

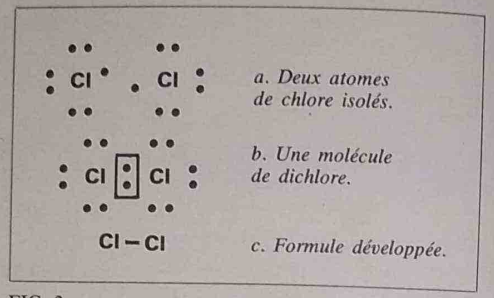


FIG. 3

• **Stabilité**

— Cet édifice est plus stable que l'ensemble des deux atomes séparés. Pour détruire une molécule de dichlore, c'est-à-dire rendre ses atomes indépendants, il faut lui fournir de l'énergie. Cette énergie peut être apportée par chauffage ou par de la lumière riche en rayonnement ultra-violet.

— Nous constatons par ailleurs que chaque atome qui participe à la molécule de dichlore est entouré de **huit électrons périphériques.**

b. Cas particulier de la molécule de dihydrogène

• **Formule brute H_2**

• **Structure électronique de l'atome isolé H**
L'atome d'hydrogène possède un seul électron ($Z = 1$).

• **Structure électronique de la molécule H_2**
Pour former une molécule de dihydrogène, deux atomes d'hydrogène (fig. 4 *a*) mettent en commun un doublet d'électrons (fig. 4 *b*).
La figure 4 *c* représente la formule développée du dihydrogène.

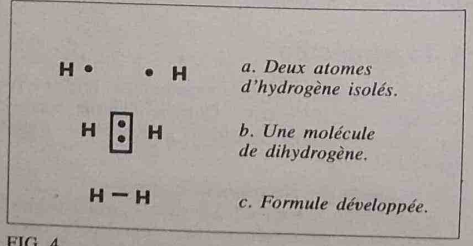


FIG. 4

• **Stabilité**

— Pour détruire une molécule de dihydrogène, il faut lui fournir de l'énergie. La dissociation thermique des molécules de dihydrogène ne commence qu'à partir de 2 000 °C. Cette température élevée montre que le dihydrogène est particulièrement stable. Le dihydrogène est plus stable que le dichlore.

— Dans la molécule de dihydrogène, chaque atome d'hydrogène n'est entouré que de **deux électrons,** alors que, dans la molécule de dichlore, chaque atome de chlore est entouré de **huit électrons périphériques.**

2. Généralisation

a. Définition de la liaison de covalence

Une liaison de covalence entre deux atomes consiste en la mise en commun, par ces deux atomes, d'un doublet (ou paire) d'électrons périphériques.

Ce doublet d'électrons, appelé **doublet liant,** est responsable de la stabilité de la liaison covalente.

b. Règle de l'octet

Cette règle, due à Lewis[1], permet de déterminer le nombre de liaisons covalentes, c'est-à-dire le nombre de doublets liants, qu'un atome d'un élément chimique donné peut établir avec d'autres atomes.

Au cours d'une réaction chimique, les atomes tendent à compléter à huit le nombre de leurs électrons périphériques, à l'exception de l'atome d'hydrogène, qui complète à deux électrons son niveau électronique. Chaque atome acquiert ainsi la structure électronique du « gaz rare » qui le suit dans la classification périodique.

Cette règle souffre très peu d'exceptions. Dans la molécule Cl_2, chaque atome de chlore s'entoure de 8 électrons périphériques. Sa structure électronique devient comparable à celle de l'argon. Dans la molécule H_2, chaque atome d'hydrogène s'entoure de 2 électrons et acquiert ainsi la structure électronique de l'hélium.

c. Interprétation de la liaison de covalence

• La schématisation du doublet liant par deux points (ou un trait), situés entre les deux noyaux, ne doit pas faire penser que ces électrons sont immobiles : il est impossible de déterminer avec certitude la position d'un électron dans un atome ou dans une molécule. La description de la molécule, comme celle de l'atome, doit avoir recours à la mécanique quantique et ce problème reste très complexe pour la plupart des molécules. Nous nous contenterons de dégager quelques idées importantes à partir de l'étude de la molécule de dihydrogène, dont le nuage électronique ne comporte que deux électrons.

• **Retour sur la liaison covalente de H_2**

Dans le chapitre 4, nous avons fait intervenir la notion de probabilité de trouver l'électron unique de l'atome d'hydrogène à une distance r du noyau.

De même, pour interpréter la formation de la molécule H_2, il faut étudier comment évolue la probabilité de présence des deux électrons au voisinage des deux noyaux, lorsque les atomes se rapprochent.

On constate que la molécule est stable, lorsque la probabilité de trouver les deux électrons est particulièrement importante dans la zone située entre les deux noyaux (zone internucléaire de liaison).

Pour une valeur particulière de la distance internucléaire, la densité de charge négative entre les noyaux, due à la présence des électrons, est telle que les effets attractifs entre particules de signes contraires et les effets répulsifs entre particules de même signe se compensent : **la molécule est stable. Le doublet d'électrons est liant** (fig. 5 *a* et 5 *b*).

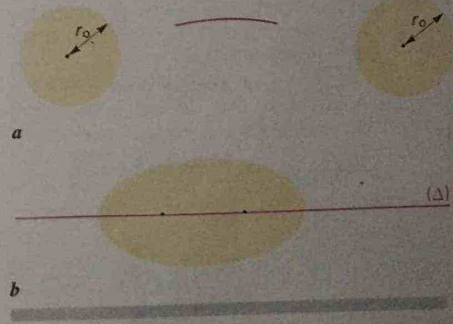


FIG. 5. *Formation d'une molécule de dihydrogène à partir de deux atomes d'hydrogène.*

a. Les deux atomes d'hydrogène sont isolés. Chaque atome possède une symétrie sphérique. Pour chaque atome, on a 95 chances sur 100 pour que l'électron soit à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0, centrée sur le noyau.

b. Lorsque la molécule de dihydrogène est formée, la probabilité de trouver les deux électrons est plus grande au voisinage du segment qui relie les deux noyaux. La molécule présente un axe de révolution (Δ).

(1) Lewis (1875-1946) : physicien et chimiste américain qui étudia, en particulier, la covalence.

3. Autres exemples de molécules

a. Liaisons simples

• **Le chlorure d'hydrogène : HCl**

L'atome d'hydrogène et l'atome de chlore se lient par un doublet d'électrons, conformément à la règle de l'octet[1]. Ils forment une liaison covalente (fig. 6 *a*, *b* et *c*).

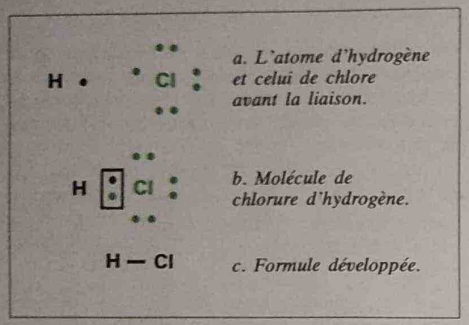


FIG. 6 *Les électrons du doublet de liaison, bien qu'ils soient représentés par des points de couleurs différentes, sont parfaitement indiscernables.*

• **L'eau H_2O**

L'atome d'hydrogène ne peut former qu'un seul doublet liant : il est **monovalent.**
L'atome d'oxygène forme deux doublets liants, pour acquérir la structure électronique du néon : il est **divalent** (fig. 7 *a* et *b*).
La formule développée de la figure 7 *c* est une écriture conventionnelle qui a pour but de représenter les liaisons covalentes. Elle ne donne aucune indication sur la forme géométrique de la molécule.

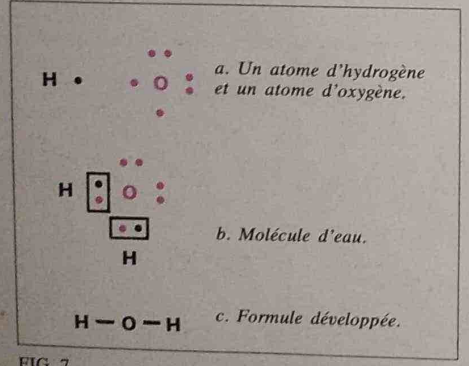


FIG. 7

(1) Même si le mot «octet» (huit) est particulièrement mal choisi dans le cas de l'hydrogène, nous conviendrons d'appeler règle de l'octet la règle énoncée par Lewis.

• **L'ammoniac NH_3**

L'atome d'azote donne trois liaisons covalentes pour ressembler, du point de vue électronique, au néon : il est **trivalent** (fig. 8 *a* et *b*).

La formule développée de la figure 8 *c* ne représente pas la forme géométrique de la molécule d'ammoniac, qui n'est pas une molécule plane.

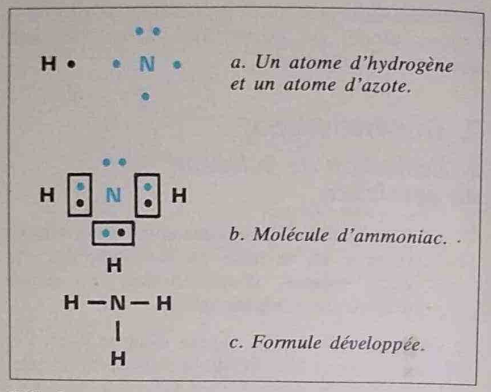


FIG. 8

• **Le méthane CH_4 et l'éthane C_2H_6**

Chaque atome de carbone tend à acquérir la structure électronique du néon. Le carbone est **tétravalent.**

Les figures 9 *a* et *b* représentent la configuration électronique et la formule développée du méthane; les figures 9 *c* et *d*, celles de l'éthane.

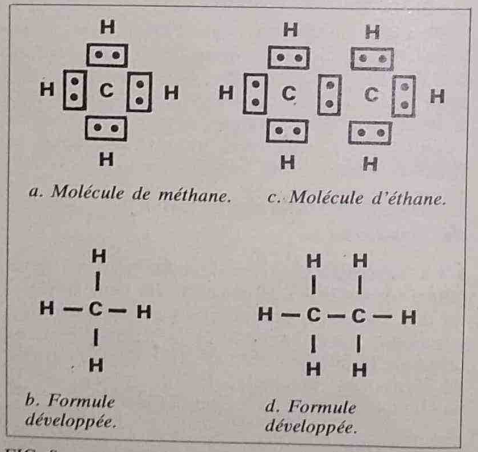


FIG. 9

b. Liaisons multiples

Lorsque deux atomes s'unissent en mettant en commun plusieurs doublets, on dit qu'ils forment des liaisons multiples.

• **Le dioxyde de carbone CO_2**

Chaque atome d'oxygène se lie à l'atome de carbone par une double liaison de covalence. On vérifie que l'oxygène est divalent et le carbone tétravalent (fig. 10 *a* et *b*).

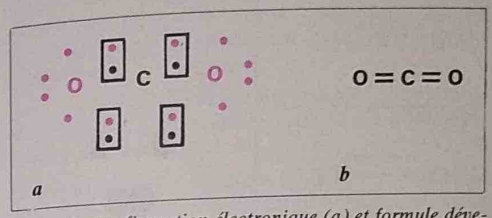


FIG. 10. *Configuration électronique (a) et formule développée (b) de la molécule de dioxyde de carbone.*

• **Le diazote N_2**

Chaque atome d'azote est lié à l'autre par une triple liaison de covalence. Les deux atomes ont mis en commun trois doublets d'électrons.

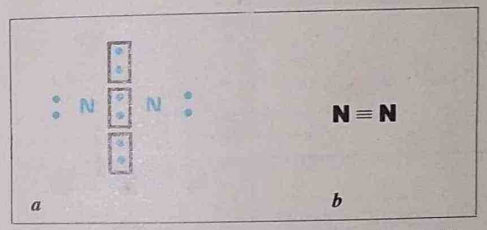


FIG. 11. *Configuration électronique (a) et formule développée (b) de la molécule de diazote.*

3 / Géométrie des molécules

1. La liaison de covalence : liaison dirigée

La formule développée ne prétend pas représenter la forme géométrique de la molécule.
Les chimistes peuvent déterminer par des techniques expérimentales les positions respectives des atomes à l'intérieur d'une molécule. L'étude de la forme géométrique des molécules s'appelle la **stéréochimie.**

a. Longueurs et angles de liaison

La **longueur d'une liaison covalente** est la distance qui sépare les noyaux des atomes liés, à l'équilibre.
Sa valeur dépend de la nature des atomes. Elle est en général de l'ordre de 10^{-10} m.
L'angle formé par les directions de deux liaisons, issues d'un même atome, s'appelle **angle de liaison** (ou angle de valence).

b. Oscillations d'une molécule

Une molécule n'a pas une structure rigide. Les atomes vibrent en permanence autour d'une position moyenne d'équilibre. C'est cette position moyenne qui permet de définir les valeurs des longueurs et des angles de liaison. L'existence de ces vibrations est confirmée expérimentalement par l'étude de la lumière (infrarouge) émise par les molécules (spectres moléculaires).
Plus la température est élevée, plus ces oscillations sont importantes. Si la température est suffisamment élevée, la liaison de covalence finit par se rompre.

c. Modèles moléculaires éclatés

Les modèles moléculaires compacts, qui donnent une bonne idée de la forme des molécules, ne permettent pas de «visualiser» les longueurs et les angles de liaison. Les **modèles moléculaires éclatés,** au contraire, figurent la direction des liaisons par des tiges qui, si possible, ont une longueur proportionnelle à celle des liaisons. Les boules colorées ne représentent plus les atomes, mais indiquent la disposition des noyaux des atomes dans la molécule. Les valeurs des angles de liaison sont respectées.

2. Exemples

Dans le tableau de la figure 12 sont indiquées les caractéristiques géométriques des molécules déjà citées.

• Nous constatons que la longueur de la liaison de la molécule de dihydrogène ($d = 0{,}074$ nm) est inférieure au double de la valeur du rayon atomique ($r_0 = 0{,}053$ nm). Cela confirme que la molécule n'est pas l'ensemble de deux atomes juxtaposés, mais un édifice qui a une structure électronique particulière.

• La molécule de CO_2 est une molécule rectilinéaire : les noyaux des atomes qui forment la molécule sont alignés.

• La molécule d'eau est triangulaire.

• Les molécules d'ammoniac, de méthane et d'éthane ne sont pas des molécules planes.
La molécule d'ammoniac a la forme d'une **pyramide régulière.** Le noyau de l'atome d'azote occupe le sommet de cette pyramide et les

noyaux des trois atomes d'hydrogène forment un triangle équilatéral qui est la base de la pyramide[1].

(1) Les oscillations de la molécule d'ammoniac, responsables du renversement de la pyramide (comparable à celui d'un parapluie), sont à la base de certaines horloges « atomiques ».

La molécule de méthane a une forme tétraédrique.

Le noyau de l'atome de carbone est situé au centre du **tétraèdre régulier,** alors que les noyaux des quatre atomes d'hydrogène en occupent les sommets.

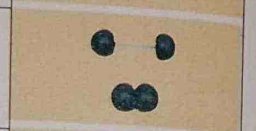
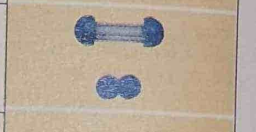
Nom	Formule brute	Formule développée	Géométrie	Modèle éclaté et Modèle compact
dihydrogène	H_2	H—H	H —(0,074 nm)— H	
dichlore	Cl_2	Cl—Cl	Cl —(0,199 nm)— Cl	
chlorure d'hydrogène	HCl	H—Cl	H —(0,127 nm)— Cl	
diazote	N_2	N≡N	N ≡(0,110 nm)≡ N	
eau	H_2O	H—O—H	H, O, H (0,096 nm, 105°)	
dioxyde de carbone	CO_2	O=C=O	O =(0,116 nm)= C =(0,116 nm)= O	
ammoniac	NH_3	H—N—H, H	N, H, H, H (0,101 nm, 107°)	
méthane	CH_4	H, H—C—H, H	H, C, H, H, H (0,11 nm)	
éthane	C_2H_6	H H, H—C—C—H, H H	H, C, H, H, C, H, H (0,154 nm, 0,11 nm, 109°)	

Tableau FIG. 12

4 / Autres édifices covalents : ions polyatomiques

Exemples d'ions polyatomiques

• Un **ion polyatomique est un assemblage d'atomes,** liés entre eux par des liaisons covalentes, qui **a globalement gagné ou perdu des électrons.**

Les électrons étant indiscernables, la charge électrique qui apparaît est affectée à l'ion dans son ensemble.

La répartition des doublets de liaison à l'intérieur de l'ion polyatomique est en général assez complexe.

Nous ne donnerons ni les formules développées, ni les formes géométriques spécifiques de chaque ion polyatomique.

• **Exemples d'ions positifs**

— ion hydronium : H_3O^+
— ion ammonium : NH_4^+.

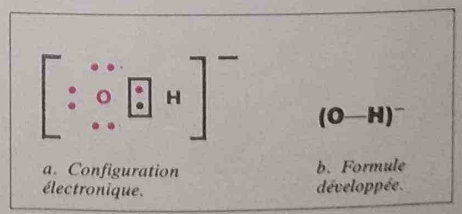
• **Exemples d'ions négatifs**

— ion hydroxyde : OH^-
— ion nitrate : NO_3^-
— ion sulfate : SO_4^{2-}
— ion carbonate : CO_3^{2-}
— ion phosphate : PO_4^{3-}
— ion hydrogénocarbonate : HCO_3^-.

• **Étudions l'exemple simple de l'ion OH^-**

La molécule OH n'existe pas; cet édifice ne satisferait pas à la règle de l'octet pour l'atome d'oxygène qui conserverait un électron célibataire.

L'édifice OH^-, qui a acquis de l'extérieur un électron supplémentaire, est cette fois stable (fig. 13).



a. Configuration électronique. *b. Formule développée.*

FIG. 13. *L'ion hydroxyde.*

5 / Ruptures de liaisons covalentes : réactions chimiques

1. Exemples de combustions

a. Le sodium dans le dichlore

Cette réaction a été décrite dans le chapitre 4 (page 62). Les parois du flacon se recouvrent d'un dépôt blanc de chlorure de sodium.
La réaction se traduit par l'équation bilan :

$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$

Le chlorure de sodium est un composé ionique, formé d'ions sodium Na^+ et d'ions chlorure Cl^-, alors que le dichlore est un réactif à structure covalente. L'énergie thermique apportée permet la rupture de la liaison covalente des molécules de dichlore, ainsi que la rupture des liaisons entre atomes du réseau métallique du sodium. Les atomes de sodium et de chlore libérés échangent entre eux des électrons et deviennent les ions Na^+ et Cl^- du chlorure de sodium.

b. Le propane dans le dioxygène

Lorsque la combustion du propane dans le dioxygène est complète, il se forme du dioxyde de carbone et de l'eau, conformément à l'équation chimique :

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

Ici les réactifs, propane et dioxygène, sont constitués, tous les deux, de molécules.
Les produits formés sont également moléculaires.
Au cours de la réaction chimique, des liaisons covalentes sont rompues grâce à l'énergie apportée et les atomes libérés se réorganisent entre eux, formant ainsi de nouvelles liaisons covalentes, donc de nouvelles molécules.

2. Généralisation

Pour amorcer une réaction chimique où l'un au moins des réactifs a une structure covalente, il faut fournir l'**énergie nécessaire à la rupture de liaisons covalentes.** L'apport d'énergie peut être fourni par une élévation de température ou par de l'énergie lumineuse (réactions photochimiques).
La réaction se poursuit par des chocs, ne mettant en jeu que **deux particules à la fois.**
L'écriture des réactions chimiques qui fait intervenir plusieurs molécules, ou ions, ne traduit pas le mécanisme réel.

Les équations bilan ne traduisent pas les mécanismes réactionnels.

Leur intérêt est d'indiquer les proportions dans lesquelles les réactifs disparaissent et les produits formés apparaissent.

EXERCICES CORRIGÉS

1

Le numéro atomique du soufre est Z = 16.

1° Donnez la structure électronique d'un atome de soufre.

2° Citez un élément chimique qui appartient à la même famille.

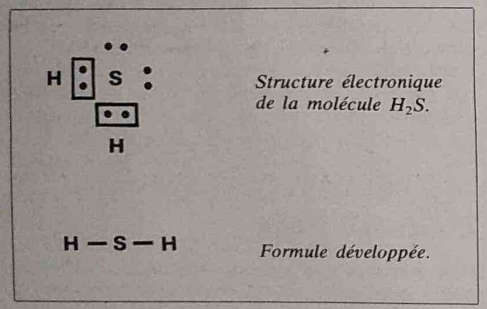
3° Étudiez la structure électronique de la molécule de sulfure d'hydrogène de formule H_2S. Justifiez la stabilité de cet édifice. Quelle forme géométrique lui attribueriez-vous?

1° Un atome de soufre possède 16 électrons dont la répartition est la suivante :

2 électrons sur la couche *K*
8 électrons sur la couche *L*
6 électrons sur la couche *M*.

2° Il possède 6 électrons de valence, donc l'élément soufre se situe dans la colonne VI de la classification périodique simplifiée. Cet élément appartient à la même famille que l'oxygène.

3° Un atome de soufre peut établir deux liaisons covalentes avec d'autres atomes. Il complète ainsi sa couche périphérique à 8 électrons et ressemble à l'argon, du point de vue électronique.
Un atome d'hydrogène ne peut échanger qu'une liaison covalente avec un autre atome. Il complète alors sa couche périphérique à 2 électrons et ressemble à l'hélium.

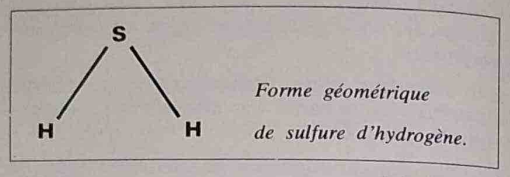


Structure électronique de la molécule H_2S.

Formule développée.

FIG. 1

Dans la molécule de sulfure d'hydrogène, chaque atome d'hydrogène est lié à l'atome de soufre par une liaison de covalence.
Cette molécule ressemble à la molécule d'eau. La molécule de sulfure d'hydrogène, comme la molécule d'eau, a la forme d'un triangle isocèle.



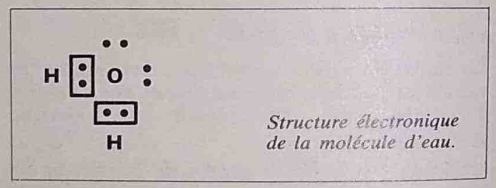
Forme géométrique de sulfure d'hydrogène.

FIG. 2

2

Un élève cite au hasard les formules brutes H_2O, H_3O. Montrer que l'une de ces formules ne peut pas représenter une molécule stable.

Dans la molécule d'eau, chaque atome d'hydrogène est lié à l'atome d'oxygène par une liaison covalente. L'oxygène établit deux liaisons covalentes, conformément à la règle de l'octet. La molécule de formule brute H_2O est stable (fig. 3).
Mais l'atome d'oxygène ne peut pas fixer un atome d'hydrogène supplémentaire, car alors il serait entouré de 9 électrons périphériques, ce qui est en contradiction avec la règle de l'octet.
La formule H_3O a été inventée par l'élève. Elle ne peut pas représenter une molécule stable; seul l'ion H_3O^+ est stable.



Structure électronique de la molécule d'eau.

FIG. 3

EXERCICES PROPOSÉS

1★

Rappeler la structure électronique des atomes d'hydrogène, de fluor et de phosphore.
Donner la structure électronique et la formule développée des molécules de formule brute :

F_2, HF et PH_3.

2★

A l'aide de la répartition électronique des atomes qui les constituent, expliquer la formation des molécules suivantes : CH_4, $CHCl_3$ et CCl_4. Donner les formules développées correspondantes et les formes géométriques de ces molécules.
Les molécules $CHCl_3$ et CCl_4 ont-elles des formes géométriques régulières?

3★★

Le cyanure d'hydrogène HCN et l'éthyne C_2H_2 possèdent une liaison covalente triple. Donner la structure électronique de ces molécules, en la justifiant. Écrire leurs formules développées.

4★★

La méthanamine a pour formule brute CH_5N. Comment les divers atomes sont-ils liés entre eux? Écrire la formule développée de cette molécule.

5★

Un professeur relève dans une copie d'élève les formules brutes suivantes : CH_3, H_2I, C_2F_8, Br_3. Ces formules peuvent-elles représenter des molécules? Rectifier les erreurs de cet élève.

6★

Le propane a pour formule brute C_3H_8. Donner la structure électronique et la formule développée de cette molécule. La molécule de propane est-elle plane?

7★

1° Donner la structure électronique de l'atome de silicium ($Z = 14$). En déduire sa place dans la classification périodique. Citer un élément qui appartient à la même famille.

2° Décrire la molécule de silane SiH_4, en établissant une analogie avec une molécule étudiée dans le cours.

8★

Comparez les structures électroniques de l'ion chlorure d'une part et de l'atome de chlore d'autre part lorsque celui-ci participe à la molécule de chlorure d'hydrogène. Que constatez-vous?

9★

Même question concernant l'ion oxygène O^{2-} et l'atome d'oxygène dans la molécule d'eau.

10★

L'atome de sodium ne s'engage pas dans des composés moléculaires. Pourquoi? Son cas est-il unique?

11★

Justifier l'existence des molécules de difluor, dichlore et dibrome.
Dans ces molécules, les longueurs des liaisons valent respectivement 0,144 nm; 0,199 nm; 0,228 nm. Interpréter l'évolution de la longueur de la liaison.

12★★

Le formol, utilisé comme désinfectant, est obtenu en dissolvant le méthanal dans l'eau. Déterminer la formule développée du méthanal, sachant que ce composé moléculaire a pour formule brute CH_2O.

13★★

Le numéro atomique du soufre est $Z = 16$.

1° Donner la répartition électronique de l'atome de soufre. Combien de liaisons covalentes peut-il établir avec d'autres atomes?

2° Le soufre solide, noté pour simplifier S, est en réalité formé de molécules S_8. Représenter les liaisons entres les divers atomes de soufre. Quelle est une des particularités géométriques de cette molécule?

14★★

Le butane C_4H_{10} fait partie de la série des alcanes qui comprend, entre autres, le méthane et l'éthane.
Donner la structure électronique et la formule développée du butane. Cette molécule est-elle plane?
Existe-t-il une seule structure correspondant à la formule C_4H_{10}? Précisez votre réponse.

6 LES CORPS PURS IONIQUES, LEURS SOLUTIONS AQUEUSES

1/ Exemple de corps pur ionique : le chlorure de sodium
2/ Solutions aqueuses du chlorure de sodium
3/ Les solutions aqueuses ioniques
4/ Concentration. Solubilité

1/ Exemple de corps pur ionique : le chlorure de sodium

1. L'état solide des corps purs

• Un **corps pur** à l'état solide est formé de cristaux plus ou moins gros. Ils sont quelquefois visibles à l'œil nu; quelquefois ils ne le sont pas : on les appelle alors des microcristaux. La structure cristalline n'est donc pas toujours visible. C'est le cas des poudres.
Un **monocristal**(1) est formé d'entités (atomes, molécules ou ions) réparties régulièrement selon un **réseau** tridimensionnel; chaque entité a sa place dans le cristal. L'ensemble est **ordonné** selon des **motifs** ou **mailles** élémentaires qui se répètent périodiquement.

Exemple : Soit un cristal de chlorure de sodium de masse $m = 1\ \mu g = 10^{-6}$ g, non visible à l'œil nu. Évaluons le nombre d'ions Na^+ et Cl^- qui y sont régulièrement disposés. La masse molaire du chlorure de sodium étant $58{,}5\ g \cdot mol^{-1}$, la quantité de chlorure de sodium vaut donc :

$$n = \frac{10^{-6}}{58{,}5} = 1{,}71 \cdot 10^{-8} \text{ mol de NaCl}$$

soit $n.\mathcal{N} = 1{,}71 \cdot 10^{-8} \times 6{,}02 \cdot 10^{23} = 10{,}3 \cdot 10^{15}$ paires d'ions Na^+ et Cl^-.

(1) Vient du grec *monos* : un seul; un monocristal est un cristal unique; un microcristal peut être constitué d'un grand nombre de monocristaux. Il n'existe que très rarement des monocristaux d'une taille telle qu'ils soient visibles à l'œil nu.

Soit 10,3 milliards de millions de paires d'ions régulièrement disposés dans le grain de poudre.

• Les atomes, les molécules ou les ions à l'intérieur d'un cristal ont des mouvements très limités. Ils ne peuvent que vibrer autour de leur position moyenne. Plus la température du cristal est grande, plus les vibrations sont importantes.

Si la température atteint une certaine valeur θ_f (température de fusion du corps pur), l'agitation est telle que les constituants du cristal se séparent : le corps pur passe d'un état ordonné, l'état solide, à un état désordonné, l'état liquide.

Les molécules, les atomes ou les ions qui le constituaient « roulent » les uns sur les autres.

Chacun d'eux peut se déplacer à l'intérieur du volume constant occupé par le liquide.

solide (ordre) $\xrightarrow{\text{fusion}}$ **liquide** (désordre)

Remarque : Certains solides peuvent passer directement de l'état solide à l'état gazeux : on dit qu'ils se subliment. Ce changement d'état se fait à une température θ_s, température de sublimation.

• La valeur de θ_f ou de θ_s renseigne sur les forces qui assurent la cohésion du cristal. Plus θ_f est grand, plus la cohésion du cristal est importante.

• Dans ce chapitre, nous nous limiterons à l'étude des corps purs ioniques. Une annexe traite à la fin du livre (p. 131) à titre documentaire le cas des cristaux non ioniques (covalents, métalliques, cristaux liquides).

2. Les cristaux ioniques

a. Formules statistiques (ou stœchiométriques) des corps purs ioniques

• Un corps pur ionique est nécessairement **composé** d'au moins deux sortes d'ions : les uns positifs, les autres négatifs puisqu'il est électriquement neutre. Par exemple, le chlorure de sodium est formé d'ions sodium Na^+ et d'ions chlorure Cl^- en nombres égaux ; d'où **la formule statistique** de ce corps pur composé NaCl.

Il a été convenu que dans la formule brute d'un composé ionique on n'indiquait pas les charges des ions. La formule est écrite avec les coefficients entiers, les plus petits permettant de traduire l'électro-neutralité.

• **Autres exemples :**
L'iodure de potassium formé d'ions K^+ et d'ions I^- a pour formule KI.
Le fluorure de calcium (ou fluorine) formé d'ions calcium Ca^{2+} et d'ions fluorure F^- a pour formule CaF_2.

• **Mole d'un composé ionique :**
Une mole de chlorure de sodium contient $\mathcal{N}$ ions Na^+ et $\mathcal{N}$ ions Cl^-, une mole de fluorure de calcium contient $\mathcal{N}$ ions Ca^{2+} et $2\mathcal{N}$ ions Cl^-
Leurs masses molaires se calculent respectivement ainsi :

$$M(NaCl) = M(Na) + M(Cl)$$
$$M(CaF_2) = M(Ca) + 2M(F).$$

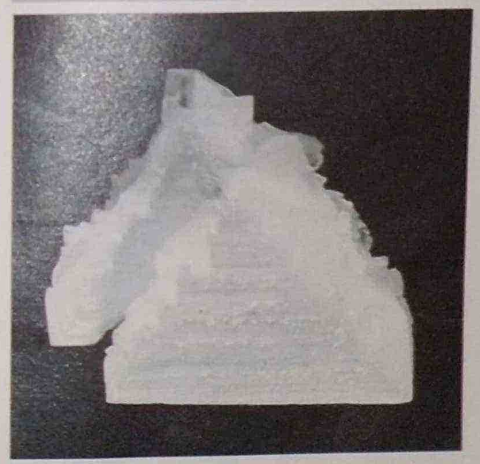


FIG. 1. *Trémie (pyramide creuse) de chlorure de sodium constituée d'un grand nombre de petits cristaux cubiques.*

b. Description d'un monocristal de chlorure de sodium

• Le chlorure de sodium formé lentement par évaporation de l'eau de mer dans les marais salants cristallise sous forme de petites pyramides appelées trémies (fig. 1).

A l'intérieur d'un monocristal les ions Na^+ et Cl^- sont **alternés.** Un ion Na^+ est entouré de six ions Cl^- ; un ion Cl^- est entouré de six ions Na^+. Si on se représente un ion comme une sphère, la distance entre les centres d'un ion Na^+ et d'un ion Cl^- « jointifs » est égale à la somme des « rayons » des deux ions.

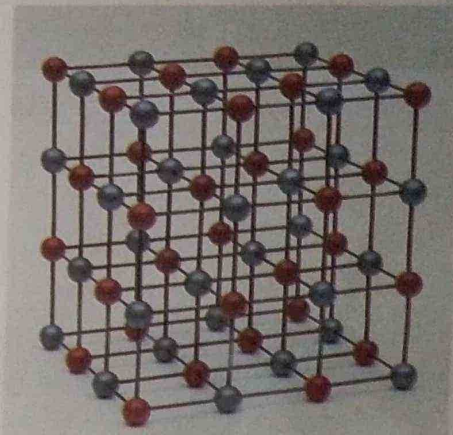




FIG. 2. *Modèles de la structure cubique du chlorure de sodium.*
a. Modèle éclaté : les boules rouges représentent les ions Na^+, les boules grises les ions Cl^-.
b. Modèle compact qui traduit la différence de tailles entres les ions Na^+ représentés par des balles de ping-pong et les ions Cl^- représentés par des balles de tennis.



FIG. 2 *c. Cristaux cubiques de chlorure de sodium (halite) : site de Racalmito (Sicile).*

• Un monocristal peut être considéré comme un empilement de cubes (fig. 2 *a*, *b* et *c*).
L'arête d'un cube mesure $a = 0{,}562$ nm.

c. La liaison ionique

Un ion sodium Na^+ a pour plus proches voisins six ions chlorure.
De même chaque ion chlorure Cl^- a pour plus proches voisins six ions sodium Na^+. Les interactions électrostatiques subies par chaque ion se compensent, lui assurant une position d'équilibre.

La cohésion d'un cristal ionique est due aux interactions électrostatiques entre les ions.

3. Le chlorure de sodium fondu

a. Fusion

Un cristal ionique porté à une température suffisamment élevée fond : les ions se séparent, **l'ordre est détruit.** Par exemple le chlorure de sodium fond à une température de 801 °C, cette température élevée montre que la cohésion du cristal est grande, c'est-à-dire que la liaison ionique conduit à un édifice stable. On note

$$\underset{\text{solide}}{NaCl} \xrightarrow{\text{fusion}} \underset{\text{liquide}}{Na^+ + Cl^-}$$

ordre — désordre

Un cristal de chlorure de sodium est un isolant électrique car les ions qui le constituent sont « bloqués » dans la structure cristalline. Le chlorure de sodium fondu est conducteur : les ions Na^+ et Cl^- sont libres.

b. Électrolyse du chlorure de sodium liquide

• **Expérience :** Réalisons l'expérience schématisée à la figure 3 *a*.

Des cristaux de chlorure de sodium sont portés à une température $\theta > 800$ °C grâce à un bec Mecker. L'électrode reliée au pôle positif du générateur, l'anode, est une barre de graphite. Le creuset d'acier relié au pôle négatif du générateur constitue la cathode (fig. 3 *b*). Un ampèremètre permet de vérifier le passage d'un courant électrique dans le circuit.

On constate qu'un gaz se dégage autour de l'anode. Sur le bord du creuset, au niveau de la surface libre du liquide, apparaissent de temps en temps de petites étincelles jaunes.

• **Conduction du courant**
Le chlorure de sodium liquide est conducteur de l'électricité. Le générateur maintient entre l'anode A et la cathode C une tension $U_{AC} > 0$.

Le courant électrique arrive à l'anode de l'électrolyseur et en ressort à la cathode.

Pendant l'électrolyse, les ions Na^+ se déplacent vers la cathode et sont appelés **cations,** les ions Cl^- se déplacent vers l'anode et sont appelés **anions** (fig. 4).

Le courant électrique dans le liquide est dû aux déplacements simultanés et en sens contraires des anions et des cations.

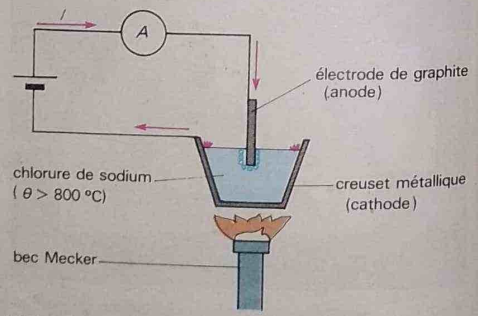


FIG. 3 *a. Schéma du montage d'électrolyse du chlorure de sodium liquide.*

• **Réactions aux électrodes**

— La cathode cède des électrons aux cations Na^+.
Un ion Na^+, captant un électron se transforme en atome :

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

Ce processus est appelé **réduction cathodique**

— L'anode reçoit des électrons de la part des anions Cl^-.
Un ion Cl^-, en cédant un électron se transforme en atome de chlore Cl.
Ce processus est appelé **oxydation anodique.** Les atomes de chlore se combinent pour donner du dichlore :

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

Le générateur entretient le déplacement des électrons à l'extérieur de l'électrolyseur, de l'anode vers la cathode. Lorsque deux moles d'électrons sont prises à la cathode, deux moles d'électrons sont données à l'anode ce qui assure une intensité constante dans le circuit. Donc lorsqu'il se forme deux moles de sodium à la cathode, il se forme une mole de dichlore à l'anode.
Bilan de l'électrolyse :

$$\underset{\substack{\text{chlorure}\\ \text{de sodium}}}{2Na^+ + 2Cl^-} \xrightarrow{\text{électrolyse}} \underset{\text{sodium}}{2Na} + \underset{\text{dichlore}}{Cl_2}$$

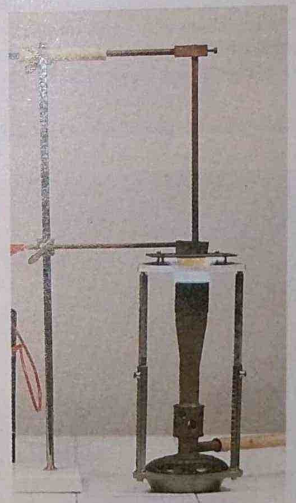


FIG. 3 *b. Dispositif utilisé : creuset en acier (cathode), tige de graphite (anode); bec Mecker; $U_{AC} = 12$ V. La formation du sodium exige un écran de protection; l'observation peut se faire grâce à un miroir incliné au-dessus du dispositif.*

Cette transformation du chlorure de sodium en sodium et en dichlore ne peut pas être une réaction spontanée : elle nécessite l'apport d'énergie électrique de la part du générateur.

Remarque : Les étincelles jaunes observées au niveau de la cathode résultent de la réaction du sodium Na produit avec le dioxygène de l'air. On réalise industriellement l'électrolyse du chlorure de sodium fondu pour la fabrication du sodium. La cathode doit alors être entourée d'un manchon pour éviter la présence de dioxygène.

2 / Solutions aqueuses de chlorure de sodium

1. Dissolution du chlorure de sodium

Les cristaux de chlorure de sodium sont solubles dans l'eau (jusqu'à 360 g de chlorure de sodium par litre d'eau à 20 °C). Lors de cette dissolution, les ions se **dispersent** dans l'eau. La solution obtenue est constituée d'ions Na^+ et d'ions Cl^- en nombres égaux dispersés au milieu des molécules d'eau. La dissolution du cristal est due aux interactions électrostatiques entre les molécules d'eau et les ions; interactions qui provoquent la **dislocation** du cristal.
On représente cette dissolution par l'équation suivante :

$$\underset{\text{solide}}{NaCl} \xrightarrow{\text{dissolution}} \underset{\text{solution}}{Na^+ + Cl^-}$$

La nature ionique de cette solution est confirmée par le fait qu'elle est **conductrice** du courant électrique. Nous allons étudier son électrolyse.

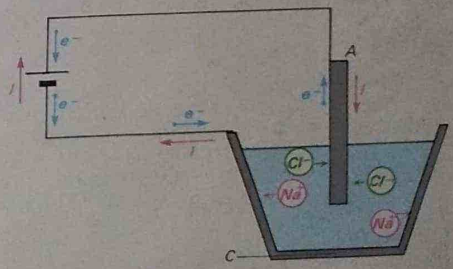


FIG. 4. *Déplacement des porteurs de charge dans le circuit d'électrolyse.*

2. Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium

a. Dispositif

Réalisons l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium.
Utilisons le dispositif de la figure 5. L'électrolyseur est un tube en *U* muni d'une tubulure latérale; les électrodes sont en graphite.

b. Observations

Un dégagement gazeux apparaît sur chaque électrode.

• **A l'anode :** le gaz qui se forme barbote dans de l'eau colorée en bleu par de l'indigo. Pendant l'électrolyse, l'indigo est décoloré, ce qui caractérise le **dichlore** Cl_2.

• **A la cathode,** si un tube effilé traverse le bouchon, nous pouvons recueillir, par déplacement d'air, un gaz incolore, facile à caractériser : le **dihydrogène** H_2. De plus, si nous mettons, au départ, un peu de phénolphtaléïne dans la solution, celle-ci devient rose au voisinage de la cathode : il s'est formé des **ions** OH^-.

c. Conclusion

• **A l'anode :** le dégagement de dichlore s'interprète par la réaction électrochimique suivante :

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2e^-$$

• **A la cathode :** le dihydrogène et les ions OH^- formés ne peuvent provenir que de l'eau. L'équation électrochimique est la suivante :

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

3. Comparaison avec l'électrolyse du chlorure de sodium liquide (ou fondu)

Cette électrolyse a été étudiée précédemment. Les produits de l'électrolyse étaient alors :

— à l'anode : du dichlore

— à la cathode : du sodium.

• **A l'anode,** la réaction est la même dans les deux cas.

• **A la cathode,** les ions Na^+, qui sont les seuls à pouvoir capter des électrons dans le cas du chlorure de sodium liquide, sont, en solution aqueuse, en compétition avec les molécules d'eau.
L'expérience montre que ce sont alors les molécules d'eau qui captent les électrons. Le sodium ne peut pas se former en présence d'eau puisqu'il réagit violemment avec elle (voir chapitre 4).

Dans l'électrolyse d'une solution aqueuse, le solvant, l'eau, peut participer aux réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes.
Cependant, la conduction du courant est assurée, dans les deux cas, par les ions sodium Na^+ et les ions chlorure Cl^-.

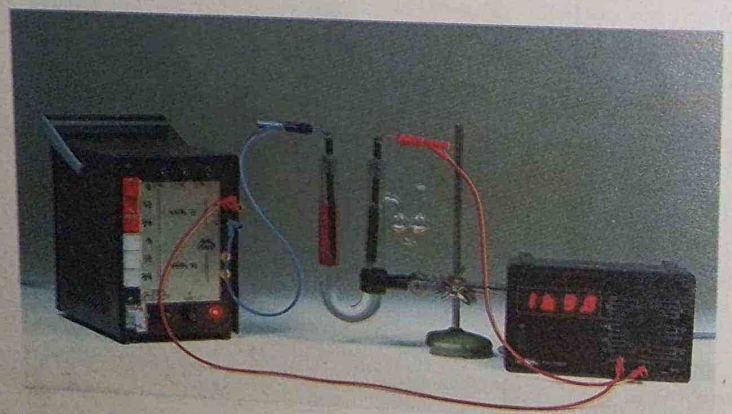


FIG. 5. *Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium* $U_{AC} = 12$ *V;* $I = 169{,}8$ *mA.*

3 / Les solutions aqueuses ioniques

1. Dissolution dans l'eau

• De nombreux corps purs sont plus ou moins solubles dans l'eau. Parmi les solutions obtenues, certaines sont conductrices du courant (*ex. :* solution de chlorure de sodium), d'autres ne le sont pas (*ex. :* solution de saccharose ou « sucre ordinaire »).
Les solutions conductrices contiennent des ions, seuls porteurs de charge susceptibles d'exister en solution (il est exclu de trouver des électrons libres dans une solution). Les solutions non conductrices ne contiennent que des particules neutres (molécules).

• La dissolution d'un composé ionique donne une solution ionique (NaCl; $BaCl_2$; KNO_3...).
La dissolution de certains composés non ioniques peut conduire à une solution ionique (HCl; $FeCl_3$; $AlCl_3$...).

• **Convention d'écriture.**
Si par dissolution d'un corps pur, on obtient une solution ionique, nous traduirons, comme nous l'avons fait pour le chlorure de sodium, la dissolution par une équation.

• Une solution ionique, évidemment électriquement neutre, est un **mélange en proportions déterminées d'ions positifs et d'ions négatifs et d'un nombre quelconque généralement très grand de molécules d'eau. Il est possible de faire apparaître séparément les propriétés des anions et des cations de la solution.**

• **Exemples :**
La dissolution d'une mole de sulfate de cuivre II, $CuSO_4$, donne une mole d'ions Cu^{2+} et une mole d'ions sulfate SO_4^{2-} :

$$CuSO_4 \xrightarrow{\text{dissolution}} Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Le sulfate de cuivre II en solution se note :

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

• La dissolution d'une mole de chlorure de fer III, $FeCl_3$, donne une mole d'ions Fe^{3+} et trois moles d'ions chlorure Cl^- :

$$FeCl_3 \xrightarrow{\text{dissolution}} Fe^{3+} + 3Cl^-$$

Le chlorure de fer III en solution se note :

$$Fe^{3+} + 3Cl^-$$

• La dissolution d'une mole de sulfate de sodium, Na_2SO_4, donne deux moles d'ions Na^+ et une mole d'ions sulfate SO_4^{2-} :

$$Na_2SO_4 \xrightarrow{\text{dissolution}} 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

Le sulfate de sodium en solution se note :

$$2Na^+ + SO_4^{2-}$$

2. Ions anhydres, ions hydratés

a. Cas des ions Cu^{2+}

• **Observations**
Le sulfate de cuivre, de formule $CuSO_4$, se présente, soit sous forme de cristaux bleus, soit sous forme d'une poudre blanche (fig. 6 *a*); dans la nature, on trouve de beaux cristaux bleus (fig. 6 *b*).



FIG. 6. *Cristaux de sulfate de cuivre II.*
a. A gauche : cristaux hydratés bleus.
A droite : cristaux anhydres blancs.

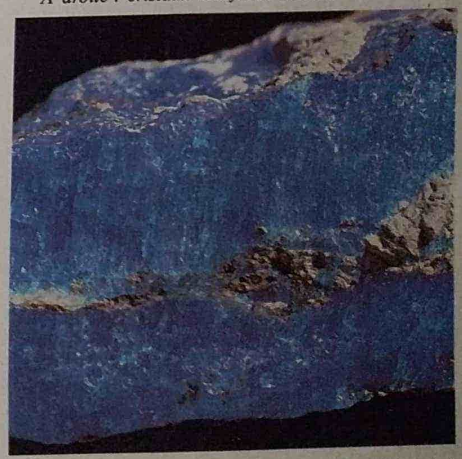


FIG. 6 *b. Cristaux hydratés* ($CuSO_4$, $5H_2O$) *chalcanthite yarapai, Clifton (Arizona).*

• **Expériences**

Dans un bécher contenant environ 50 ml d'eau, à 20 °C, versons rapidement des cristaux blancs de sulfate de cuivre (fig. 7 *a*).

Les cristaux deviennent bleus au contact de l'eau, puis se dissolvent.

Après avoir versé environ 10 g de sulfate de cuivre, la solution, bleue, est à la température de 31 °C (fig. 7 *b*).

Les observations faites sont réversibles : si l'on évapore l'eau de la solution obtenue, on obtient des cristaux bleus; si l'on chauffe fortement ces cristaux, on obtient des cristaux blancs identiques aux cristaux utilisés initialement.

On vérifie facilement que la dissolution des cristaux bleus dans l'eau se fait sans modification de température et conduit à une solution bleue identique à la précédente.

• **Interprétation**

La poudre blanche contient des ions Cu^{2+} anhydres.
Les cristaux bleus contiennent des ions hydratés $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.
L'hydratation des ions anhydres Cu^{2+} en ions hydratés est exothermique.

La coloration bleue d'un cristal ou d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre II est due à la présence d'ions Cu^{2+} hydratés.

b. Autres exemples

D'autres ions changent de couleur quand ils s'hydratent. Ainsi les ions nickel II, ions Ni^{2+}, jaunes lorsqu'ils sont anhydres, deviennent verts lorsqu'ils sont hydratés. Les ions cobalt II, Co^{2+}, bleus à l'état anhydre deviennent roses lorsqu'ils sont hydratés (fig. 8).

c. Généralisation

De façon générale, tout ion présent dans une solution aqueuse est entouré d'un nombre variable de molécules d'eau : il est **hydraté.**

L'hydratation d'un ion est une réaction chimique toujours exothermique.

Les molécules d'eau d'hydratation n'interviennent pas dans le bilan des réactions chimiques auxquelles participe l'ion, c'est pourquoi il est possible d'alléger l'écriture des formules des ions hydratés :

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$: Cu^{2+}_{aq} ou simplement Cu^{2+}

$[SO_4(H_2O)]^{2-}$: $SO^{2-}_{4\,aq}$ ou simplement SO_4^{2-}

(aq : abréviation pour aqueux).

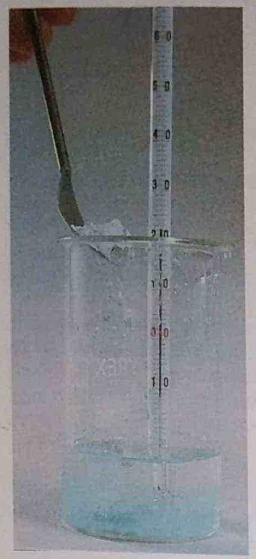


FIG. 7 *a*

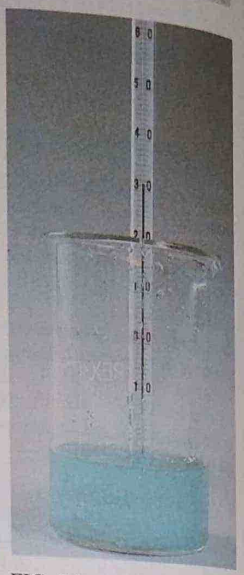


FIG. 7 *b*

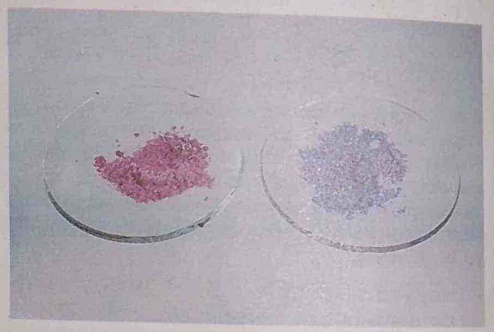


FIG. 8. *Cristaux de chlorure de cobalt II anhydres (bleus), hydratés (roses).*

3. Bilan thermique d'une dissolution

a. Étude expérimentale

• Prélevons une même quantité, 0,1 mole par exemple, des corps suivants, tous solides et blancs :

hydroxyde de sodium : NaOH soit 4 g
chlorure de sodium : NaCl soit 5,9 g
nitrate d'ammonium : NH_4NO_3 soit 8 g

• Dissolvons-les rapidement dans un même volume d'eau (100 ml par exemple) à la **température initiale de 16 °C.** Les températures obtenues en fin de dissolution sont indiquées dans le tableau suivant :

Soluté	Température finale (°C)	Variation de température (°C)
NaOH	24	+8
NaCl	16	0
NH_4NO_3	6	−10

• **Conclusion :** Selon les cristaux utilisés, on observe une dissolution qui peut être :

— exothermique (cas de l'hydroxyde de sodium),

— athermique (cas du chlorure de sodium),

— endothermique (cas du nitrate d'ammonium).

b. Interprétation

• Lorsque les cristaux sont au contact de l'eau, les molécules d'eau pénètrent dans le réseau cristallin, leur présence affaiblit les interactions électrostatiques entre les ions : le **réseau se disloque. Ce phénomène est endothermique.**

• Les ions libérés dans le solvant s'hydratent : ce **phénomène est exothermique.**

• Dans le cas du chlorure de sodium les effets endothermique et exothermique se compensent approximativement : il n'y a pas de variation de température observable (dans nos conditions expérimentales).

• Dans le cas de l'hydroxyde de sodium, l'effet exothermique est le plus important : il y a élévation de la température.

• Dans le cas du nitrate d'ammonium l'effet endothermique est le plus important : il y a abaissement de la température.

4 / Concentration. Solubilité

1. Concentration d'une solution

a. Définition

• La **concentration** c d'une solution, exprimée en $g \cdot l^{-1}$ ou en $l \cdot l^{-1}$, représente la quantité de soluté dissoute dans un litre de solution. Les quantités de soluté sont exprimées en grammes pour les solides et les liquides, en litres pour les gaz.

• **Exemple :** L'eau de la mer Méditerranée contient environ 35 g de chlorure de sodium par litre d'eau de mer; sa concentration vaut :

$$c = 35\ g \cdot l^{-1}$$

b. Concentration molaire d'une solution

• **Concentration molaire d'une solution renfermant un soluté unique**

Soit n_S la quantité de matière (exprimée en moles) de soluté S dissoute dans un volume V de solution.

Par définition, la concentration molaire de la solution obtenue est

$$C_S = \frac{n_S}{V}\ ;\ \text{elle s'exprime en } \mathbf{mol \cdot l^{-1}}$$

En reprenant l'exemple précédent, nous obtenons :

$$C_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{V} \quad \text{avec} \quad n_{NaCl} = \frac{35}{23 + 35{,}5}$$

soit
$$n_{NaCl} = 0{,}60\ \text{mol}$$
$$C_{NaCl} = 0{,}60\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

• **Concentration molaire des ions dans une solution ionique**

Considérons l'exemple de la solution de chlorure de sodium précédente.

Les espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse sont les ions Na^+ et les ions Cl^-. La dissolution d'une mole de chlorure de sodium dans l'eau libère une mole d'ions Na^+ et une mole d'ions chlorure :

$$NaCl \xrightarrow{\text{dissolution}} Na^+ + Cl^-$$

Les concentrations molaires des espèces chimiques effectivement présentes dans la solution sont notées en indiquant l'espèce chimique considérée entre crochets : [ ].

En gardant toujours le même exemple, on a :

$$[Na^+] = \frac{n_{Na^+}}{V} = \frac{n_{NaCl\ \text{introduit}}}{V} = C_{NaCl}$$

$$[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V} = \frac{n_{NaCl\ \text{introduit}}}{V} = C_{NaCl}$$

D'où

$$\mathbf{[Na^+] = [Cl^-] = C_{NaCl} = 0{,}60\ mol \cdot l^{-1}}$$

et
$$[NaCl] = 0.$$

2. Solution saturée. Solubilité

a. Expérience

Dans trois tubes à essai contenant chacun 10 ml d'eau, introduisons respectivement des masses de 2 g, 3 g, 4 g de chlorure de sodium et agitons.

Dans les deux tubes de gauche, tout le solide disparaît; dans le dernier tube, il reste des cristaux non dissous : la **solution est dite saturée** (fig. 9).

La quantité de chlorure de sodium que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau pure est limitée.

L'expérience précédente montre que cette limite est comprise entre 300 g et 400 g de chlorure de sodium par litre d'eau (les tables de constantes indiquent 360 g par litre d'eau à 20 °C).

b. Définition

On appelle *solubilité dans l'eau* la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre, à une température donnée, dans un litre d'eau.

La solubilité s'exprime en $g \cdot l^{-1}$ pour les solides et les liquides et en $l \cdot l^{-1}$ pour les gaz. Elle dépend de la température et de la pression (essentiellement pour les gaz).

Dans des conditions déterminées de température et de pression, la solubilité d'un corps pur dans l'eau est caractéristique de ce corps pur, comme sa densité et ses températures de changement d'état (voir le chapitre 1).

c. Influence de la température

En général, la **solubilité des solides augmente** avec **la température** (la solubilité du « sucre » est plus grande dans l'eau chaude que dans l'eau froide).

En revanche, la **solubilité des gaz diminue** quand **la température augmente** (on peut préparer un gaz au laboratoire en chauffant une solution qui le contient; voir l'exercice 5 du chapitre 1).

• **Remarque :** Sauf dans le cas de solutions très concentrées, il est souvent possible d'assimiler le volume de la solution au volume du solvant.

d. Tableau des solubilités de quelques corps purs dans l'eau

Les solubilités sont données en **grammes par litre de solvant** pour les **solides** et les **liquides**, et en **litre par litre de solvant pour les gaz.**

Les concentrations molaires des solutions saturées sont données en **moles par litre de solution.**

Les valeurs du tableau correspondent aux conditions expérimentales suivantes : 20 °C, pression normale.



FIG. 9



FIG. 10



FIG. 11

Nom	Formule	Solubilité ($g \cdot l^{-1}$)	Concentration molaire de la solution saturée ($mol \cdot l^{-1}$)
SOLIDES			
nitrate d'argent	$AgNO_3$	2278	6,0
nitrate d'ammonium	NH_4NO_3	1920	10,8
hydroxyde de sodium	NaOH	920	14,3
chlorure de sodium	NaCl	360	5,41
chlorure de de baryum	$BaCl_2$	360	1,6
sulfate de sodium	Na_2SO_4	195	1,32
hydroxyde de calcium	$Ca(OH)_2$	1,7	$2,3 \cdot 10^{-2}$
hydroxyde de cuivre	$Cu(OH)_2$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
sulfate de baryum	$BaSO_4$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
chlorure d'argent	AgCl	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
hydroxyde d'aluminium	$Al(OH)_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

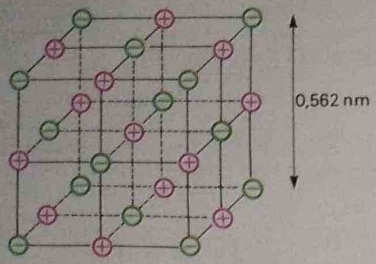
Nom	Formule	Solubilité ($g \cdot l^{-1}$)	Concentration molaire de la solution saturée ($mol \cdot l^{-1}$)
LIQUIDES			
dibrome	Br_2	32	0,2
chloroforme	$CHCl_3$	8,1	$6,7 \cdot 10^{-2}$
éther éthylique	$C_4H_{10}O$	55,7	0,75
propanone	C_3H_6O	miscible en toutes proportions	
GAZ		($l \cdot l^{-1}$)	
chlorure d'hydrogène	HCl	445	13,7
dioxyde de carbone	CO_2	0,89	$3,7 \cdot 10^{-2}$
dichlore	Cl_2	2,6	$1,1 \cdot 10^{-1}$
dioxygène	O_2	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
dihydrogène	H_2	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$

Commentaires : Lorsque les concentrations molaires des solutions saturées sont inférieures à 10^{-3} $mol \cdot l^{-1}$, les solides sont dits **insolubles.**
Une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium : $Ca(OH)_2$ est couramment appelée « eau de chaux » (fig. 10). Une solution de brome dans l'eau est couramment appelée « eau de brome » (fig. 11).

EXERCICES CORRIGÉS

1

Le modèle éclaté de la maille cubique d'un cristal de chlorure de sodium est représenté figure 2 a du cours. L'arête de cette maille est $a = 0{,}562$ nm.



1° Combien de mailles y a-t-il dans un cristal de chlorure de sodium de volume $v = 1$ mm³?

2° Dénombrer à combien de mailles appartient :

— un ion chlorure occupant un sommet d'une maille,

— un ion chlorure occupant le centre d'une face d'une maille,

— un ion sodium occupant le milieu d'une arête d'une maille,

— un ion sodium occupant le centre d'une maille.

3° Combien d'ions Na^+ et d'ions Cl^- peut-on attribuer en propre à une maille cubique?

4° Combien de moles de chlorure de sodium y a-t-il dans $v = 1$ mm³ de chlorure de sodium?

5° En déduire la masse volumique du chlorure de sodium. (Comparer la valeur trouvée avec la valeur donnée par les tables : $\mu = 2{,}17$ g·cm^{-3}.) Données : $\mathcal{N} = 6{,}02 \cdot 10^{23}$; Na : 23 g·mol^{-1}; Cl : 35,5 g·mol^{-1}.

1° Le volume d'une maille cubique vaut a^3; dans un volume v de cristal il y a donc

$$n = \frac{v}{a^3} \text{ mailles cubiques.}$$

$v = 1$ mm³; $a = 5{,}62 \cdot 10^{-7}$ mm

donc $\quad n = \dfrac{1}{(5{,}62 \cdot 10^{-7})^3} = 5{,}63 \cdot 10^{18}$ **mailles.**

2° — Un ion Cl^- au sommet d'un cube appartient à 8 cubes.

— Un ion Cl^- au centre d'une face appartient à 2 cubes.

— Un ion Na^+ au milieu d'une arête appartient à 4 cubes.

— Un ion Na^+ au centre d'un cube appartient à ce cube.

3° • Chacun des 8 ions Cl^- placés aux 8 sommets d'un cube appartient pour $\frac{1}{8}$ à ce cube.

Chacun des 6 ions Cl^- placés aux centres des 6 faces d'un cube appartient pour $\frac{1}{2}$ à ce cube. Un cube contient donc en propre l'équivalent de

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ ions } Cl^-.$$

• Chacun des 12 ions Na^+ placés aux milieux des 12 arêtes du cube appartient pour $\frac{1}{4}$ à ce cube.

L'ion Na^+ placé au centre du cube n'appartient qu'à ce cube.
Un cube contient donc en propre l'équivalent de

$$12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ ions } Na^+.$$

4° Les n mailles cubiques contenues dans 1 mm³ de chlorure de sodium contiennent donc $4n$ ions Na^+ et $4n$ ions Cl^-, soit $\frac{4n}{\mathcal{N}}$ mole de NaCl.

$$N = \frac{4n}{\mathcal{N}} = \frac{4 \times 5{,}63 \cdot 10^{18}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 3{,}74 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

5° La masse de ces N moles vaut

$$m = N \cdot M = 3{,}74 \cdot 10^{-5} (35{,}5 + 23) = 2{,}19 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$$

La masse volumique du chlorure de sodium est donnée par $\mu = \dfrac{m}{v}$:

$m = 2{,}19 \cdot 10^{-3}$ g et $v = 1$ mm³ $= 10^{-3}$ cm³.

donc $\quad \mu = \dfrac{2{,}19 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} = 2{,}19$ g·cm^{-3}.

La valeur trouvée est pratiquement la valeur donnée par les tables.

2

Le sodium métallique est fabriqué par électrolyse du chlorure de sodium fondu.

1° Calculer la masse de chlorure de sodium nécessaire pour obtenir $m = 1$ kg de sodium.

2° Quel volume de dichlore obtient-on en même temps? Volume molaire du gaz : $V = 24$ l·mol^{-1}.

1° L'équation bilan de l'électrolyse du chlorure de sodium fondu s'écrit

$$NaCl \xrightarrow{\text{électrolyse}} Na + \frac{1}{2} Cl_2.$$

1 mol 1 mol $\frac{1}{2}$ mol

On veut obtenir $n(Na) = \dfrac{m}{M(Na)} = \dfrac{1\,000}{23} = 43{,}5$ mol de sodium. Il faut donc utiliser

$$n(NaCl) = 43{,}5 \text{ mol de NaCl}$$

soit une masse

$$m' = 43{,}5 \times M(NaCl)$$
$$m' = 43{,}5 \times 58{,}5 = 2\,540 \text{ g}$$
$$m' = 2{,}54 \text{ kg.}$$

2° Lorsqu'on obtient 1 mole de sodium, on obtient en même temps 0,5 mole de dichlore.
La quantité de dichlore obtenue est donc

$$n(Cl_2) = \frac{n(Na)}{2} = \frac{43{,}5}{2} = 21{,}7 \text{ mol}$$

soit un volume

$$v = 21{,}7 \times V$$
$$v = 21{,}7 \times 24 = 521 \text{ l}$$
$$v = 521 \text{ l.}$$

3

On met $m = 30{,}0$ g de chlorure de baryum dans un bécher de 150 ml et on complète avec de l'eau pure de manière à avoir une solution de volume $V = 150$ ml. On agite. La température de la solution est de 20 °C.

1° Montrer que la solution n'est pas saturée.

2° Calculer les concentrations molaires des ions présents dans la solution.
Les données nécessaires à la résolution de cet exercice sont dans le tableau du cours.

1° Le tableau du cours donne la formule du chlorure de baryum : $BaCl_2$ et la concentration molaire de sa solution saturée à 20 °C : $C_S = 1{,}6$ mol·l^{-1}.
Calculons, en moles, la quantité de chlorure de baryum présente dans 30 g. La masse molaire du chlorure de baryum vaut

$$M = 137{,}4 + 2 \times 35{,}5 = 208{,}4 \text{ g·mol}^{-1}.$$

$m = 30$ g correspondent donc à

$$n = \frac{m}{M} = \frac{30}{208{,}4} = 0{,}144 \text{ mol.}$$

Ces $n = 0{,}144$ mol de chlorure de baryum se trouvent dans une solution de volume $v = 0{,}150$ l ce qui correspond à une concentration molaire

$$C = \frac{n}{v} = \frac{0{,}144}{0{,}150} = 0{,}96 \text{ mol·l}^{-1}$$

$C < C_S$: donc la solution n'est pas saturée : la totalité du chlorure de baryum est dissoute.

2° La dissolution de $BaCl_2$ qui est un composé ionique correspond à une dispersion des ions dans la solution. On peut noter :

$$\underset{\text{solide}}{BaCl_2} \xrightarrow{\text{dissolution}} Ba^{2+} + 2Cl^-.$$

La dissolution d'une mole de $BaCl_2$ donne une mole d'ions baryum Ba^{2+} et deux moles d'ions chlorure Cl^-

La concentration molaire de la solution en chlorure de baryum étant $C = 0{,}96$ mol·l^{-1}, la concentration molaire en ions baryum sera

$$[Ba^{2+}] = C = 0{,}96 \text{ mol·l}^{-1},$$

la concentration molaire en ions chlorure sera

$$[Cl^-] = 2C = 1{,}92 \text{ mol·l}^{-1}.$$

EXERCICES PROPOSÉS

1*

Donner les formules des composés ioniques dont les noms sont les suivants :
chlorure de potassium; chlorure de magnésium; fluorure de calcium; oxyde de magnésium; oxyde de calcium; nitrate de cuivre II; sulfate de fer III; carbonate d'aluminium.
Justifier ces formules par la neutralité électrique du composé en donnant les formules des ions présents.

2*

Donner les noms des composés ioniques dont les formules statistiques sont les suivantes :

FeO; BaO; CsBr; AgCl; AgI
ZnS; $Mg(OH)_2$; $ZnSO_4$; $Pb(NO_3)_2$.

Justifier ces formules par la neutralité électrique du composé en donnant les formules des ions présents.

3*

Le sulfure de plomb (galène) a pour formule PbS. C'est un composé ionique.

1° Quelle est la formule de l'ion sulfure? Justifier la réponse en utilisant le tableau périodique des éléments. En déduire la formule des ions plomb présents dans PbS.

2° PbS cristallise comme NaCl. Représenter sa maille élémentaire.

4**

L'oxyde de magnésium est un corps pur ionique constitué des ions Mg^{2+} et O^{2-}.

1° Justifier les formules de ces ions et donner la formule de l'oxyde de magnésium.

2° Ce corps ionique cristallise comme le chlorure de sodium. Représenter sa maille élémentaire.

5*
On réalise l'électrolyse du chlorure de calcium fondu.

1° Faire un schéma du montage; y indiquer les sens des mouvements des ions.

2° Prévoir, par analogie avec l'électrolyse du chlorure de sodium fondu, les réactions qui se produisent sur les électrodes.

3° Faire le bilan de ces réactions.

6**
On réalise l'électrolyse du chlorure de sodium fondu. Faire un schéma du montage.

1° On récupère 5 g de sodium. Quelle masse de dichlore récupère-t-on en même temps?

2° Quelle masse de chlorure de sodium a-t-on électrolysée?

7**
On électrolyse 10 g de chlorure de sodium fondu. On ne récupère que 2 g de sodium. Quel est le rendement de cette électrolyse?

8**
Pour réaliser l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium on dispose d'une pile (4,5 V) et de deux fils de cuivre.

1° Proposer un montage. Sur un schéma clair, indiquer :

— les noms des électrodes et les pôles,

— les sens des déplacements des ions dans la solution,

— le sens de déplacement des électrons dans les fils.

2° Donner les équations des réactions qui se produisent au contact des électrodes et l'équation bilan de l'électrolyse.

3° On ne recueille que 1 % du gaz formé à l'anode et 20 % du gaz formé à la cathode. Comparer les volumes v_1 et v_2 de ces gaz recueillis en calculant le rapport $\frac{v_2}{v_1}$.

9**
On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium. Le générateur débite un courant continu d'intensité $I = 500$ mA pendant la durée $\Delta t = 2$ min.

1° Calculer la quantité d'électricité q mise en jeu pendant cette électrolyse.

2° En déduire, en moles, la quantité d'électrons reçus par l'anode (ou cédés par la cathode) pendant cette électrolyse.

3° En déduire, en moles, les quantités de gaz formées sur les électrodes.

10*
La solubilité du di-iode I_2 dans l'eau vaut 0,34 $g \cdot l^{-1}$ à 25 °C. Calculer la concentration molaire du di-iode I_2 dans une solution saturée.

11*
Sur une étiquette d'eau minérale, on lit : minéralisation en ions chlorure : 39 mg/l.
Calculer la concentration molaire de cette eau en ions chlorure.

12*
On dissout $m_1 = 2$ g de chlorure de sodium et $m_2 = 2$ g de chlorure de potassium dans de l'eau. La solution a un volume $v = 250$ ml.

1° Quels sont les ions présents dans la solution?

2° Calculer leurs concentrations molaires.

13**
On mélange une solution de chlorure de sodium de concentration $C_1 = 0{,}1$ mol·l^{-1} et de volume $v_1 = 100$ ml et une solution de sulfate de sodium de concentration $C_2 = 0{,}2$ mol·l^{-1} et de volume $v_2 = 150$ ml.

1° Quels sont les ions présents dans le mélange?

2° Calculer leurs concentrations molaires.

14**
On dissout $m_1 = 2$ g de chlorure de cuivre II et $m_2 = 2$ g de chlorure d'aluminium dans de l'eau. Le volume de la solution est $v = 500$ ml.

1° Quels sont les ions présents dans la solution?

2° Calculer leurs concentrations molaires.

15**
Une eau dont le degré de dureté est 3 contient 30 mg de carbonate de calcium par litre d'eau. Calculer la concentration molaire de cette eau en ions Ca^{2+} et en ions CO_3^{2-}.

16*
A partir des indications portées sur l'étiquette d'une bouteille d'eau de Volvic (fig. 1), déterminer :

1° les formules des ions présents dans la solution;

2° la concentration molaire de chaque ion.

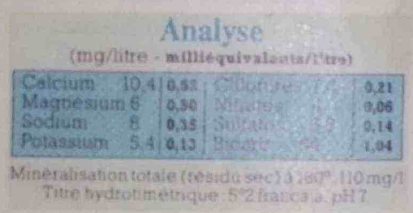


FIG. 1.

17**
Sur l'étiquette d'une bouteille d'eau minérale (Contrex) on peut lire

Anions g/l	Cations g/l
Cl^- 0,006	Ca^{++} 0,451
SO_4^{--} 1,058	Mg^{++} 0,066
NO_3^- 0,001	K^+ 0,003
HCO_3^- 0,386	Na^+ 0,008
NO_2^- 0,000	

1° Indiquez les noms des ions que vous connaissez.

2° Calculez leurs concentrations molaires.

3° Quelle est, d'après vous, la signification de NO_2^- : 0,000 g/l?

18**
Cette étiquette d'eau minérale (fig. 2) ne respecte pas les notations de la chimie et contient des erreurs.

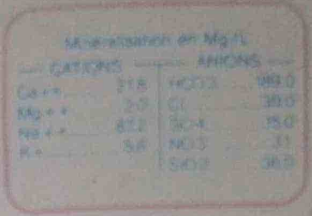


FIG. 2

1° Rectifiez l'unité de la minéralisation.

2° Rectifiez les formules des anions et des cations qui sont inexactes.
(Le dioxyde de silicium SiO_2 ou « silice » n'est pas un ion.)

3° Calculez les concentrations molaires des différents ions.

4° La neutralité électrique de la solution est-elle vérifiée?

19**
On veut fabriquer une solution de sulfate de fer II de concentration molaire $C = 0{,}1$ mol·l^{-1}. Quelle masse de sulfate de fer II hydraté $FeSO_4, 7H_2O$ faut-il dissoudre pour obtenir un litre de solution?

20**
Quelle masse de nitrate de fer III hydraté de formule $Fe(NO_3)_3, 9H_2O$ faut-il dissoudre dans 500 ml d'eau pour obtenir une solution de concentration molaire $C = 0{,}1$ mol·l^{-1}? Calculer la concentration molaire des ions nitrate dans cette solution.

21**
1° Calculer, en moles, la quantité d'eau présente dans un litre d'eau.

2° On dissout $m = 23{,}4$ g de chlorure de sodium dans de l'eau. Le volume de la solution est $v = 1$ l. Calculer, en moles, les quantités d'ions chlorure et d'ions sodium présents dans la solution. Comparer ces quantités à celle de l'eau.

22**
Pour soulager certains maux d'estomac on dissout une cuillerée à café (3 g) de « bicarbonate de sodium » (hydrogénocarbonate de sodium) $NaHCO_3$ dans un verre d'eau (12 cl).

1° Calculer la concentration molaire de la solution.

2° La solubilité de ce composé vaut 69 g·l^{-1}. Combien de cuillérées faut-il en verser dans un verre d'eau pour saturer la solution?

23**
L'oxyde de calcium CaO (chaux vive) réagit avec l'eau pour donner de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ (chaux éteinte), composé ionique.

1° Écrire l'équation de la réaction.

2° L'eau de chaux, utilisée pour caractériser le dioxyde de carbone, est obtenue en mélangeant 1,2 g d'oxyde de calcium et 1 l d'eau. L'hydroxyde de calcium formé est alors complètement dissout. Calculer les concentrations molaires des ions présents dans la solution.

24**
On mélange $v_1 = 20$ ml d'une solution de nitrate d'argent de concentration molaire $C_1 = 0{,}1$ mol·l^{-1} et $v_2 = 30$ ml d'une solution de chlorure de sodium de concentration molaire $C_2 = 0{,}1$ mol·l^{-1}.

1° Calculer, en moles, la quantité d'ions argent apportés par la première solution et la quantité d'ions chlorure apportés par la seconde solution.

2° Le chlorure d'argent est pratiquement insoluble (voir tableau). Les ions argent de la première solution et les ions chlorure de la seconde s'unissent pour donner du chlorure d'argent cristallisé qui précipite. Comment récupérer ce précipité? Calculer la masse de ce précipité séché et déshydraté.

25**
On dissout $m = 2$ g de sulfate de cuivre II anhydre dans de l'eau. Le volume de la solution est $v = 500$ ml.

1° Qu'observe-t-on? Comment interprète-t-on cette observation?

2° Calculer les concentrations molaires des ions cuivre II et des ions sulfate dans la solution.

3° Quel volume d'eau faudrait-il ajouter à la solution précédente pour que ces concentrations soient deux fois plus faibles?

26**
Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre II, la coloration bleue de la solution disparaît lentement et il apparaît une poudre rougeâtre sur la lame de zinc.

1° Essayer d'interpréter ces observations.

2° Sachant que petit à petit le zinc métal se transforme en ion zinc Zn^{2+}, donner l'équation de la réaction qui se produit. Ne pas oublier que la charge électrique totale des réactifs doit être égale à la charge électrique totale des produits.

3° Quelle masse de zinc métal peut-on faire disparaître dans 200 ml d'une solution de sulfate de cuivre II de concentration molaire $C = 0{,}1$ mol·l^{-1}?

27**
Décrire une expérience d'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium et donner les équations des réactions qui se produisent sur les électrodes.

2° Quelle quantité maximale de dichlore, quantité exprimée en mole, peut-on espérer obtenir en électrolysant 250 ml d'une solution de chlorure de sodium de concentration molaire $C = 0{,}2$ mol·l^{-1}?

28**
On électrolyse une solution de chlorure de potassium.

1° En vous servant du tableau périodique des éléments, trouvez la formule du chlorure de potassium et calculez les concentrations molaires des ions présents dans $v = 200$ ml de la solution de concentration molaire $C = 10^{-2}$ mol·l^{-1}.

2° Donnez les équations des réactions qui se produisent sur les électrodes. Justifiez le fait que l'ion potassium se comporte comme l'ion sodium.

3° Lorsqu'on arrête l'électrolyse la concentration de la solution en ions chlorure vaut $C = 8 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1}. Calculez, en moles, la quantité de dichlore formé.

7 ACIDE CHLORHYDRIQUE SOLUTIONS ACIDES

1/Le chlorure d'hydrogène
2/Les solutions d'acide chlorhydrique
3/Notion de pH
4/Autres acides

1/Le chlorure d'hydrogène

1. Caractéristiques du corps pur

• **État physique**
Dans les conditions ordinaires de température et de pression, le chlorure d'hydrogène est un gaz incolore, d'odeur piquante.

Formule : HCl
Masse molaire moléculaire $M = 36{,}5\ g \cdot mol^{-1}$

• **Températures de changement d'état (pression normale)**
Température de liquéfaction : −85 °C.
Température de solidification : −115 °C.
Le chlorure d'hydrogène est facilement liquéfiable. Il peut être transporté liquide sous pression dans des bouteilles.

• **Densité gazeuse**
La densité du chlorure d'hydrogène par rapport à l'air vaut

$$d \approx \frac{M}{29} \approx \frac{36{,}5}{29} \approx 1{,}26.$$

Le chlorure d'hydrogène est un gaz plus dense que l'air.

2. Solubilité dans l'eau

• Le chlorure d'hydrogène est très soluble dans l'eau. A 20 °C, sous la pression atmosphérique, un litre d'eau peut dissoudre environ 450 litres de gaz.

Cette très grande solubilité du chlorure d'hydrogène peut être mise en évidence par l'expérience « du jet d'eau ».

Un flacon d'un litre, plein de chlorure d'hydrogène, fermé par un bouchon, muni d'un tube effilé, est retourné sur une cuve à eau, colorée en jaune par quelques gouttes d'hélianthine (fig. 1).
Après l'introduction de quelques gouttes d'eau dans le flacon, l'eau monte dans le tube, gicle brusquement et emplit tout le flacon.
Les premières gouttes d'eau qui ont pénétré dans le tube ont suffi à dissoudre pratiquement tout le gaz, créant ainsi une dépression dans le flacon et provoquant la montée brutale de l'eau.

• Les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène sont appelées **solutions d'acide chlorhydrique**(1).

(1) Le chlorure d'hydrogène est également appelé acide chlorhydrique.

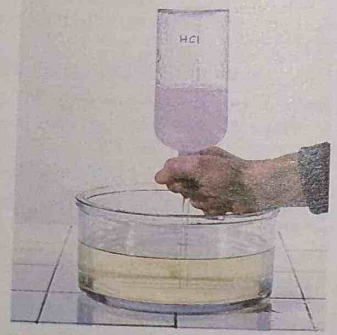


FIG. 1. *Quelques gouttes d'eau dissolvent le chlorure d'hydrogène contenu dans le flacon.*

2. Propriétés des ions H_3O^+

a. Action sur les indicateurs colorés

• Les indicateurs colorés les plus fréquemment utilisés sont :

— l'hélianthine (de *helios* = soleil),

— le bleu de bromothymol (en abrégé B.B.T.),

— la phénolphtaléine.

• **Expérience**

Préparons six tubes à essais.

— Les tubes 1, 3, 5, appelés tubes témoins, contiennent chacun 10 ml d'eau.

— Les tubes 2, 4, 6 contiennent chacun 10 ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 0,1 $mol \cdot l^{-1}$.

Ajoutons dans les tubes 1 et 2 trois gouttes d'hélianthine, dans les tubes 3 et 4 trois gouttes de B.B.T. et dans les tubes 5 et 6 trois gouttes de phénolphtaléine (fig. 3).

On observe, figure 3, que :

— l'héiianthine, jaune dans l'eau, devient rose dans la solution d'acide chlorhydrique,

— Le bleu de bromothymol, vert dans l'eau, devient jaune dans la solution d'acide chlorhydrique,

— La phénolphtaléine, incolore dans l'eau, reste incolore dans la solution d'acide chlorhydrique. La phénolphtaléine ne permet pas de détecter les ions H_3O^+ dans une solution aqueuse.

— La même expérience faite avec une solution aqueuse de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) ne donne aucun changement de couleur, ce qui montre bien que seuls les ions H_3O^+, et non les ions Cl^-, provoquent les changements de teintes des indicateurs colorés.

Les changements de couleur, observés avec l'hélianthine et le bleu de bromothymol, sont dus à la présence d'ions H_3O^+ dans la solution.

• **Remarques**

— Les indicateurs colorés doivent toujours être utilisés en très petites quantités.

— Les teintes obtenues doivent toujours être comparées aux teintes obtenues dans l'eau (teintes témoins).

b. Action sur les métaux

• **Expérience**

Versons une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 3 $mol \cdot l^{-1}$ dans quatre tubes à essais, contenant respectivement :

— de la grenaille d'aluminium (1),

— de la grenaille de zinc (2),

— de la limaille de fer (3),

— de la tournure de cuivre (4) (fig. 4).

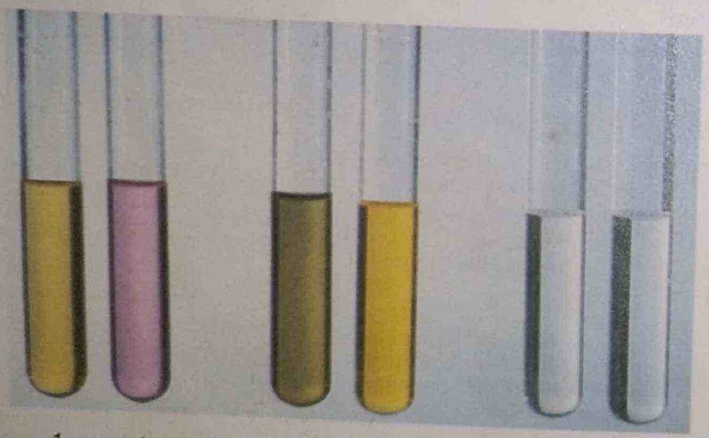


FIG. 3. *Action d'une solution d'acide chlorhydrique sur trois indicateurs colorés.*

3 / Notion de pH

1. Définition

• Nous venons de voir que des propriétés importantes de l'acide chlorhydrique sont dues à la présence d'ions H_3O^+ dans la solution aqueuse; c'est pourquoi il est intéressant de caractériser ces solutions, si elles sont suffisamment diluées, par leur concentration molaire en ions H_3O^+, notée $[H_3O^+]$.

• Lorsque cette concentration est inférieure à 0,1 mol·l^{-1}, ce qui est le plus souvent le cas, nous pouvons l'écrire sous la forme d'une puissance de dix à exposant négatif :

$$[H_3O^+] = 10^{-x} \text{ mol·l}^{-1}$$

Par exemple, si

$$[H_3O^+] = 0{,}01 \text{ mol·l}^{-1} = 10^{-2} \text{ mol·l}^{-1}$$

alors $x = 2$.

• Pour éviter d'utiliser des puissances de dix à exposant négatif, pour les concentrations en ions H_3O^+, on garde la seule valeur x pour les caractériser (1). On pose $pH = x$.

Relation de définition du pH :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol·l}^{-1}$$

Pour la solution envisagée précédemment, pH = 2.

(1) Cette définition est due au chimiste danois S. Sørensen (1868-1939). pH vient de «potentiel hydrogène». Les lettres «p» et «H» sont donc écrites respectivement en minuscule et en majuscule.

• La fonction 10^{-x} est une fonction décroissante de x; plus pH est grand, plus 10^{-pH} est petit.

La concentration molaire en ions H_3O^+ est d'autant plus petite que pH est grand.

• Validité de la relation de définition du pH.
La relation de définition du pH que nous avons donnée n'est valable que pour des concentrations molaires en ions H_3O^+ inférieures à 10^{-1} mol·l^{-1}.

Le pH des solutions étudiées est alors toujours supérieur à 1.

2. Mesures du pH

a. *Le* pH-*mètre*

• L'appareil qui sert à mesurer le pH s'appelle un pH-mètre. Il comprend deux électrodes ou une électrode double, qui plongent dans la solution dont on veut mesurer le pH (voir cours de physique : «amplificateurs opérationnels»). Ces électrodes, très fragiles, doivent être manipulées avec précaution. Il apparaît entre les électrodes une tension électrique, fonction du pH. L'appareil de mesure, qui est en fait un voltmètre électronique, est gradué directement en unité de pH (fig. 7).

• Plongeons les électrodes dans une solution diluée d'acide chlorhydrique. Nous lisons pH = 2,8 et nous en déduisons que cette solution contient $10^{-2,8}$ mole d'ions H_3O^+ par litre, soit $[H_3O^+] = 10^{-2,8}$ mol·l^{-1}.
L'utilisation d'une calculatrice permet d'écrire cette valeur sous forme d'un nombre décimal, en utilisant la touche 10^x ou y^x.
Ici, nous trouvons $10^{-2,8} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}.
La concentration molaire de la solution d'acide chlorhydrique étudiée est

$$C = 1{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ mol·l}^{-1}.$$

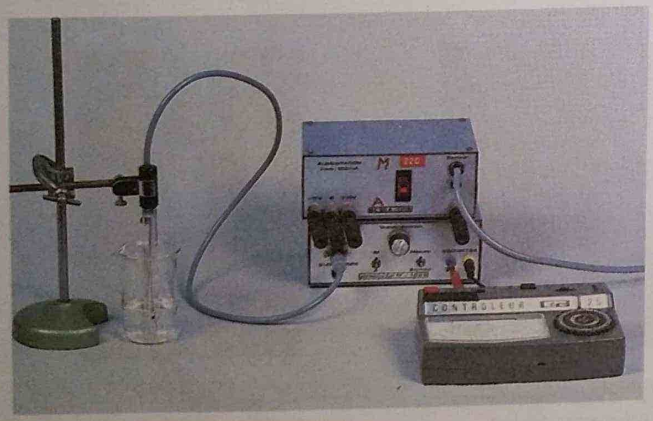


FIG. 7



FIG. 8

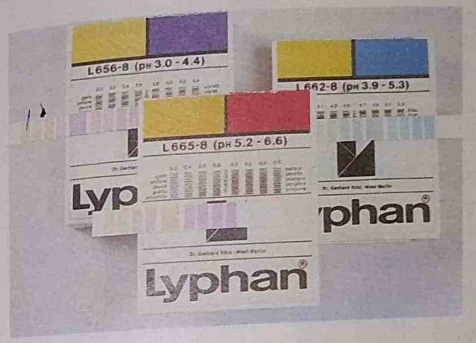


FIG. 9

b. *Papiers* pH

• Un papier pH est un papier imprégné d'un mélange judicieux d'indicateurs colorés. Le fabricant associe à chaque couleur une valeur du pH.

• Prenons l'exemple des papiers «à l'unité». Pour déterminer le pH d'une solution, on dépose, à l'aide d'un agitateur, une goutte de solution sur le bord du papier et on compare la teinte obtenue avec les teintes témoins fournies par le fabricant. Pour la solution utilisée à la figure 8, la couleur prise par le papier correspond à la couleur associée à la valeur 2 du pH par le fabricant. D'où pH = 2.

• Pour des mesures plus précises, on peut utiliser des bandelettes (fig. 9).
Une bandelette doit être trempée complètement dans la solution; elle permet de connaître le pH à 0,2 unité près.

3. Influence de la concentration sur le pH

• Diluons 10 fois la solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire initiale $C_0 = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}.

Cela signifie que sa concentration est divisée par 10 et devient donc $C = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}. La mesure du pH de la solution obtenue donne pH = 3,8, ce qui traduit que

$$[H_3O^+] = 10^{-3,8} \text{ mol·l}^{-1} = 1{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ mol·l}^{-1}.$$

Nous constatons que $[H_3O^+] = C$.

• Nous pouvons diluer à nouveau 10 fois la solution précédente. Nous mesurons pH = 4,8 et vérifions encore que $[H_3O^+] = C$.
Ces expériences pourraient faire croire que le pH augmente indéfiniment avec la dilution. Il n'en est rien :

Une solution d'acide chlorhydrique, de plus en plus diluée, se rapproche de l'eau pure. Au cours de la dilution, son pH évolue vers celui de l'eau pure.

4. pH de l'eau pure

a. *Mesure du* pH *de l'eau pure*

Cette mesure est très délicate, car elle doit être réalisée avec de l'eau parfaitement pure, qu'il est difficile d'obtenir et de conserver(1).

Effectuée dans des laboratoires spécialisés, cette mesure donne :

$$pH = 7{,}0 \text{ à } 25 \text{ °C}.$$

Ceci nous conduit à la conclusion suivante.

A 25 °C, le pH de l'eau pure est égal à 7,0. Le pH d'une solution acide est toujours inférieur à 7,0.

Les solutions acides que nous étudions ont donc des valeurs de pH comprises entre 1 et 7.

b. *Interprétation*

La mesure précédente prouve que l'eau pure contient des ions H_3O^+ à la concentration molaire :

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol·l}^{-1} \text{ à } 25 \text{ °C}.$$

Or, globalement, l'eau est électriquement neutre. Elle contient donc aussi des ions négatifs. Ces ions proviennent d'une réaction qui ne concerne qu'une **proportion infime** des molécules d'eau et qui a pour équation :

$$H_2O + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

et qui entraîne

$$[H_3O^+] = [OH^-].$$

(1) L'eau pure dissout en particulier le dioxyde de carbone CO_2 présent dans l'air, ce qui lui confère d'emblée des propriétés légèrement acides. Ceci explique que l'eau la plus pure dont on dispose au laboratoire (déminéralisée ou distillée) colore elle-même le B.B.T. en jaune.

4 / Autres acides

1. L'acide sulfurique H_2SO_4

L'acide sulfurique est un liquide incolore, sirupeux, plus dense que l'eau, totalement miscible à l'eau. La dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau est très exothermique et peut être dangereuse : il faut toujours verser lentement l'acide dans l'eau, afin que celui-ci descende au fond du récipient et que la couche d'eau absorbe l'énergie dégagée, sinon il y a risque de projection d'acide par vaporisation.

Vérifions que la solution d'acide sulfurique contient des ions.

a. Électrolyse

• Préparons avec précaution une solution diluée d'acide sulfurique et versons-la dans un électrolyseur; le courant passe. La solution d'acide sulfurique contient des ions.
L'acide sulfurique réagit avec l'eau selon la réaction

$$H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

La solution d'acide sulfurique s'écrira plus simplement : $2H^+ + SO_4^{2-}$.
L'ion SO_4^{2-} s'appelle l'ion sulfate.

• **A la cathode,** on observe un dégagement de **dihydrogène,** correspondant à la réaction :

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow.$$

• **A l'anode,** il se produit une réaction plus complexe que nous ne détaillerons pas ici.

b. Indicateurs colorés

Il est facile de vérifier que les teintes prises par les indicateurs colorés dans une solution diluée d'acide sulfurique sont les mêmes que celles obtenues avec une solution diluée d'acide chlorhydrique :

— rose pour l'hélianthine,

— jaune pour le bleu de bromothymol,

— incolore pour la phénolphtaléine.

c. Mesures de pH

Pour une solution de concentration molaire $C = 5 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1} (soit 0,49 g d'acide sulfurique H_2SO_4 par litre de solution), on mesure pH = 2.

Donc $[H_3O^+] = 10^{-2}$ mol·l^{-1}.

Par ailleurs, d'après l'équation

$$H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-},$$

la concentration en ions sulfate SO_4^{2-} est :

$$[SO_4^{2-}] = C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol·l}^{-1}.$$

On vérifie que $[H_3O^+] = 2[SO_4^{2-}] = 2C$.

L'acide sulfurique est un diacide.

2. L'acide nitrique HNO_3

L'acide nitrique est un liquide incolore, mais qui jaunit à la lumière. Il est extrêmement corrosif et les vapeurs attaquent les muqueuses.

a. Électrolyse

Une solution d'acide nitrique diluée conduit le courant électrique. Elle contient donc des ions :

$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

La solution d'acide nitrique s'écrit $H^+ + NO_3^-$.
L'ion NO_3^- s'appelle ion nitrate.

b. Indicateurs colorés

Les teintes prises par les indicateurs colorés dans une solution diluée d'acide nitrique (0,1 mol·l^{-1} par exemple) sont identiques à celles obtenues avec une solution diluée d'acide chlorhydrique.

c. Mesures de pH

Pour une solution de concentration molaire $C = 5 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1} (soit 0,32 g d'acide nitrique HNO_3 par litre de solution), on trouve pH = 2,3.
Donc

$$[H_3O^+] = 10^{-2,3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol·l}^{-1}.$$

La réaction $HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$ permet d'écrire

$$[NO_3^-] = C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol·l}^{-1}.$$

On vérifie donc que :

$$[H_3O^+] = [NO_3^-] = C.$$

L'acide nitrique est, comme l'acide chlorhydrique, un monoacide.

3. Autres acides

• De nombreux autres corps portent le nom d'acide : leurs solutions aqueuses contiennent des ions H_3O^+, en concentration supérieure à 10^{-7} mol·l^{-1}.

• Beaucoup de ces corps existent à l'état naturel et sont connus depuis longtemps; ils ont souvent gardé des noms usuels non conformes à la nomenclature actuelle.

Par exemple :

— l'acide éthanoïque (ou acide acétique) est le principal constituant du vinaigre;

— l'acide citrique se trouve dans le jus de citron, mais aussi dans de nombreux autres fruits;

— l'acide lactique résulte de la fermentation du lait (fabrication de yaourts), des légumes (obtention de choucroute ou de concombres lacto-fermentés); il se forme dans les muscles, lors des contractions musculaires.

1

L'acide bromhydrique de formule moléculaire HBr est un monoacide.

1° Quels sont les ions présents dans une solution d'acide bromhydrique?

2° Déterminer la quantité d'ions H_3O^+, exprimée en mole, que renferme un volume $V = 50$ cm³ d'une solution d'acide bromhydrique de pH = 3,1. (On donne : $10^{0,9} = 7,9$.)

1° Lorsqu'une molécule de monoacide réagit avec l'eau, elle donne naissance à un ion H_3O^+ et à un ion négatif Br^- :

$$HBr + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Br^-$$

La solution d'acide bromhydrique contient **des ions H_3O^+ et des ions Br^-** (ions bromure).

2° Le pH de la solution est égal à 3,1.
D'où :

$$[H_3O^+] = 10^{-3,1} = 10^{0,9} \times 10^{-4} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Un litre de solution contient $7,9 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions H_3O^+. 50 cm³, c'est-à-dire 50 ml, de solution contiennent donc :

$$7,9 \times 10^{-4} \times \frac{50}{1000} \approx \mathbf{4,0 \cdot 10^{-5}\ mol\ d'ions\ H_3O^+}$$

Remarque : Puisqu'il s'agit d'un monoacide, le nombre de moles d'ions Br^- dans la solution est aussi de $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol.

2

On fait agir 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration molaire 1 mol·l⁻¹, sur de la grenaille de zinc en excès.

1° Quel volume de gaz peut-on espérer recueillir? (Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire gazeux est $V = 24$ l·mol⁻¹.)

2° Quelle masse de solide recueillera-t-on, après filtration et évaporation de la solution obtenue?

1° L'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc se traduit par l'équation de réaction simplifiée :

$$2H^+ + Zn \longrightarrow H_2\uparrow + Zn^{2+}.$$

En tenant compte des ions spectateurs,

$$\underbrace{2H^+ + 2Cl^-}_{\text{acide chlorhydrique}} + Zn \longrightarrow H_2\uparrow + \underbrace{Zn^{2+} + 2Cl^-}_{\text{chlorure de zinc}}$$

Le gaz recueilli est du dihydrogène. L'équation de réaction signifie que 2 moles d'acide, par action sur 1 mole de zinc, donnent une mole de dihydrogène.
Calculons le nombre de moles d'acide n_a utilisé dans les conditions de l'expérience :

$$n_a = 1 \times 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Nous obtenons donc :

un nombre de moles de dihydrogène : $n_{H_2} = \frac{n_a}{2}$

soit $n_{H_2} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol,

et un volume de dihydrogène : $v_{H_2} = n_{H_2} \times V$

soit $v_{H_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 24 = 0,6$ l

$$\mathbf{v_{H_2} = 600\ ml}$$

2° Comme le zinc est en excès, la filtration élimine le zinc qui n'a pas réagi. Par évaporation de la solution obtenue, on recueille un solide blanc qui est du chlorure de zinc $ZnCl_2$.
Deux moles d'acide, par action sur le zinc, donnent une mole de chlorure de zinc.
Soit n_{ZnCl_2} le nombre de moles de chlorure de zinc formé :

$$n_{ZnCl_2} = \frac{n_a}{2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La masse de chlorure de zinc correspondante est :

$$m_{ZnCl_2} = n_{ZnCl_2} \times M(ZnCl_2),$$

avec

$$M(ZnCl_2) = M(Zn) + 2M(Cl) = 136,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

D'où $m_{ZnCl_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 136,4$

$$\mathbf{m_{ZnCl_2} = 3,41\ g}$$

3

Le but de cet exercice est de montrer que l'eau pure n'est que très faiblement ionisée.

1° Déterminer, en moles, les quantités d'ions H_3O^+, d'ions OH^- et de molécules H_2O, présentes dans un litre d'eau à 25 °C.

2° En déduire la proportion de molécules d'eau ionisées.

1° A 25 °C, le pH de l'eau pure vaut : pH = 7,0. Il en résulte que la concentration molaire en ions hydronium est

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

Comme $H_2O + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$, la concentration molaire en ions hydroxyde est :

$$[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Or un litre d'eau a une masse de 1 000 grammes et une mole de molécules H_2O a une masse de 18 grammes. Le nombre de moles de molécules H_2O présentes dans un litre d'eau vaut :

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M(H_2O)} = \frac{1\,000}{18} = 55,5 \text{ mol.}$$

Donc un litre d'eau à 25 °C renferme :

10^{-7} mole d'ions H_3O^+, 10^{-7} mole d'ions OH^- et 55,5 moles de molécules H_2O.

2° Dans l'eau pure à 25 °C,

$$\frac{n_{H_3O^+}}{n_{H_2O}} = \frac{n_{OH^-}}{n_{H_2O}} = 10^{-7} \times \frac{18}{1\,000} = 1,8 \cdot 10^{-9} \approx 2 \cdot 10^{-9}.$$

Donc, en moyenne, pour un milliard de molécules H_2O, il n'y a que deux ions H_3O^+ et que deux ions OH^-. Cette ionisation est bien trop faible pour que l'eau pure puisse être électrolysée.

13**
On ajoute 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de pH = 2 à 90 ml d'eau salée de concentration massique 12 g·l^{-1}.

1° Calculer la concentration molaire des ions H_3O^+, Cl^- et Na^+ dans la solution obtenue.

2° Déterminer la nouvelle valeur du pH.

14**
On prépare du dihydrogène par action d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 1 mol·l^{-1} sur du zinc.

1° Quelle masse minimale de zinc doit-on utiliser pour recueillir 1 l de gaz dans les conditions normales?

2° Quel volume de solution faut-il utiliser?

15***
1° Quel volume de dihydrogène mesuré dans les conditions normales peut-on obtenir par action d'une solution d'acide chlorhydrique sur 13 g de zinc?

2° Quel sera alors le volume minimal de solution d'acide chlorhydrique de densité 1,4 nécessaire pour produire cette réaction?

16*
On fait agir une solution de nitrate d'argent en excès sur 10 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique. Après avoir filtré et lavé le précipité, on le pèse et on trouve 1,2 g.
Quelle est la concentration molaire de la solution d'acide chlorhydrique?

17**
1° On désire fabriquer $v_1 = 200$ ml de solution d'acide chlorhydrique de $pH_1 = 2$. Calculer le volume v de chlorure d'hydrogène nécessaire (volume molaire $V = 24$ l·mol^{-1}).

2° Quel volume v_2 d'eau faut-il ajouter à ces $v_1 = 200$ ml de solution pour que le pH prenne la valeur $pH_2 = 4$?

3° Calculer les concentrations molaires des ions présents dans la nouvelle solution obtenue.

18**
On réalise l'électrolyse d'un litre d'une solution à 0,1 mol·l^{-1} d'acide chlorhydrique.

1° Quel volume de gaz peut-on espérer recueillir à la cathode?

2° Combien de temps durera l'expérience, si l'intensité du courant est maintenue constante et vaut 4 A?

19**
On fait agir une solution d'acide chlorhydrique sur 11,2 g de fer. Après réaction, tout le fer métallique a disparu.

1° Quels sont la nature et le volume du gaz qui s'est dégagé?

2° Quelle est la nature du solide obtenu après évaporation de la solution? Calculer sa masse.

3° Cette expérience a-t-elle pu être réalisée avec 20 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration molaire vaut 1 mol·l^{-1}?

20**
Le chlorure d'hydrogène est préparé industriellement par combustion du dihydrogène dans le dichlore.

1° Donner l'équation-bilan de la réaction.

2° Quel volume de chlorure d'hydrogène peut-on obtenir :

a) à partir de 100 m^3 de dihydrogène et de 100 m^3 de dichlore;

b) à partir de 100 m^3 d'un mélange comprenant 25 % de dihydrogène et 75 % de dichlore (% en volumes)? Volume molaire des gaz : 24 l·mol^{-1}.

21**
On dissout 2 l de chlorure d'hydrogène dans 200 cm^3 d'eau.

1° Quel est le volume de la solution? Justifier.

2° Calculer les concentrations molaires des ions dans la solution.

3° On ajoute 1 g de zinc dans cette solution. Restera-t-il du zinc? Quel sera le volume du gaz formé?

8 HYDROXYDE DE SODIUM : NaOH SOLUTIONS BASIQUES

1/Hydroxyde de sodium ou soude
2/Solutions aqueuses de soude
3/pH des solutions de soude
4/Autres solutions basiques

1/Hydroxyde de sodium ou soude

1. Caractéristiques du corps pur

• **État physique**
L'hydroxyde de sodium, de formule **NaOH**, de masse molaire $M = 40$ g·mol^{-1}, souvent appelé **soude**, est un corps solide dans les conditions ordinaires de température et de pression. Il est constitué de cristaux à structure ionique formés d'ions sodium Na^+ et d'ions hydroxyde OH^- (fig. 1).

Il est commercialisé habituellement sous forme de pastilles ou de paillettes blanches.

• **Températures de changement d'état**
Densité : $d = 2{,}13$.
Température de fusion : 318 °C.
Température d'ébullition : 1390 °C.

2. Électrolyse de la soude fondue

• **Expérience**
Le dispositif est représenté sur la figure 2.
L'électrolyse est délicate à réaliser. Elle demande un chauffage énergique et la production de sodium qui l'accompagne nécessite la protection d'un écran.



FIG. 1. *Microcristaux d'hydroxyde de sodium observés en lumière polarisée.*

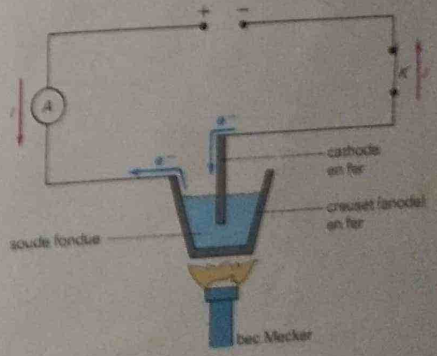


FIG. 2

L'observation peut se faire grâce à un grand miroir incliné placé au-dessus du dispositif (fig. 3).

On constate au niveau de la cathode la formation de sodium métallique Na, qui s'enflamme spontanément au contact de l'air (flamme jaune) et au niveau de l'anode un dégagement gazeux. Son analyse montrerait qu'il s'agit d'un mélange de dioxygène et de vapeur d'eau.

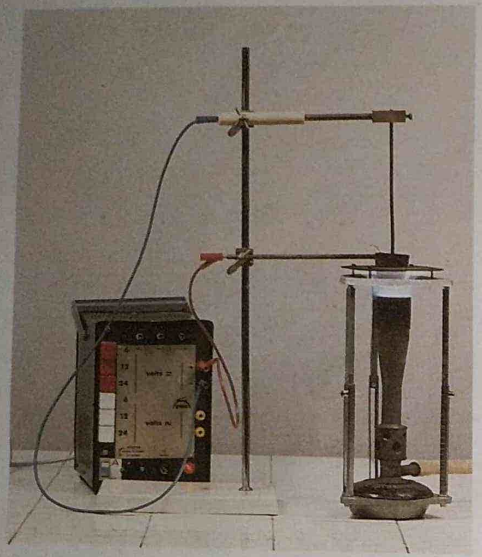


FIG. 3. *Électrolyse de la soude liquide : anode et cathode en fer.*

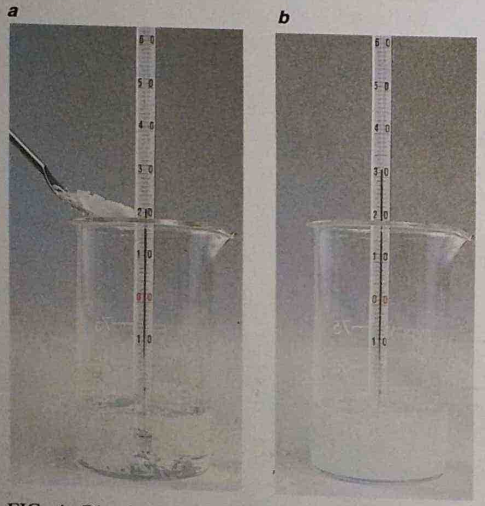


FIG. 4. *Dissolution de l'hydroxyle de sodium.*
a. $\theta = 22$ °C. *b.* $\theta' = 32$ °C.

- **Réactions électrochimiques aux électrodes**

Les observations précédentes s'interprètent ainsi :

Les ions sodium Na^+ prennent des électrons à la cathode

$$2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$$

Les ions hydroxyde OH^- donnent des électrons à l'anode

$$2OH^- \longrightarrow \frac{1}{2} O_2\uparrow + H_2O\uparrow + 2e^-.$$

3. Solubilité dans l'eau

• Nous avons vu au chapitre 6 que l'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau : la solubilité à 20 °C vaut 920 $g \cdot l^{-1}$.
La dissolution est exothermique (fig. 4 *a* et 4 *b*).
On trouve dans le commerce des solutions très concentrées ($C = 10$ $mol \cdot l^{-1}$) appelées lessives de soude.

• L'hydroxyde de sodium absorbe spontanément l'humidité de l'air : on dit que la soude est **déliquescente**(1) (fig. 5).
Si la soude venait au contact de la peau elle fixerait l'eau des cellules. Il y aurait risque de brûlures : on dit que la soude est **caustique.** C'est un produit dangereux qui doit être manipulé avec les plus grandes précautions (fig. 6).

(1) L'hydroxyde de sodium doit être conservé dans des flacons soigneusement bouchés. Il peut être utilisé pour dessécher des gaz qui ne réagissent pas avec lui (par exemple l'ammoniac).

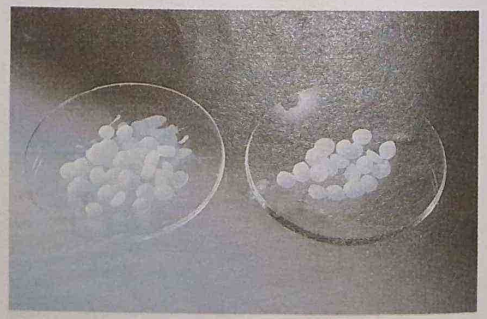


FIG. 5. *Dans la soucoupe de gauche, les pastilles de soude sont restées au contact de l'air : elles ont fixé de l'eau et collent à la soucoupe.*



FIG. 6. *Exemple d'un produit ménager dangereux parce qu'il contient de la soude.*

2 / Solutions aqueuses de soude

La solution aqueuse contient les ions sodium et hydroxyde dispersés, en concentrations égales. Dans une solution de concentration molaire C :

$$[Na^+] = [OH^-] = C.$$

1. Électrolyse

- **Expérience**

Le dispositif est représenté par la figure 7 *a*.
On observe un dégagement gazeux sur chaque électrode. Le volume de gaz dégagé à la cathode est deux fois plus important que celui dégagé à l'anode (fig. 7 *b*).
Ces deux gaz incolores sont faciles à caractériser :

à l'anode il s'agit de dioxygène;
à la cathode il s'agit de dihydrogène.

- **Réactions aux électrodes**

A l'anode :

$$2OH^- \longrightarrow \frac{1}{2} O_2\uparrow + H_2O + 2e^-.$$

A la cathode :

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-.$$

Comme dans le cas de l'électrolyse du chlorure de sodium en solution (chap. 6), c'est l'eau qui prend des électrons à la cathode.

- **Bilan de l'électrolyse**

Pendant l'électrolyse, le nombre d'électrons fournis à l'anode par les ions OH^- est égal au nombre d'électrons cédés par la cathode aux molécules d'eau.

a



b

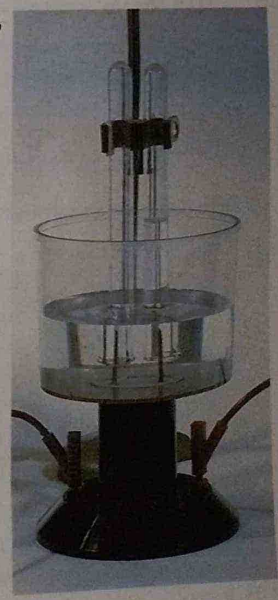


FIG. 7. *Électrolyse d'une solution de soude.*
a. Ensemble du dispositif.
b. Tubes contenant les gaz.

Lorsque deux moles d'électrons sont fournies à l'anode, deux moles d'électrons sont cédées par la cathode. En associant les deux équations des réactions qui se produisent sur les électrodes, on obtient :

$$2H_2O + 2OH^- \longrightarrow H_2^\uparrow + 2OH^- + \frac{1}{2}O_2^\uparrow + H_2O$$

Le bilan de l'électrolyse peut donc s'écrire :

$$H_2O \xrightarrow{\text{électrolyse}} H_2^\uparrow + \frac{1}{2}O_2^\uparrow.$$

Le bilan de l'électrolyse est donc une décomposition de l'eau. La quantité de soude dans la solution ne varie pas, mais il faut noter que l'électrolyse serait impossible sans la présence des ions Na^+ et des ions OH^- qui assurent le passage du courant.
Le bilan montre qu'il se forme une mole de dihydrogène pour une demi-mole de dioxygène : le volume du dihydrogène formé est donc deux fois plus grand que celui du dioxygène.

• **Conclusion**

Les propriétés d'une solution d'hydroxyde de sodium (encore appelée soude) sont celles des ions hydroxyde OH^- et des ions sodium Na^+. Les propriétés les plus importantes sont dues aux ions OH^-. On les appelle *propriétés basiques*.

2. Propriétés des ions OH^-

a. Action sur les indicateurs colorés

• Préparons six tubes à essais (fig. 8) :

— les tubes 1-3-5 contiennent 10 ml d'eau;

— les tubes 2-4-6 contiennent 10 ml de solution de soude de concentration molaire $C = 0{,}1$ mol·l^{-1}.

Ajoutons :

— dans les tubes 1 et 2 trois gouttes d'hélianthine;

— dans les tubes 3 et 4 trois gouttes de B.B.T.;

— dans les tubes 5 et 6 trois gouttes de phénolphtaléine.

• On observe que :

— l'hélianthine jaune dans l'eau reste jaune dans la solution de soude;

— le bleu de bromothymol vert dans l'eau devient bleu dans la solution de soude;

— la phénolphtaléine incolore dans l'eau devient rose dans la solution de soude.

Ces changements de couleur ne se produisent pas dans une solution de chlorure de sodium; ils ne sont donc pas dus aux ions Na^+.

Les changements de couleur du bleu de bromothymol et de la phénolphtaléine sont dus aux ions hydroxyde OH^-.

L'hélianthine ne permet pas de déceler la présence d'ions OH^- dans une solution aqueuse.

b. Action sur des solutions contenant des ions métalliques

• Préparons deux séries de cinq tubes contenant respectivement

Tube 1 : une solution de sulfate de cuivre II.
Tube 2 : une solution de sulfate de zinc.
Tube 3 : une solution de sulfate de fer II.
Tube 4 : une solution de chlorure de fer III.
Tube 5 : une solution de chlorure d'aluminium.

Ces solutions ont même concentration molaire $C = 0{,}1$ mol·l^{-1} (fig. 9*a*).

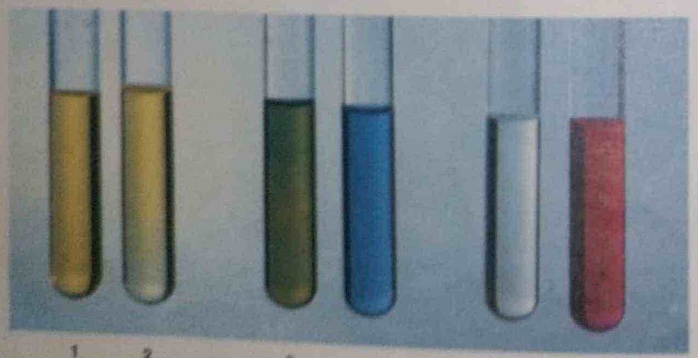


FIG. 8

Ajoutons dans chaque tube de la seconde série quelques gouttes de solution de soude de concentration molaire $C = 1$ mol·l^{-1}. Il apparaît immédiatement des précipités (1) solides, plus ou moins gélatineux, de couleurs diverses (fig. 9*b*).
On obtient les mêmes précipités quel que soit l'anion accompagnant le cation métallique dans la solution. Dans ces réactions les **anions sont des ions spectateurs.**

(1) Si nous mettons un excès de solution de soude, les hydroxydes de zinc et d'aluminium formés disparaissent : ils se redissolvent. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 11.

On n'obtient aucun précipité en remplaçant dans l'expérience la solution de soude par une solution de chlorure de sodium : **les ions sodium Na^+ sont des ions spectateurs.**

• **Conclusion**

Les précipités obtenus résultent d'une réaction chimique entre les ions hydroxyde de la solution de soude et les ions métalliques.

L'ensemble des observations et les équations des réactions chimiques est rassemblé dans le tableau ci-dessous.

Corps mis en solution	Ion métallique dans la solution	Précipité obtenu par action de la soude	Réaction chimique réalisée
sulfate de cuivre II $CuSO_4$ ou nitrate de cuivre II $Cu(NO_3)_2$	Cu^{2+} bleu	$Cu(OH)_2$ bleu hydroxyde de cuivre II	$Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underline{Cu(OH)_2}$
sulfate de zinc $ZnSO_4$ ou chlorure de zinc $ZnCl_2$	Zn^{2+} incolore	$Zn(OH)_2$ blanc hydroxyde de zinc	$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underline{Zn(OH)_2}$
sulfate de fer II $FeSO_4$	Fe^{2+} vert pâle	$Fe(OH)_2$ vert hydroxyde de fer II	$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underline{Fe(OH)_2}$
sulfate de fer III $Fe_2(SO_4)_3$ ou chlorure de fer III $FeCl_3$	Fe^{3+} rouille	$Fe(OH)_3$ rouille hydroxyde de fer III	$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \underline{Fe(OH)_3}$
sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ ou chlorure d'aluminium $AlCl_3$	Al^{3+} incolore	$Al(OH)_3$ blanc hydroxyde d'aluminium	$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \underline{Al(OH)_3}$

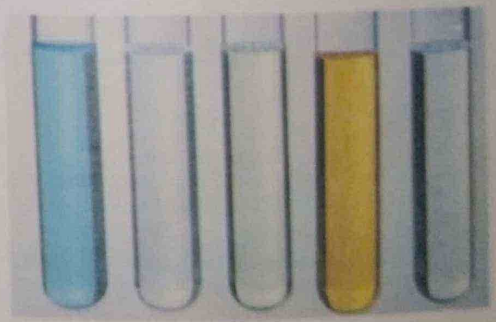


FIG. 9*a*



FIG. 9*b*

3. Propriété des ions Na^+

Les ions sodium sont peu réactifs. Il est difficile de caractériser leur présence dans une solution par une réaction chimique. Il est par contre facile de mettre en évidence la présence d'ions Na^+ grâce à la couleur jaune obtenue en présentant à la flamme un fil de platine plongé dans une solution de soude (fig. 10).



FIG. 10

3 / pH des solutions de soude

1. Expérience

• Nous disposons de deux solutions de soude.

S_1 de concentration molaire $C_1 = 10^{-1}$ mol·l^{-1}
S_2 de concentration molaire $C_2 = 10^{-2}$ mol·l^{-1}.

Dans S_1 la concentration des ions hydroxyde vaut $[OH^-]_1 = 10^{-1}$ mol·l^{-1}; dans S_2 elle vaut $[OH^-]_2 = 10^{-2}$ mol·l^{-1}

A l'aide d'un papier pH adapté[1] déterminons le pH de ces solutions. Nous trouvons :
pour S_1 : $pH_1 = 13$ (fig. 11); pour S_2 : $pH_2 = 12$ (fig. 11).

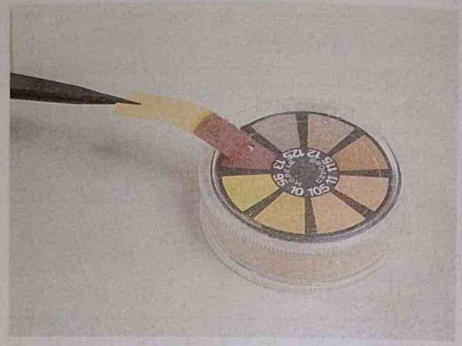


FIG. 11

• **Conclusion :** Les deux solutions de soude contiennent des ions H_3O^+.
Dans S_1 : $[H_3O^+]_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-13}$ mol·l^{-1}.
Dans S_2 : $[H_3O^+]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-12}$ mol·l^{-1}.

Le produit des concentrations en ions H_3O^+ et en ions OH^- a la même valeur pour les deux solutions.

	$[H_3O^+]$ mol·l^{-1}	$[OH^-]$ mol·l^{-1}	$[H_3O^+]\cdot[OH^-]$ mol^2·l^{-2}
S_1	10^{-13}	10^{-1}	10^{-14}
S_2	10^{-12}	10^{-2}	10^{-14}

2. Généralisation

Toute solution de soude contient des ions hydronium H_3O^+ en faible quantité. Leur concentration dépend de la concentration en ions hydroxyde OH^-

$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$ mol^2·l^{-2}, à 25 °C.

Le pH d'une solution de soude est toujours supérieur à 7 : on dit qu'une solution de soude est basique.

Une solution dont le pH est supérieur à 7 à 25 °C est dite basique.

3. Cas des solutions très diluées. Eau pure

Quand on dilue une solution de soude, $[OH^-]$ diminue :

donc $[H_3O^+] = \dfrac{10^{-14}}{[OH^-]}$ augmente;

donc le pH de la solution diminue.
Une solution de soude infiniment diluée est pratiquement assimilable à de l'eau pure. Son pH vaut 7 à 25 °C.

L'eau pure contient des ions H_3O^+ et OH^- en très faible quantité. A 25 °C :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol·l}^{-1}$$

pH = 7.

Ces concentrations très petites expliquent la très faible conductivité électrique de l'eau pure.

(1) Les électrodes des pH-mètres des laboratoires de lycées ne permettent pas de mesurer des pH supérieurs à 10.

4 / Autres solutions basiques

1. Hydroxyde de potassium : KOH

• L'hydroxyde de potassium également appelé **potasse** est un solide blanc ionique très soluble dans l'eau. La solution contient les ions potassium K^+ et les ions hydroxyde OH^- en nombres égaux. Elle conduit donc le courant électrique.

• Une solution de potasse provoque les mêmes changements de teintes des indicateurs colorés qu'une solution de soude. Elle donne les mêmes précipités avec les ions métalliques.

• **Exemple :** Une solution de potasse de concentration molaire $C = 10^{-4}$ mol·l^{-1} a un pH égal à 10.

Donc $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10}$ mol·l^{-1}

et $[OH^-] = \dfrac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 10^{-4}$ mol·l^{-1},

on trouve $[OH^-] = C$ ce qui signifie que pratiquement tous les ions OH^- proviennent de la potasse. Les ions OH^- provenant de l'eau sont tout à fait négligeables.

2. Hydroxyde de calcium : $Ca(OH)_2$

• L'hydroxyde de calcium également appelé chaux éteinte[1] est très peu soluble dans l'eau (*cf.* chapitre 6). Ses solutions sont toujours très diluées. Elles contiennent les ions calcium Ca^{2+} et les ions hydroxyde OH^-.

$$[Ca^{2+}] = C$$

• Elles ont des propriétés semblables à celles des solutions de soude ou de potasse.

• **Exemple :** Une solution d'hydroxyde de calcium de concentration $C = 5\cdot10^{-5}$ mol·l^{-1} a un pH égal à 10.

Donc $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10}$ mol·l^{-1}

et $[OH^-] = \dfrac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 10^{-4}$ mol·l^{-1}

on trouve $[OH^-] = 2C$ ce qui signifie que pratiquement tous les ions OH^- proviennent de l'hydroxyde de calcium.
Une mole de $Ca(OH)_2$ libère deux moles de OH^- en solution. On dit que $Ca(OH)_2$ est une **dibase.**

3. Autres solutions basiques

• De nombreux autres corps ont des solutions aqueuses de pH supérieur à 7 donc sont des solutions basiques. Par exemple l'ammoniac NH_3, est très soluble dans l'eau.
La solution colore la phénolphtaléine en rose, ce qui prouve la présence d'ions OH^- dans cette solution. Ces ions proviennent d'une réaction entre quelques molécules d'ammoniac et d'eau, réaction qui produit en même temps des ions ammonium NH_4^+.

• Les hydroxydes métalliques sont des composés ioniques contenant des ions hydroxyde OH^-. La plupart d'entre eux sont peu solubles dans l'eau : leurs solutions sont basiques.

(1) L'oxyde de calcium CaO est souvent appelé chaux vive. Il réagit violemment avec l'eau pour donner $Ca(OH)_2$ d'où le nom de chaux éteinte qu'il vaut mieux éviter.

EXERCICES CORRIGÉS

Dans tous les exercices :

— on ne tiendra pas compte de l'hydratation des ions dans les cristaux,

— les solutions aqueuses ont une température de 25° C,

— les masses molaires utiles sont à chercher dans le tableau périodique des éléments

1

Quelle masse de soude faut-il dissoudre dans 200 cm³ d'eau pour obtenir une solution de pH = 11?

• On veut que, dans la solution,

$$[H_3O^+] = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

donc que $[OH^-] = \dfrac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Les ions OH^- dus à l'eau sont en quantité négligeable. Donc tous les ions hydroxyde de la solution proviennent de la soude. Or une mole de soude libère une mole d'ions OH^- en solution :
donc $[OH^-] = C$.

• La concentration de la solution de soude doit être

$$C = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

• La quantité de soude à dissoudre dans

$$V = 200 \text{ cm}^3 = 0{,}2 \text{ l}$$

de soude doit être :

$$n = CV = 10^{-3} \cdot 0{,}2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

ou $$m = nM = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 40 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\boldsymbol{m = 8 \text{ mg}}.$$

2

On ajoute $m = 20$ g de sulfate de cuivre II anhydre dans une solution de soude de volume $V = 500$ cm³ et de pH = 13.
Calculer la masse du précipité obtenu après filtration et séchage.

• Il s'agit d'une réaction entre les ions cuivre II Cu^{2+} obtenus par dissolution du sulfate de cuivre II et les ions hydroxyde OH^- de la solution de soude. Il faut calculer leurs quantités dans la solution.

• Le sulfate de cuivre II anhydre a pour formule $CuSO_4$. Sa masse molaire vaut

$$M = 63{,}5 + 32 + 64 = 159{,}5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La quantité dissoute est $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{20}{159{,}5} = 0{,}125$ mol.

La quantité d'ions Cu^{2+} libérés vaut donc :

$$\boldsymbol{n_{Cu^{2+}} = 0{,}125 \text{ mol}}$$

• La solution de soude de pH = 13 est telle que

$[H_3O^+] = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ donc $[OH^-] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Elle contient

$$\boldsymbol{n_{OH^-} = [OH^-] \cdot V = 10^{-1} \cdot 0{,}5 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

• Les réactifs Cu^{2+} et OH^- sont donc dans les proportions de 0,125 mol de Cu^{2+} pour 0,05 mol de OH^-.

L'équation de la réaction s'écrit

$$Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underline{Cu(OH)_2},$$

1 mole de Cu^{2+} s'unit à 2 moles de OH^- pour donner 1 mole de $Cu(OH)_2$.

Dans la solution $n_{Cu^{2+}} > 2n_{OH^-}$ les ions Cu^{2+} sont donc en excès.
0,05 mole de OH^- réagit avec 0,025 mole de Cu^{2+} pour donner $n' = \mathbf{0{,}025 \text{ mole de } Cu(OH)_2}$ et il restera
0,125 – 0,025 = 0,1 mol de Cu^{2+} en solution.

• L'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ formé précipite car il est très peu soluble (voir chapitre 6).
Les ions de ce corps pur composé ionique sont hydratés.

Admettons qu'après filtration et séchage, nous obtenons l'hydroxyde de cuivre II déshydraté :
sa masse molaire est

$$M' = 63{,}5 + (2 \times 17) = 97{,}5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masse d'hydroxyde de cuivre II recueillie est donc

$$m' = n'M' = 0{,}025 \times 97{,}5 = 2{,}44 \text{ g}$$

$$\boldsymbol{m' = 2{,}44 \text{ g}}$$

EXERCICES PROPOSÉS

On ne tiendra pas compte de l'hydratation des ions dans les cristaux. Les masses molaires utiles sont dans le tableau périodique des éléments.

1**

On dispose d'une pipette de 10 ml, de deux fioles jaugées de 50 ml et 100 ml et d'une solution de soude de concentration molaire $C = 10^{-1}$ mol·l^{-1}. Comment, pratiquement, feriez-vous pour préparer une solution de soude de pH = 12,3? une solution de soude de pH = 12? une solution de soude de pH = 11?
On donne : $10^{0,3} \approx 2$.

2*

Écrire les équations des réactions d'une solution de soude avec une solution :

— de sulfate de fer II;

— de sulfate d'aluminium;

— de chlorure de fer III;

— de nitrate de zinc.

On donnera les équations mettant en jeu tous les ions présents dans la solution puis les équations simplifiées.

3*

Deux solutions de soude et de potasse de même concentration molaire ont-elles même pH?
Deux solutions de soude et d'hydroxyde de calcium de même concentration molaire ont-elles même pH?

4*

On fait réagir une solution diluée d'acide chlorhydrique sur de la limaille de fer. Il se forme des ions fer II. Leur quantité est faible et leur teinte vert-pâle n'est pratiquement pas décelable. Comment peut-on mettre nettement en évidence la formation de ces ions?
Écrire les équations des réactions mises en jeu.

5*

On dissout $m = 8$ g de soude dans un volume $V = 2$ l d'eau. Quels sont les ions présents dans la solution? Calculer leurs concentrations molaires et le pH de la solution.

6*

On dissout $m = 0{,}74$ g d'hydroxyde de calcium dans un volume $V = 2$ l d'eau. Calculer les concentrations molaires des ions présents dans la solution et le pH de celle-ci.

7*

On dissout $m_1 = 0{,}080$ g de soude et $m_2 = 0{,}056$ g de potasse dans $V = 300$ ml d'eau. Calculer les concentrations molaires des ions présents dans la solution et le pH de celle-ci.

8*

Une solution basique contient 100 fois plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+. Calculer son pH.
Même question pour une solution qui contient 10^4 fois plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+.

9*

On réalise l'électrolyse d'une solution de soude.

1° Décrire cette électrolyse; donner les équations des réactions chimiques qui se produisent sur les électrodes et l'équation-bilan de l'électrolyse.

2° On recueille un volume $V_1 = 30$ l de dihydrogène. Quel volume V_2 de dioxygène recueille-t-on en même temps?

3° Calculer la masse d'eau qui a disparu.
(Volume molaire dans les conditions de l'expérience $V = 24$ l·mol^{-1}.)

10*

On dispose d'un litre de solution de soude de pH = 10. Quelle masse de soude faut-il dissoudre dans cette solution pour que son pH soit égal à 11?

11*

On dispose d'un volume $V_1 = 30$ cm³ d'une solution de soude de pH = 12.

1° Peut-on par dilution avec de l'eau pure obtenir une solution de pH = 13? Justifier la réponse.

2° Quel volume V_2 d'eau pure doit-on ajouter à la solution précédente pour obtenir une solution de pH = 11?

12*

On mélange un volume $V_1 = 20$ ml de solution de chlorure de sodium de concentration molaire $C_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1} et un volume $V_2 = 30$ ml de solution de soude de concentration molaire égale à $C_2 = 10^{-2}$ mol·l^{-1}.
Calculer les concentrations molaires des ions présents dans le mélange et encadrer le pH du mélange entre deux valeurs entières consécutives.

13**

On mélange un volume V_1 de solution de soude de concentration molaire $C_1 = 0{,}1$ mol·l^{-1} à un volume $V_2 = 100$ ml d'une solution de sulfate de cuivre II de concentration molaire $C_2 = 0{,}02$ mol·l^{-1}.

1° Qu'observe-t-on? Écrire l'équation de la réaction.

2° Quelle doit-être la valeur minimale de V_1 pour qu'il ne reste plus d'ions cuivre II dispersés dans la solution?

3° Quelle masse de solide peut-on espérer recueillir après filtration et séchage?

14**

On mélange un volume $V_1 = 20$ ml de solution de soude de concentration molaire $C_1 = 10^{-1}$ mol·l^{-1} et un volume $V_2 = 50$ ml de solution de chlorure de fer III de concentration molaire $C_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1}.

1° Qu'observe-t-on? Écrire l'équation de la réaction.

2° On filtre et on sèche le précipité formé. Calculer sa masse.

15**

Le sodium réagit avec l'eau pour donner une solution de soude et du dihydrogène (*cf.* chapitre 4).

1° Calculer la concentration de la solution de soude obtenue en jetant $m = 4{,}6$ g de sodium dans un volume $V = 2$ l d'eau.

2° Quel est le pH de cette solution?

3° Quel volume de dihydrogène s'est-il formé? (Volume molaire dans les conditions de l'expérience $V_0 = 24$ l·mol^{-1}.)

16**

L'hydroxyde de calcium a une solubilité de 1,7 g·l^{-1} à 20 °C.

1° Calculer les concentrations molaires des ions présents dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium.

2° Déterminer le pH de la solution saturée à 0,5 unité près.

17**

On mélange un volume $V_1 = 50$ cm^3 d'une solution de soude de pH = 12 et un volume $V_2 = 50$ cm^3 d'une solution de potasse de pH = 13.
Calculer les concentrations molaires des ions dans le mélange.

18***

On dissout $m_1 = 10$ g de chlorure de cuivre II et $m_2 = 1$ g de soude dans un volume d'eau $V = 1$ l. Le volume ne varie pratiquement pas.

1° Qu'observe-t-on? Calculer la masse du précipité obtenu (après filtration et séchage).

2° Calculer les concentrations molaires des ions qui restent dans la solution.

19***

On ajoute $m = 2{,}0$ g de soude dans un volume $V = 500$ ml d'une solution de sulfate de cuivre II de concentration molaire $C = 0{,}060$ mol·l^{-1}. Calculer la masse du précipité obtenu (après filtration et séchage) et les concentrations molaires des ions restant dans la solution.

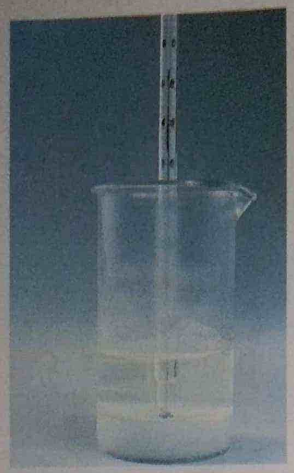


FIG. 1

tions très concentrées (10 mol·l^{-1}, par exemple) : l'élévation de température est très importante (de 18 °C à 55 °C pour l'expérience de la figure 1) et le chlorure de sodium, formé en quantité importante, précipite immédiatement. Cette deuxième expérience n'est pas réalisable par les élèves.

2. Interprétation

• Une réaction chimique **exothermique** s'est produite entre les deux solutions.

• La solution obtenue est une solution de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$). Les ions sodium Na^+ et chlorure Cl^- n'ont donc pas réagi : ce sont des ions spectateurs.

• L'équation-bilan de la réaction s'écrit :

$$\underbrace{H_3O^+ + Cl^-}_{\text{acide chlorhydrique}} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{\text{hydroxyde de sodium}} \longrightarrow \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{\text{chlorure de sodium}} + 2H_2O.$$

• En supprimant de l'équation bilan les ions spectateurs, on remarque que la seule réaction chimique qui s'est effectivement produite est la réaction entre les ions H_3O^+ de la solution acide et les ions OH^- de la solution basique. De l'eau s'est formée selon l'équation chimique :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O.$$

La réaction qui se produit chaque fois qu'une solution acide et une solution basique réagissent l'une sur l'autre est appelée *la réaction acido-basique*. Son équation chimique s'écrit

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O.$$

3 / Étude quantitative de la réaction acido-basique : dosage

1. Étude quantitative

Nous allons étudier la réaction se produisant entre une solution d'hydroxyde de sodium et une solution d'acide chlorhydrique de même concentration molaire.

• Préparons trois bechers contenant chacun un volume $V_A = 10$ ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire

$$C_A = 0{,}1 \text{ mol·l}^{-1}.$$

Le volume V_A est mesuré à l'aide d'une pipette(1) jaugée (fig. 2).

Chaque becher contient

$$n_{H_3O^+} = C_A V_A$$

(mol ; mol·l^{-1} ; l)

soit $n_{H_3O^+} = 0{,}1 \times 10 \times 10^{-3} = 10^{-3}$ mol.

(1) Description § 4 /.

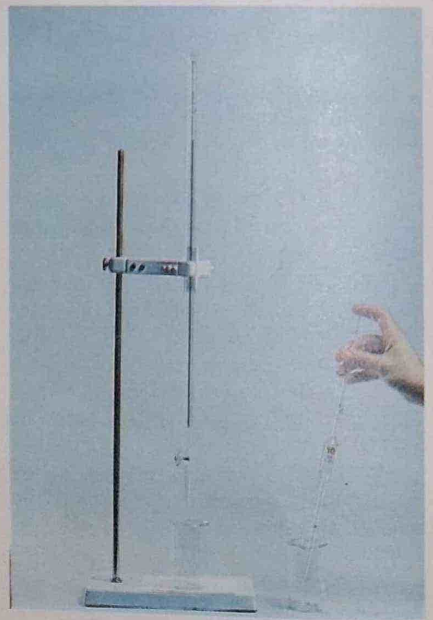


FIG. 2. *On verse dans un becher 10 ml d'acide chlorhydrique avec une pipette jaugée à 2 traits.*

• Dans le premier becher, versons deux gouttes d'hélianthine : la solution devient rose.

Dans le deuxième becher versons deux gouttes de bleu de bromothymol : la solution devient jaune.

Dans le dernier becher versons deux gouttes de phénolphtaléine : la solution reste incolore (fig. 3).

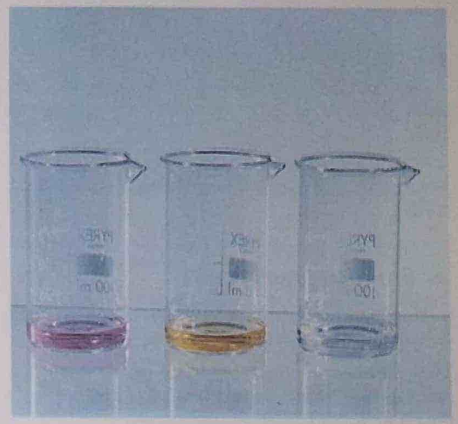


FIG. 3. *Chaque becher contient 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 mol·l^{-1} et un indicateur coloré.*

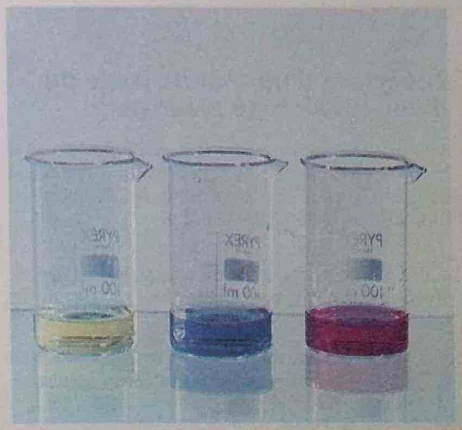


FIG. 4. *Changement de teinte de chaque indicateur coloré après addition de 10 ml de soude 0,1 mol·l^{-1}.*

• Remplissons une burette(1) d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0{,}1$ mol·l^{-1}.
Plaçons la burette au-dessus du premier becher et versons doucement la soude en agitant le becher.
Le **changement de couleur** ou **virage** de l'hélianthine se produit lorsqu'on a versé un volume $V_B = 10$ ml, à une goutte près.
Recommençons la même expérience avec les deux autres bechers, chaque fois le virage de l'indicateur coloré utilisé se produit pour le même volume $V_B = 10$ ml de soude versé (fig. 4).
Or, dans $V_B = 10$ ml de soude de concentration molaire $C_B = 0{,}1$ mol·l^{-1}, il y a :

$$n_{OH^-} = C_B V_B$$

(mol ; mol·l^{-1} ; l)

soit

$$n_{OH^-} = 0{,}1 \times 10 \times 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.}$$

• Dans les trois cas le virage de l'indicateur coloré se produit lorsque :

$$n_{H_3O^+} = n_{OH^-}.$$

On dit alors que l'on a obtenu l'équivalence acido-basique.

2. Application à un dosage

a. Principe

Il s'agit de déterminer la concentration molaire C_A **inconnue** d'une solution d'acide chlorhydrique; il suffit en fait, pour cela, de mesurer la concentration molaire $[H_3O^+]$ de cette solution car

$$[H_3O^+] = C_A.$$

Nous utilisons, dans ce but, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B **connue** et nous procédons par analogie avec l'expérience précédente.

b. Mesures

• La solution acide a une concentration molaire inconnue C_A.
La solution de soude a une concentration molaire connue $C_B = 0{,}1$ mol·l^{-1}.

• Dans le becher versons un volume $V_A = 10$ ml d'acide contenant

$$n_{H_3O^+} = C_A V_A.$$

• Ajoutons deux gouttes d'indicateur coloré, de la phénolphtaléine par exemple, dans le becher : la solution est incolore.
La burette contient la soude que nous faisons couler lentement dans le becher en l'agitant.

(1) Description § 4 /

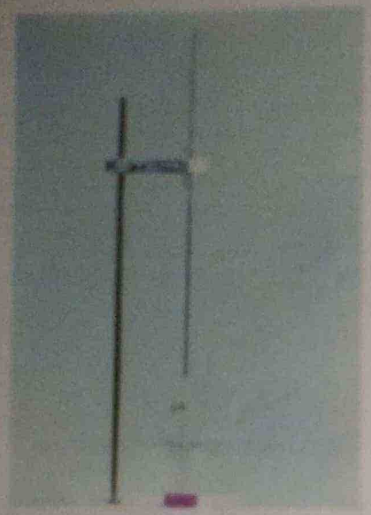


FIG. 5

• Le virage de la phénolphtaléine se produit pour un volume versé $V_B = 11{,}3$ ml de solution de soude (fig. 5).
Ce volume V_B de soude contenait :

$$n_{OH^-} = C_B V_B = 10^{-1} \times 11{,}3 \times 10^{-3} = 11{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Au moment du virage de l'indicateur, c'est-à-dire à l'équivalence acido-basique

$$n_{H_3O^+} = n_{OH^-} \quad \text{soit} \quad C_A V_A = C_B V_B$$

d'où

$$C_A = C_B \frac{V_B}{V_A} = 10^{-1} \cdot \frac{11{,}3 \cdot 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 11{,}3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

La solution acide a une concentration de

$$C_A = 11{,}3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

• **Remarques**

— Pratiquement, pour ne pas verser la totalité du volume de soude V_B goutte à goutte, on procède à un premier dosage rapide qui permet de connaître une valeur approchée, par excès de V_B.
Ensuite, lors d'un second dosage, on verse rapidement la soude jusqu'à une valeur légèrement inférieure à V_B et ensuite on termine le dosage goutte à goutte, le virage de l'indicateur se faisant à la goutte près.

— On considère que le virage est obtenu lorsque la solution a une coloration rose persistante très pâle.

4 / Description et utilisation de la verrerie graduée

1. Description

a. *Pipettes jaugées*

• Une pipette jaugée ne peut servir qu'à mesurer un seul volume : celui pour lequel elle a été fabriquée (par exemple, 10 ml).

• Il en existe deux modèles courants :

— les pipettes à 1 trait : le volume indiqué est celui contenu dans la pipette emplie jusqu'au trait ;

— les pipettes à deux traits (Fig. 2, p. 116) : le volume indiqué est celui contenu entre les deux traits.

b. *Burettes graduées*

• Une burette sert à déterminer avec précision le volume de solution utilisé pour un dosage.

Une burette est constituée d'un tube cylindrique en verre, gradué régulièrement (1 ml = 1 cm³) (fig. 5 et 6).

Les divers modèles diffèrent par le système adopté pour réaliser l'écoulement goutte à goutte : robinet en verre, par exemple, pour le modèle de la figure 5.

2. Lecture d'un trait de jauge ou d'une division de graduation

• L'œil doit toujours être à la même hauteur que le trait que l'on regarde, afin d'éviter toute erreur de parallaxe : l'opérateur doit se déplacer en fonction de la lecture à faire.

• Du fait du phénomène de capillarité, la surface du liquide n'est pas plane : il se forme un **ménisque** (fig. 6).

La lecture du niveau d'une solution doit toujours correspondre au bas du ménisque.

on lit, sur la figure 6, $V = 10{,}0$ ml.

• Burettes et pipettes sont des instruments très précis, lorsqu'ils sont bien utilisés. Étalonnés à 20 °C, ils ne doivent jamais être chauffés.

pH de solutions d'intérêt chimique ou biologique

1. pH biologiques

Aliments

• Si le mot « acide » vient du mot « aigre », c'est que les jus de la plupart des fruits et des légumes sont des solutions aqueuses acides, comme le montrent les valeurs de leurs pH, rassemblées dans le tableau ci-dessous :

jus de fruits ou légumes	pH
citron	2,3
pamplemousse	3,0
raisin	3,4
orange	3,5
pêche	3,6
tomate	4,0
banane	4,6
carotte	5,2
pomme de terre	5,6

• Nos boissons sont toutes plus ou moins acides, même si cette acidité est souvent masquée par leur saveur sucrée. (Le coca-cola est plus acide que le vinaigre.)
Le tableau donne les pH de quelques boissons usuelles.

boissons		pH
coca-cola		2,5
vinaigre		2,8
vin		3
bière		4,2
lait		6,5
eaux minérales	Perrier	5,1
	Badoit	6,3
	Volvic	6,5

• Enfin selon sa composition notre alimentation nous apporte soit un excédent d'acides soit un excédent de bases (1). Une alimentation riche en viandes est acidifiante, une alimentation riche en végétaux est alcalinisante (2).

2. Liquides physiologiques

a) Valeurs des **pH**

• L'homme et les animaux supérieurs sont caractérisés par une grande stabilité de leur milieu intérieur en dépit de variations importantes du milieu extérieur. Ceci se traduit par une température constante de notre corps mais aussi par des **valeurs très stables des pH des liquides physiologiques.**

Les valeurs de ces pH sont toutes très voisines de 7, pH de l'eau pure (tableau ci-dessous).

liquides physiologiques	pH
sang humain	7,36 à 7,42
sang du chien	7,31 à 7,42
sang du chat	7,24 à 7,40
liquide céphalo-rachidien (homme)	7,1 à 7,6
larmes (homme)	7,2 à 7,6
liquide amniotique (homme)	7,2 à 7,6
lait (vache)	6,5 à 6,8
lait maternel	7 à 7,6

(1) Au cours de l'assimilation des aliments, le soufre donne de l'acide sulfurique, le phosphore de l'acide phosphorique alors que l'azote conduit à un composé basique : l'ammoniac.

(2) Alcalin = basique.

• Au contraire, d'autres liquides physiologiques de notre corps ont des pH qui peuvent varier dans des proportions importantes.

liquides physiologiques	pH
urine	4,5 à 8
sueur	4 à 8
suc gastrique	1 à 3
salive	8 à 9

b) Le sang : milieu tamponné

• Le pH du sang humain est normalement compris entre 7,36 et 7,42. Il est légèrement plus faible dans les veines que dans les artères.

• Cette très grande stabilité du pH sanguin nécessite de puissants mécanismes régulateurs. Ils sont de trois sortes :

— l'existence dans le sang de **systèmes tampons :** il s'agit de systèmes chimiques qui ont la propriété de réagir à une addition de bases ou d'acides en maintenant le pH du sang à une valeur fixe;

— l'élimination par les poumons du gaz carbonique (dioxyde de carbone CO_2). En effet, hydraté le dioxyde de carbone donne des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- et des ions H^+;

— l'élimination des ions H^+ par les reins ce qui entraîne les grandes variations observées pour le pH de l'urine.

La puissance de ces mécanismes implique que les valeurs extrêmes observées (7 à 7,6) correspondent à des cas pathologiques graves : les valeurs basses à des diabètes ou des insuffisances rénales importantes, les valeurs élevées à des vomissements aigus ou des complications d'anesthésie.

c) Le suc gastrique

Le pH du suc gastrique est compris entre 1 et 3. Cette forte acidité est due essentiellement à la présence d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on dose l'acidité du suc gastrique avec une solution d'hydroxyde de sodium et un indicateur coloré on trouve sa concentration en acide comparable à celle d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration de l'ordre de 0,01 $mol \cdot l^{-1}$.
Cette grande acidité du milieu gastrique lui donne un fort pouvoir bactéricide.

3. Médicaments

Les valeurs spécifiques du pH dans les différentes parties de notre corps, indispensables à son bon fonctionnement, expliquent la nécessité de fixer le pH des médicaments afin d'éviter des perturbations locales (fig. 1).



FIG. 1

4. Le pH dans l'agriculture et dans l'industrie

a) Dans l'agriculture

Tous les jardiniers savent que la couleur des fleurs des hortensias dépend du sol : les fleurs sont bleues sur un sol acide (obtenu en ajoutant de l'ardoise), elles sont roses sur un sol basique (obtenu en ajoutant de la craie, fig. 2).

Si le phénomène est surtout esthétique dans le cas des hortensias, il montre combien les plantes sont sensibles au pH du sol sur lequel elles vivent.

• On ne peut pas mesurer directement le pH d'un sol. On convient donc de définir le pH du sol comme le pH de la suspension obtenue en agitant de la terre dans de l'eau (environ 3 volumes d'eau pour 1 volume de terre). Les valeurs obtenues varient de 3,5 à 9,5.

• Connaissant les besoins des différentes espèces il est alors possible d'amender[1] les sols pour les adapter aux exigences des cultures et améliorer ainsi les rendements.
Le tableau donne quelques valeurs.

plantes	pH favorable
pommes de terre	5,0 à 5,7
vigne	5,4 à 6,8
blé	5,4 à 7
betteraves	7,0 à 7,7

b) Dans l'industrie

Le pH étant une donnée importante de toutes les réactions chimiques en milieux aqueux, la bonne reproduction des réactions nécessite une surveillance permanente de ce paramètre et ce dans les domaines les plus divers.

Ainsi :

— la corrosion des tuyauteries d'une chaudière dépend du pH de l'eau qui y circule;

— la bonne conservation d'un aliment dans une boîte métallique est impossible si le jus est trop acide ou trop basique;

— une petite quantité de lait trop acide risque de faire « tourner » toute une collecte de lait;

— la couleur d'une teinture pour tissus ne sera pas suivie si le pH des bains varie.

(1) Si le sol est trop acide on répand de la chaux, si le sol est trop basique on ajoute du terreau.



FIG. 2

EXERCICES CORRIGÉS

1

Reprenons l'expérience décrite dans le cours :
On verse 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 3\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ puis 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 3\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, dans un bécher.

1° La solution obtenue est une solution de chlorure de sodium : quelle est sa concentration molaire C?

2° Si on évapore lentement cette solution, quelle masse de cristaux recueille-t-on?

1° • Initialement le volume $V_A = 10$ ml de la solution acide contient

$$n_{H_3O^+} = n_{Cl^-} = C_A V_A = 3 \cdot 10 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$
$$n_{Cl^-} = 3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

De même, le volume $V_B = 10$ ml de la solution basique contient

$$n_{OH^-} = n_{Na^+} = C_B V_B = 3 \cdot 10 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$
$$n_{Na^+} = 3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

• Après la réaction, il y a dans le bécher un volume $V = 20$ ml d'une solution de chlorure de sodium contenant

$$n_{Na^+} = n_{Cl^-} = 3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

Les ions hydronium H_3O^+ et les ions hydroxyde OH^- ont réagi pour donner de l'eau

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

La concentration molaire C de la solution en chlorure de sodium vaut

$$C = [Cl^-] = [Na^+] = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{20 \cdot 10^{-3}} = 1{,}5\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

2° Par évaporation, les ions sodium et chlorure s'ordonnent pour donner

$n = n_{Na^+} = n_{Cl^-} = 3 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure de sodium.

La masse molaire du chlorure de sodium est

$$M = 58{,}5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1},$$

donc la masse de chlorure de sodium recueillie est

$$m = nM = 3 \cdot 10^{-2} \times 58{,}5 = \mathbf{1{,}76\ g}$$

2

On dissout $m = 2{,}4$ g de soude dans un volume $V = 400$ ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C = 10^{-1}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

1° La solution obtenue est-elle neutre?

2° Encadrer la valeur de son pH entre deux valeurs entières consécutives.

1° • Calculons, en moles, la quantité d'ions H_3O^+ présents dans la solution d'acide chlorhydrique et la quantité d'ions OH^- apportés par la soude solide.
La solution d'acide chlorhydrique de concentration C est telle que $[H_3O^+] = C$; un volume V de cette solution contient donc

$$n_{H_3O^+} = CV = 10^{-1} \cdot 400 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

La soude de masse molaire $M = 40\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de masse $m = 2{,}4$ g apporte :

$$n_{OH^-} = \frac{m}{M} = \frac{2{,}4}{40} = 6 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

• $n_{OH^-} > n_{H_3O^+}$: Une partie seulement des ions OH^- apportés par la soude va réagir avec les ions H_3O^+ de la solution d'acide chlorhydrique. L'équation de cette réaction est

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$
$$1\ \text{mol} \quad 1\ \text{mol}$$

Il restera

$$n'_{OH^-} = n_{OH^-} - n_{H_3O^+} = 6 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

La solution est donc **basique.**

2° En admettant que la dissolution de $m = 2{,}4$ g de soude dans $V = 400$ ml de solution ne modifie pratiquement pas le volume $V = 400$ ml, la concentration molaire des ions hydroxyde restant dans la solution vaut

$$[OH^-] = \frac{n'_{OH^-}}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{400 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

La solution contient également des ions hydronium (dus à l'eau). Leur concentration est très faible

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 2 \cdot 10^{-13}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$10^{-13}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1} < [H_3O^+] < 10^{-12}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

donc $\mathbf{12 < pH < 13.}$

EXERCICES PROPOSÉS

Sauf indication contraire on supposera la température des solutions égale à 25 °C. On ne tiendra pas compte de l'hydratation des ions.

1*

Le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 10^{-13}$ mol²·l⁻², à 60 °C. En déduire la valeur du pH de l'eau pure à 60 °C. A cette température une solution de pH = 7 est-elle chimiquement neutre?

2*

Une solution de chlorure de sodium est-elle :

— électriquement neutre?

— chimiquement neutre?

Mêmes questions pour une solution de potasse.

3*

Quelle masse de soude faut-il dissoudre dans 50 ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C = 10^{-2}$ mol·l⁻¹ pour obtenir une solution chimiquement neutre?

4*

Quel volume de chlorure d'hydrogène faut-il dissoudre dans 50 ml de solution de soude de concentration molaire $C = 10^{-2}$ mol·l⁻¹ pour obtenir une solution chimiquement neutre? Volume molaire $V = 24$ l·mol⁻¹.

5*

On dispose de $v_1 = 20$ ml d'une solution S_1 d'acide chlorhydrique de pH = 2 et d'une solution S_2 de soude de pH = 13.

1° Calculer la concentration molaire $[H_3O^+]_1$ dans S_1 et la concentration molaire $[OH^-]_2$ dans S_2.

2° Calculer, en moles, la quantité d'ions hydronium présents dans S_1.

3° Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsqu'on mélange S_1 et S_2.

4° Quel volume v_2 de S_2 faut-il ajouter à S_1 pour obtenir une solution neutre?

6**

On mélange un volume $v_1 = 10$ ml de solution de soude de concentration molaire $C_1 = 1$ mol·l⁻¹ avec un volume $v_2 = 17$ ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2 = 1$ mol·l⁻¹.

1° Le mélange obtenu est-il acide ou basique?

2° Calculer les concentrations molaires des ions dans ce mélange.

3° Quel volume de solution de soude de concentration $C_2 = 1$ mol·l⁻¹ faut-il ajouter au mélange précédent pour obtenir une solution neutre?

7**

On dissout $m = 4$ g de soude dans un volume $v_1 = 500$ ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_1 = 10^{-1}$ mol·l⁻¹.

1° Déterminer, en moles, la quantité d'ions hydroxyde apportés par la soude et la quantité d'ions hydronium présents dans la solution d'acide chlorhydrique avant le mélange.

2° Le mélange est-il acide ou basique?

3° Calculer, en moles, les quantités d'ions présents dans le mélange.

4° Par évaporation du mélange, on obtient un solide blanc. Ce solide est-il un corps pur?

8*

On mélange une solution de potasse de concentration molaire $C_b = 10^{-2}$ mol·l⁻¹ et de volume $V_b = 25$ ml avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 5 \cdot 10^{-2}$ mol·l⁻¹ et de volume $V_a = 5$ ml et on évapore le mélange.
Quelles sont la nature et la masse du corps obtenu?

9**

On introduit dans un becher 20 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C inconnue et quelques gouttes de bleu de bromothymol. A l'aide d'une burette on ajoute lentement une solution de soude de concentration molaire 10^{-2} mol·l⁻¹. Le bleu de bromothymol change de couleur lorsqu'on a versé 12,4 ml de solution de soude. On ferme alors le robinet de la burette.

1° Préciser le changement de couleur observé.

2° Calculer la concentration molaire de la solution d'acide chlorhydrique.

3° Calculer les concentrations molaires des ions présents dans le mélange et la masse du solide qui serait obtenu si l'on évaporait le mélange.

10**

On mélange $V_1 = 25$ ml d'une solution de soude de concentration molaire $C_1 = 4 \cdot 10^{-2}$ mol·l⁻¹ et $V_2 = 75$ ml d'une solution de potasse de concentration molaire $C_2 = 10^{-2}$ mol·l⁻¹.

1° Calculer, en moles, la quantité d'ions hydroxyde présents dans ce mélange.

2° Quel volume de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_3 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol·l⁻¹ faut-il ajouter au mélange précédent pour obtenir une solution de pH = 7?

11***

On introduit dans un becher $V_1 = 25$ ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire C_1 inconnue et quelques gouttes de phénolphtaléine. A l'aide d'une burette graduée, on ajoute lentement une solution de soude de concentration molaire $C_2 = 10^{-2}$ mol·l⁻¹, on arrête lorsque la phénolphtaléine change de teinte : on a alors versé $V_2 = 12$ ml de solution de soude.

1° Préciser le changement de couleur observé.

2° Calculer la valeur de C_1.

3° Quels sont le nom et la formule du solide obtenu par évaporation du contenu du becher?
Calculer sa masse.

4° Quelle était, à 0,5 unité près, la valeur du pH de la solution initiale d'acide sulfurique?

12**

On ajoute $m = 1{,}12$ g d'hydroxyde de potassium à une solution d'acide sulfurique de volume $V = 1$ l et de concentration molaire $C = 10^{-2}$ mol·l⁻¹.

1° Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

2° Calculer, en moles, les quantités d'ions présents dans le mélange.

3° Quel est le pH du mélange?

4° Quels sont le nom, la formule et la masse du solide obtenu par évaporation du mélange?

13**

On mélange $V_1 = 25$ ml d'une solution d'acide nitrique de concentration molaire $C_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ mol·l⁻¹ et $V_2 = 75$ ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2 = 10^{-2}$ mol·l⁻¹.

1° Calculer, en moles, la quantité d'ions hydronium présents dans le mélange.

2° Encadrer la valeur du pH du mélange entre deux valeurs entières consécutives.

3° Quelle masse de soude faut-il dissoudre dans le mélange pour qu'il devienne neutre?

14***

Dans un litre d'eau on dissout 1 l de chlorure d'hydrogène et 5 g de soude.

1° Écrire les équations des réactions qui se produisent.

2° La solution est-elle neutre?

3° Encadrer la valeur du pH de la solution entre deux valeurs entières consécutives.

4° On ajoute quelques gouttes d'hélianthine à cette solution. Quelle couleur observe-t-on?
(Volume molaire des gaz : $V = 24$ l·mol⁻¹.)

15***

Pour doser une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_1 inconnue, on en prélève $V_1 = 20$ ml dans un becher et on ajoute lentement à l'aide d'une burette une solution de soude de concentration molaire $C_2 = 10^{-1}$ mol·l⁻¹. Un pH-mètre indique la valeur du pH du mélange, homogénéisé par agitation, pour quelques valeurs du volume V_2 de soude versé. Les mesures sont relevées dans le tableau suivant :

V_2 (ml)	0	4	8	12	14	16	18	19
pH	1,1	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,3	2,6

V_2 (ml)	19,5	20	20,5	21	22	24	26
pH	3,1	9,0	11	11,5	11,7	12	12,2

1° Tracer la courbe représentative des variations du pH en fonction de V_2.

Échelle : 1 cm correspond à 2 ml en abscisse.
1 cm correspond à 1 unité de pH en ordonnée.

2° Montrer que la neutralité chimique est pratiquement obtenue pour un volume $V_2 = 20$ ml.

3° L'hélianthine passe de la couleur rouge à la couleur jaune lorsque le pH de la solution dans laquelle on la met passe de la valeur 3,1 à la valeur 4,4. Montrer à l'aide de la courbe que si quelques gouttes d'hélianthine ont été mises dans le becher au départ, celle-ci prend la couleur jaune lorsqu'on a versé pratiquement $V_2 = 20$ ml de solution de soude.

4° Calculer la concentration molaire C_1 de la solution d'acide chlorhydrique.

16**

On introduit dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 10{,}0$ cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_1 = 0{,}02$ mol·l⁻¹ et un volume $V_2 = 8{,}4$ cm³ d'une solution d'hydroxyde de calcium (chaux) de concentration molaire $C_2 = 0{,}003$ mol·l⁻¹. On agite alors l'erlenmeyer.

1° La solution obtenue est-elle acide ou basique?

2° Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution.

17**

1° On dissout un volume $v = 0{,}24$ l de chlorure d'hydrogène dans un volume $v_1 = 2$ l d'eau. Écrire l'équation de la réaction qui se produit et calculer, en moles, la quantité d'ions hydronium dans la solution. Volume molaire des gaz : $V = 24$ l·mol⁻¹.

2° On dissout $m = 4$ g d'hydroxyde de sodium dans un volume $v_2 = 1$ l d'eau.
Calculer, en moles, la quantité d'ions hydroxyde dans la solution.

3° On mélange les deux solutions précédentes. Écrire l'équation de la réaction qui se produit. Le mélange est-il neutre? Encadrer la valeur de son pH entre deux valeurs entières consécutives.

10 IDENTIFICATION DES IONS EN SOLUTION AQUEUSE

1 / Généralités
2 / Tests d'identification de quelques ions

1 / Généralités

1. Analyse d'une solution

• L'identification des ions contenus dans une solution aqueuse, ou **analyse chimique qualitative,** est un problème complexe qui nécessite une parfaite connaissance des propriétés des différents ions et de leurs composés.

• **L'analyse chimique quantitative** de la solution consiste ensuite à déterminer les concentrations molaires des différents ions. Nous n'en parlerons pas dans ce chapitre.

• Parmi les propriétés des ions facilement exploitables dans un laboratoire de lycée nous retiendrons :

— les couleurs des ions;

— les couleurs des flammes;

— les réactions avec formation d'un précipité;

— les réactions avec dissolution d'un précipité;

— les réactions avec dégagement gazeux facile à identifier.

2. Propriétés caractéristiques de quelques ions

Nous allons illustrer les différentes manières d'identifier un ion en solution à l'aide de quelques exemples.

a. Couleur

Nous avons mis en évidence au chapitre 6 la coloration bleue des ions Cu^{2+} hydratés.
Une solution incolore ne pourra donc pas, à priori, contenir d'ions Cu^{2+}, ou alors elle en contiendra des traces.

b. Couleur des flammes

Nous avons vu au chapitre 4 comment la présence d'ions Na^+ dans une flamme donnait à celle-ci une couleur jaune caractéristique.
Si un test à la flamme de la solution à analyser ne montre pas de coloration jaune, la solution ne contient pas d'ions Na^+.

c. Précipitation de corps insolubles

Nous avons vu au chapitre 7 que le chlorure d'argent AgCl est insoluble et qu'il noircit à la lumière.
La formation d'un tel précipité lors de l'addition d'une solution de nitrate d'argent à la solution à analyser indiquera la présence d'ions chlorure Cl^- dans cette solution.

d. Redissolution de précipités

• Dans le chapitre 8 nous avons observé que l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ étaient tous deux blancs et gélatineux.
La formation d'un précipité blanc et gélatineux par addition de quelques gouttes d'une solution de soude à la solution à analyser ne permet pas de conclure. Il faut un autre test.

• Préparons deux tubes à essais contenant

— l'un une solution de sulfate d'aluminium $2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$,

— l'autre une solution de sulfate de zinc $Zn^{2+} + SO_4^{2-}$

($0{,}1\ mol \cdot l^{-1}$ d'ions métalliques pour chaque solution).
Ajoutons quelques gouttes d'une solution de soude de concentration molaire $C = 1\ mol \cdot l^{-1}$ pour faire apparaître les précipités d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ (*cf.* chapitre 8, page 109).

Partageons le contenu de chaque tube en deux parts égales. Dans l'une des parts ajoutons un excès de solution de soude. Dans l'autre part ajoutons un excès de solution d'ammoniac de concentration $C = 1\ mol \cdot l^{-1}$.

Nous constatons que :

— les deux précipités disparaissent dans l'excès de solution de soude;

— seul le précipité d'hydroxyde de zinc disparaît dans l'excès de solution d'ammoniac (fig. 1).

• L'ensemble de ces réactions permet de distinguer les ions zinc des ions aluminium[1].

e. Dégagement gazeux

Préparons une solution de chlorure d'ammonium $NH_4^+ + Cl^-$ de concentration molaire $C = 1\ mol \cdot l^{-1}$.
Ajoutons quelques gouttes d'une solution concentrée de soude et chauffons légèrement. Il se dégage un gaz à odeur caractéristique, l'ammoniac (qui a, en plus, la propriété de brunir un papier imbibé de réactif de Nessler). Ce dégagement d'ammoniac caractérise la présence des ions NH_4^+ dans la solution.

(1) Si la solution contient très peu d'ions, les précipités peuvent ne pas apparaître car la solution de soude et la solution d'ammoniac sont dès le début en excès.

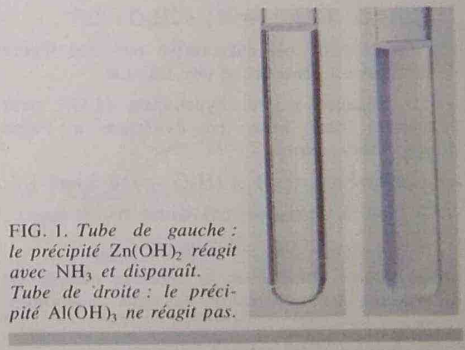


FIG. 1. *Tube de gauche : le précipité* $Zn(OH)_2$ *réagit avec* NH_3 *et disparaît. Tube de droite : le précipité* $Al(OH)_3$ *ne réagit pas.*

2 / Tests d'identification de quelques ions

Ce paragraphe résume les tests permettant de caractériser la présence de quelques ions simples en solution. Un test n'est positif bien sûr que si la concentration de l'ion en solution est suffisante. Pour chaque ion nous indiquerons le ou les chapitres dans lesquels cet ion est intervenu.

1. Cations

Na^+ ion sodium.

• *Couleur :* incolore.
• *Coloration de la flamme :* jaune.
• Aucune réaction caractéristique simple.
• Chapitres 4 et 8.
• Présent en grande quantité dans l'eau de mer.

Al^{3+} ion aluminium.

• *Couleur :* incolore.
• *Coloration de la flamme :* non caractéristique.
• *Réaction caractéristique :* précipitation d'hydroxyde d'aluminium blanc gélatineux avec une solution aqueuse de soude

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \underline{Al(OH)_3}\downarrow.$$

Ce précipité disparaît dans un excès de solution de soude[2].
Ce précipité ne disparaît pas dans un excès de solution d'ammoniac.
• Chapitre 8.

Fe^{2+} ion fer II.

• *Couleur :* vert pâle.
• *Coloration de la flamme :* non caractéristique.
• *Réaction caractéristique :* précipitation d'hydroxyde de fer II vert avec une solution aqueuse de soude

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underline{Fe(OH)_2}\downarrow.$$

• Chapitre 8.

(2) L'hydroxyde d'aluminium réagit avec les ions hydroxyde OH^- en excès pour donner des ions aluminate incolores qui se dispersent dans la solution :

$$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$$

ou $$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow AlO_2^- + 2H_2O.$$

Fe^{3+} ion fer III.

- *Couleur :* rouille.
- *Coloration de la flamme :* non caractéristique.
- *Réaction caractéristique :* précipitation d'hydroxyde de fer III rouille avec une solution aqueuse de soude

$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \underline{Fe(OH)_3}\downarrow$$

- Chapitre 8.

Cu^{2+} ion cuivre II.

- *Couleur :* bleu.
- *Coloration de la flamme :* verte.
- *Réaction caractéristique :* précipitation d'hydroxyde de cuivre II bleu avec une solution aqueuse de soude

$$Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underline{Cu(OH)_2}\downarrow.$$

Ce précipité disparaît dans une solution aqueuse d'ammoniac : la solution prend une couleur bleue caractéristique (bleu céleste)[1] (fig. 2).

- Chapitres 2, 6 et 8.

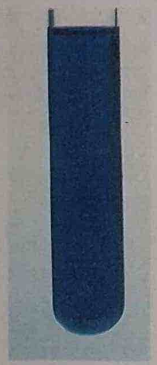


FIG. 2. *Redissolution de l'hydroxyde de cuivre dans une solution d'ammoniac.*

(1) L'hydroxyde de cuivre II réagit avec l'ammoniac NH_3 pour donner des ions tétrammine cuivre II bleus qui se dispersent dans la solution :

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-.$$

(2) L'hydroxyde de zinc réagit avec les ions hydroxydes OH^- en excès pour donner des ions zincate incolores qui se dispersent dans la solution :

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}.$$

ou $$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O.$$

(3) L'hydroxyde de zinc réagit avec l'ammoniac NH_3 pour donner des ions tétrammine zinc bleus qui se dispersent dans la solution :

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-.$$

Zn^{2+} ion zinc.

- *Couleur :* incolore.
- *Coloration de la flamme :* non caractéristique.
- *Réaction caractéristique :* précipitation d'hydroxyde de zinc blanc gélatineux avec une solution aqueuse de soude :

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underline{Zn(OH)_2}\downarrow.$$

Ce précipité disparaît dans un excès de solution de soude[2].
Ce précipité disparaît dans un excès de solution d'ammoniac[3].

- Chapitre 8.

NH_4^+ ion ammonium.

- *Couleur :* incolore.
- *Réaction caractéristique :* dégagement gazeux, à chaud, de gaz ammoniac NH_3 en présence d'une solution de soude

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O.$$

L'ammoniac est facilement reconnaissable à son odeur. Il brunit également un papier imbibé de réactif de Nessler.

- *Remarque :* Les solides ioniques ayant comme cation l'ion ammonium sont utilisés comme engrais.
- Chapitre 8.

H_3O^+ ion hydronium.

- *Couleur :* incolore.
- *Réaction caractéristique :* dégagement gazeux de dihydrogène H_2 en présence de zinc (ou de fer)

$$2H_3O^+ + Zn \longrightarrow H_2\uparrow + 2H_2O + Zn^{2+}.$$

Le dihydrogène est caractérisé par une légère détonation en présence d'une flamme.

- La présence d'ions hydronium H_3O^+ peut également être mise en évidence à l'aide d'indicateurs colorés :

— l'hélianthine rougit si $[H_3O^+] > 10^{-3}$ mol·l^{-1};

— le bleu de bromothymol jaunit si

$$[H_3O^+] > 10^{-6} \text{ mol·l}^{-1}.$$

- La mesure du pH de la solution permet de déterminer la concentration des ions hydronium.
- Chapitres 7, 8 et 9.

2. Anions

Cl^- ion chlorure.

- *Couleur :* incolore.
- *Réaction caractéristique :* précipitation de chlorure d'argent blanc avec une solution de nitrate d'argent

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \underline{AgCl}\downarrow.$$

Le chlorure d'argent noircit à la lumière naturelle ou artificielle.
Il disparaît dans un excès de solution d'ammoniac[1] (fig. 3).

- *Remarque :* cette réaction peut également servir à identifier les ions argent Ag^+ à l'aide d'une solution de chlorure de sodium par exemple.
- Chapitres 4, 6 et 7.

NO_3^- ion nitrate.

- *Couleur :* incolore.
- *Réaction caractéristique :* dégagement gazeux de monoxyde d'azote en présence de cuivre en milieu acide

$$2NO_3^- + 3Cu + 8H^+ \longrightarrow 2NO\uparrow + 3Cu^{2+} + 4H_2O.$$

(1) Le chlorure d'argent réagit avec l'ammoniac pour donner des ions diammine argent $[Ag(NH_3)_2]^+$ qui se dispersent dans la solution.

Le monoxyde d'azote NO est incolore; il réagit spontanément avec le dioxygène de l'air pour donner du dioxyde d'azote NO_2 roux (fig. 4)

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2\uparrow.$$

La solution prend la couleur bleue à cause de la formation d'ions cuivre II Cu^{2+}.

- Les solides ioniques ayant pour anions les ions nitrate sont tous solubles. Ils ne se rencontrent donc pratiquement pas à l'état naturel.
Communément appelés les nitrates, ils servent d'engrais car les ions nitrate dispersés par l'eau sont assimilables par les plantes.
- Chapitres 2, 5 et 7.

SO_4^{2-} ion sulfate.

- *Couleur :* incolore.
- *Réaction caractéristique :* précipitation de sulfate de baryum $BaSO_4$ blanc, très dense (masse molaire $M = 233$ g·mol^{-1}) avec une solution de chlorure de baryum $Ba^{2+} + 2Cl^-$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \underline{BaSO_4}\downarrow.$$

- *Remarque :* cette réaction peut également servir à identifier la présence d'ions baryum Ba^{2+} à l'aide d'une solution de sulfate de sodium par exemple (fig. 5).
- Chapitres 2, 7.

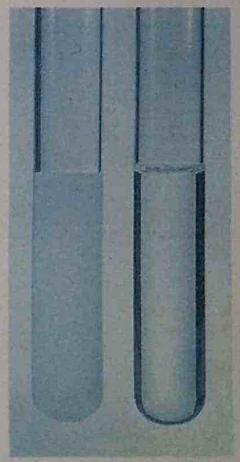


FIG. 3. *« Redissolution » du chlorure d'argent dans une solution d'ammoniac.*

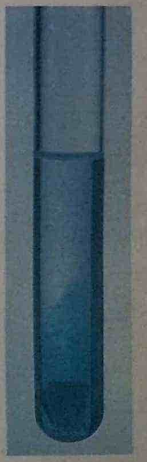


FIG. 4. *Formation de NO_2 au-dessus de la solution.*



FIG. 5. *Précipité de sulfate de baryum.*

FIG. 3 FIG. 4 FIG. 5

CO_3^{2-} ion carbonate.

- *Couleur :* incolore.
- *Réaction caractéristique :* dégagement gazeux de dioxyde de carbone en milieu acide

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow \overrightarrow{CO_2} + H_2O.$$

Le dioxyde de carbone recueilli trouble l'eau de chaux. Ce trouble disparaît s'il y a un excès de dioxyde de carbone[1] (fig. 6).

- Chapitre 2.
- *Remarque :* les solides ioniques ayant pour anions les ions carbonate, communément appelés les carbonates, sont insolubles sauf si le cation provient d'un métal alcalin (ex. : Na_2CO_3).

OH^- ion hydroxyde.

- *Couleur :* incolore.
- *Réaction caractéristique :* précipitation d'hydroxydes insolubles avec les cations métalliques.

(1) L'eau de chaux est une solution saturée filtrée d'hydroxyde de calcium $Ca^{2+} + 2OH^-$. En présence de dioxyde de carbone se produit la réaction :

$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 \longrightarrow \overrightarrow{CaCO_3} + H_2O.$$

Le trouble est constitué de cristaux de carbonate de calcium insoluble. Ces cristaux réagissent avec CO_2 en excès pour donner des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- qui se dispersent dans la solution.

- La présence d'ions hydroxyde OH^- peut également être mise en évidence à l'aide de certains indicateurs colorés :

— la phénolphtaléine rosit si

$$[OH^-] > 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1};$$

— le bleu de bromothymol bleuit si

$$[OH^-] > 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

- La mesure du pH de la solution permet de déterminer la concentration des ions hydroxyde.
- Chapitres 2, 4, 5, 7, 8 et 9.

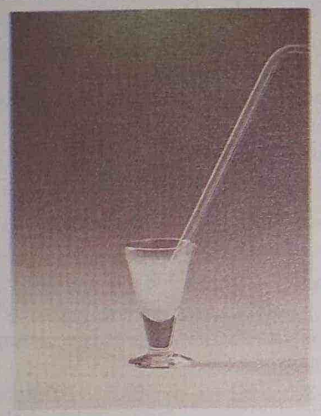


FIG. 6. *Dégagement de dioxyde de carbone dans de l'eau de chaux : il se forme du carbonate de calcium, blanc très peu soluble.*

ANNEXE 1

Les métaux alcalins

Métaux mous, légers, très fusibles. Réagissent spontanément avec l'eau avec laquelle ils forment une solution basique (autrefois appelée solution **alkaline** : d'où leur nom).
N'existent pas en tant que corps purs simples dans la nature.

Li : lithium (de lithos, pierre). Découvert en 1817.
Le plus léger de tous les solides.
Utilisé dans certains alliages et pour la fabrication de la bombe H.

Na : sodium (de soude). Découvert en 1807.
Utilisé liquide comme fluide caloporteurs dans certaines centrales nucléaires.

K : potassium (de potasse). Découvert en 1807.
Son isotope naturel ^{40}K est radioactif.

Rb : rubidium (de rubidus, rouge qui est sa couleur de flamme). Découvert en 1861.
Radioactif. Utilisé pour localiser les tumeurs cérébrales.

Cs : césium (de cæsius, bleu ciel qui est sa couleur de flamme). Découvert en 1860.
Le plus mou de tous les métaux.

Fr : francium. Découvert par une Française M^me^ Pérey en 1939.
Radioactif. Le plus rare des éléments naturels.

Les métaux alcalino-terreux

Ce double nom vient des propriétés des premiers oxydes connus. Réfractaires et sans éclat métallique, ils ressemblent à des « **terres** ». Leur caractère basique les rapproche par ailleurs des **alcalins.**

Be : beryllium, de beryl, nom du minerai dans lequel il a été découvert en 1798.
Utilisé pour fabriquer des alliages très élastiques (ressorts...).

Mg : magnésium (de Magnesia, ancienne ville d'Asie Mineure). Découvert en 1775.
Utilisé dans des flash, les feux d'artifice et la fabrication d'alliages ultralégers. Nécessaire au corps humain.

Ca : calcium (de calx, chaux). Découvert en 1808.
Élément important du corps humain (≈1 kg).

Sr : strontium (de Strontian, Écosse). Découvert en 1790.
L'isotope ^{90}Sr, radioactif, peut être absorbé à la place du calcium dans les os, ce qui peut provoquer des cancers.

Ba : baryum (de barys, lourd). Découvert en 1808.
Le sulfate de baryum est utilisé pour la radioscopie de l'estomac et des intestins.

Les halogènes

Ils sont tous **toxiques,** corrosifs et bactéricides.

F : fluor (de fluo, couler). Découvert en 1771.
Le plus réactif de tous les éléments, extrêmement dangereux. F_2 corrode même le verre, le platine...

Cl : chlore (de chloros, jaune vert). Découvert en 1774.
Le chlore est un peu moins corrosif que le fluor; il est utilisé comme décolorant, désinfectant.

Br : brome (de bromos, odeur nauséabonde). Découvert en 1826.
Br_2, liquide rouge, caustique utilisé comme désinfectant. Les bromures sont utilisés en médecine.

I : iode (de iocides, violet). Découvert en 1811.
I_2 solide gris acier qui se sublime facilement. Le manque d'iode dans l'alimentation provoque des troubles thyroïdiens.

Les gaz inertes

He : hélium (de hélios, soleil). Découvert en 1868 grâce à une raie du spectre solaire.
Utilisé dans les ballons d'observation à la place de l'hydrogène et pour atteindre de très basses températures (quelques K).

Ne : néon (de neos, nouveau). Découvert en 1898.
Utilisé pour la publicité lumineuse : une faible quantité de néon dans un tube émet de la lumière rouge orangé lors d'une décharge.

Ar : argon (de argon, inactif). Découvert en 1894.
Le plus abondant des gaz rares (0,93 % de l'air).
Utilisé pour remplir les lampes à incandescence ordinaires.

Kr : krypton (de kryptos, caché). Découvert en 1898.
Sous-produit des réacteurs nucléaires, lui-même radioactif.

Xe : xenon (de xenos, étranger). Découvert en 1898.
Le plus rare dans l'atmosphère. Utilisé dans les lampes de certains flash électroniques.

Rn : radon (de radium). Découvert en 1900.
Le plus lourd des gaz émis par le radium radioactif; lui-même radioactif. Utilisé pour le traitement du cancer.

Quelques autres éléments non métalliques

N : azote (a : privatif, zôê : vie). Découvert en 1772 et étudié par Lavoisier.
78 % de l'air. Ses composés sont très importants : explosifs (TNT), engrais (nitrates...), acides aminés, protéines.

P : phosphore (de phosphoros, porteur de lumière). Découvert en 1669.
Dangereux. Les phosphates sont utilisés comme engrais et pour la fabrication de détergents. Il a un rôle important dans les organismes vivants (tissus nerveux et osseux).

O : oxygène (du grec oxus, acide et gemên, engendrer. Lavoisier le croyait présent dans tous les acides). Découvert en 1774. Lavoisier établit ses propriétés en 1775.
L'élément le plus abondant sur terre; indispensable à la vie.

S : soufre. Connu depuis l'Antiquité.
Très utilisé pour fabriquer de l'acide sulfurique par exemple.

Autres métaux

Al : aluminium (de alumen ou alun). Découvert en 1827.
Le plus abondant des éléments métalliques.
Utilisé pour sa légèreté.

Cr : chrome (de chroma, couleur). Découvert en 1797.
Métal brillant. Utilisé pour certains alliages et comme revêtement protecteur.
Certains de ses composés (sels de chrome) sont utilisés comme colorants : ils ont des teintes très vives (vert, jaune, rouge...).

Mn : manganèse (de magnes, aimant). Découvert en 1774.
Joue un rôle dans la croissance des os.

Fe : fer (en latin ferrum). Utilisé par l'homme préhistorique.
Le plus utilisé de tous les métaux (fontes, aciers ...); constituant de l'hémoglobine, il joue un rôle important dans le transport de l'oxygène par le sang.

Co : cobalt (de kobold, esprit malin). Découvert en 1735.
Sels bleus utilisés pour colorer porcelaines et émaux. Sert à fabriquer certains alliages.
Isotope radioactif utilisé pour le traitement de certains cancers.

Ni : nickel (de l'allemand kupfernickel ou faux cuivre). Découvert en 1751.
Très dur. Utilisé pour la protection d'autres métaux et dans la fabrication d'alliages (inox).

Cu : cuivre (de cyprium, « métal de l'île de Chypre »). Connu dès la préhistoire.
Sert à fabriquer des alliages (avec l'étain dans le bronze, avec le zinc dans le laiton).
Meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité après l'argent.

Zn : zinc (de zinn mot allemand).
Utilisé en galvanoplastie.

Ag : argent (du latin argentum, blanc). Connu de la préhistoire.
Le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité . « Sels » utilisés sur les pellicules photographiques

Hg : mercure (ou « vif argent », du dieu Mercurius qui a donné son nom à la planète puis au métal). Connu des Anciens Grecs.
Utilisé pour l'extraction de l'or, la fabrication des thermomètres et baromètres et dans certaines lampes (état gazeux).

ANNEXE 2

L'ÉTAT CRISTALLIN

Cette annexe a pour objectif de présenter des structures cristallines autres que les structures des cristaux ioniques étudiées au chapitre 6 du cours.
Les constituants d'un corps pur cristallisé peuvent être, en dehors des ions, des atomes ou des molécules.

Les cristaux atomiques covalents

Les constituants du cristal sont des atomes liés entre eux par des liaisons de covalence. Nous allons étudier l'exemple du diamant.

1. Les liaisons

Un cristal de diamant est formé d'atomes de carbone. Dans le diamant, chaque atome de carbone possède quatre électrons périphériques célibataires. Il peut donc se lier à quatre autres atomes de carbone à l'aide de quatre liaisons de covalence simple. A l'intérieur d'un cristal chaque atome C est lié à quatre atomes C.
Un cristal de diamant est donc **une macromolécule à trois dimensions.**

2. La structure

• Les quatre liaisons de covalence d'un atome de carbone font entre elles des angles d'environ 109° comme dans la molécule de méthane (fig. 1). Si on représente chaque atome comme une sphère, chacune est en contact avec quatre autres sphères identiques. La distance qui sépare les noyaux de deux atomes liés vaut $d = 0{,}154$ nm; cela nous permet d'attribuer à l'atome de carbone un rayon $r = \frac{d}{2} = 0{,}077$ nm.

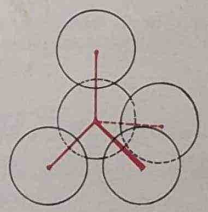


FIG. 1. *Un atome de carbone dans un diamant est lié à quatre autres atomes.*

• Un cristal de diamant peut être considéré comme un assemblage de cubes tels que celui qui est représenté à la figure 2.

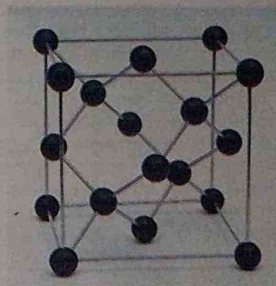
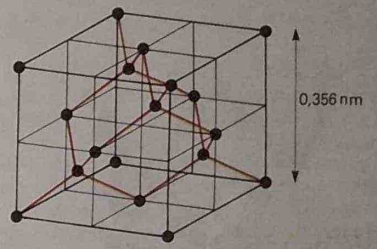


FIG. 2. *Modèle éclaté de la maille cubique de diamant.*



Un tel cube est appelé **motif élémentaire** ou maille élémentaire du diamant.

3. Propriétés du diamant

• La cohésion du diamant est due à des liaisons de covalence très fortes. Ces liaisons se rompent très difficilement : le diamant est très **dur** (le plus dur des cristaux naturels connus) et sa température de fusion est très élevée ($\theta_f > 3\,000$ °C).

• Le diamant ne possède pas d'électrons libres puisque tous les électrons périphériques des atomes de carbone sont engagés dans des liaisons de covalence. Le diamant est donc un **isolant électrique.**

4. Autres exemples

• Le silicium et le germanium appartiennent à la même colonne que le carbone dans la classification périodique. Leurs cristaux sont très durs. Le carborundum, SiC, est un solide cristallisé comme le diamant, formé d'autant d'atomes de silicium que d'atomes de carbone.

Les cristaux moléculaires

Un cristal moléculaire est un assemblage ordonné de molécules.

1. Exemple : le dioxyde de carbone solide (carboglace)

Le dioxyde de carbone est commercialisé à l'état liquide sous pression, dans des bouteilles d'acier. Lorsqu'on ouvre à l'air libre le robinet d'une bouteille de dioxyde de carbone, après l'avoir retournée, la brusque diminution de pression (détente) provoque un refroidissement important et le dioxyde de carbone passe à l'état solide. Ce solide a l'aspect de la neige, d'où le nom de **neige carbonique** qu'on lui donne quelquefois.
Il se sublime rapidement à l'air libre : le dioxyde de carbone passe à l'état gazeux. La neige carbonique est formée de microcristaux dans lesquels les molécules CO_2 sont ordonnées comme l'indique la figure 3.
Le motif élémentaire est cubique.

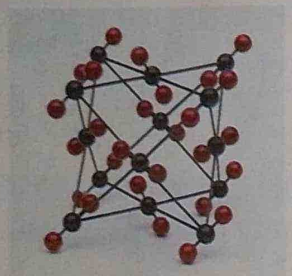


FIG. 3. *Maille cubique du dioxyde de carbone solide.*

2. Autres exemples



FIG. 4. *Cristaux de di-iode.*

• I_2 est un solide de couleur « gris acier » qui se sublime facilement : un chauffage modéré suffit. Ce solide est formé de petits cristaux dans lesquels les molécules de di-iode sont ordonnées (fig. 4).

• L'eau à l'état solide (glace, neige) (fig. 5 *a* et *b*) est formée de cristaux dans lesquels les molécules H_2O sont ordonnées comme l'indique la figure 6.

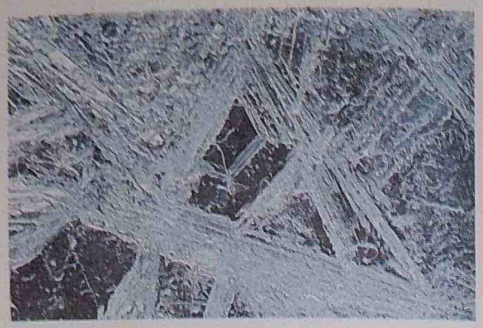


FIG. 5 *a. Glace sur un bassin.*



FIG. 5 *b. Microphotographie d'un cristal de neige.*

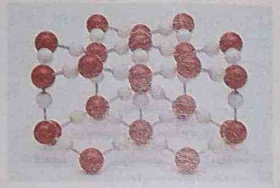


FIG. 6 *a. Modèle éclaté de la glace.*

L'arrangement des molécules d'eau (fig. 6) n'est pas très compact : il reste de nombreux espaces vides entre les molécules ce qui fait que lors de la fusion d'un morceau de glace le volume occupé par les molécules diminue. La masse volumique de la glace est donc inférieure à celle de l'eau liquide.

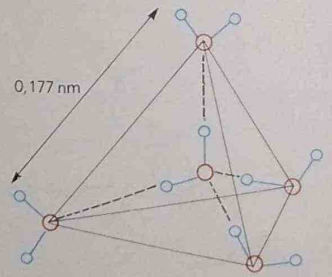


FIG. 6 *b. Une molécule d'eau oriente ses voisins et est orientée par elles.*

3. Propriétés des cristaux moléculaires

• Les interactions entre les molécules d'un cristal sont faibles : les molécules sont peu liées les unes aux autres. Par conséquent, un cristal moléculaire est fragile. Il se casse facilement et fond ou se sublime à des températures relativement basses. L'eau solide fond à 0 °C, le dioxyde de carbone se sublime à −79 °C...

• Un cristal moléculaire est un isolant électrique puisqu'il ne contient pas de charges mobiles. Lorsqu'il fond, le liquide obtenu est également isolant puisque les molécules sont neutres.

Les cristaux métalliques

Tous les métaux purs (sauf le mercure) sont solides dans les conditions habituelles de température et de pression. Ils sont formés de microcristaux « collés » les uns aux autres de manière désordonnée ce qui fait que l'œil n'a pas l'impression d'une structure cristalline. Dans chaque microcristal les atomes sont ordonnés (fig. 7).

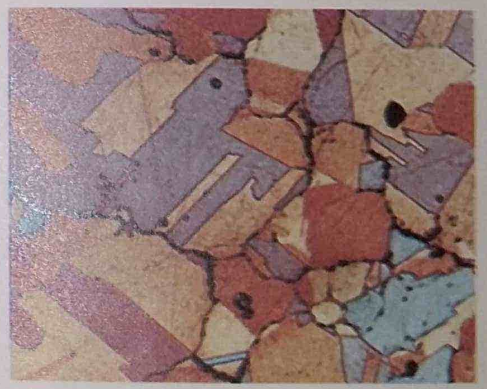


FIG. 7. *Microphotographie de la surface polie d'une plaque de cuivre montrant les limites des cristaux.*

1. Exemple : microcristal de cuivre

• Un atome de cuivre a la configuration électronique représentée à la figure 8.
L'électron célibataire de la dernière couche est peu lié au noyau.

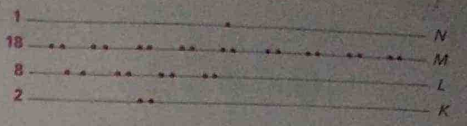


FIG. 8. *Configuration électronique d'un atome de cuivre (Z = 29) dans son état fondamental.*

• Dans un cristal de cuivre, les atomes sont ordonnés comme l'indique la figure 9.

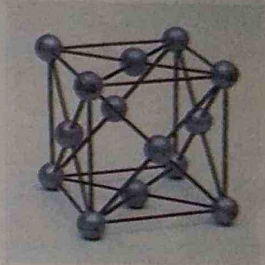


FIG. 9. *Modèle éclaté de la maille cubique d'un cristal de cuivre.*

La plupart des atomes ont perdu leur électron périphérique et sont ainsi transformés en ions Cu^+. Les électrons libérés se déplacent de manière désordonnée à l'intérieur du cristal : on les appelle **électrons libres.** Leurs interactions avec l'ensemble des ions Cu^+ assurent la cohésion du cristal : on parle de liaison ions-électrons délocalisée.

2. Propriétés des cristaux métalliques

• Les métaux possédant des électrons mobiles sont conducteurs de l'électricité. Le courant électrique dans un fil métallique est un mouvement d'ensemble des électrons libres provoqué par une tension électrique appliquée entre les extrémités.

• Les électrons libres d'un métal *M* porté à haute température ont des vitesses très grandes : il est possible de les extraire du métal en établissant entre celui-ci et une plaque *P* placée à proximité une tension $U_{PM} > 0$. C'est le principe des canons à électrons.

3. Un cas particulier : le graphite

• Le graphite est un solide cristallisé formé d'atomes de carbone. Diamant et graphite sont deux formes cristallines différentes **du même corps pur simple :** le carbone *C*. Ces deux formes ont les mêmes propriétés chimiques.

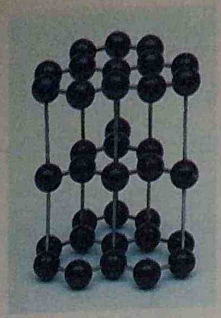


FIG. 10 *a. Modèle éclaté de la structure feuilletée d'un cristal de graphite.*

• Un monocristal de graphite est formé de feuillets d'atomes de carbone parallèles les uns aux autres et équidistants de $d = 0{,}335$ nm. Dans chaque feuillet les noyaux des atomes sont aux sommets d'hexagones réguliers (fig. 10).

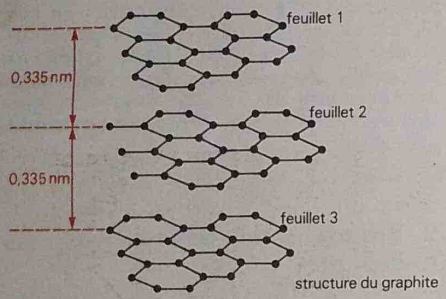


FIG. 10 *b. Structure du graphite. Les feuillets 1 et 3 se correspondent par une translation verticale; le feuillet 2 est décalé.*

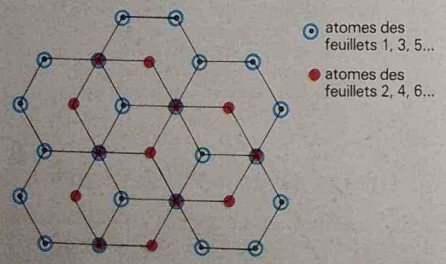


FIG. 10 *c. Projection du modèle éclaté du graphite sur un plan parallèle aux feuillets.*

Dans un feuillet, un atome de carbone est lié à trois autres par trois liaisons de covalence simple. Il lui reste donc un électron célibataire. Les électrons célibataires des atomes d'un feuillet forment un nuage négatif de part et d'autre de ce feuillet. On peut donc dire qu'un cristal de graphite a une structure intermédiaire entre la structure covalente et la structure métallique. Il n'y a aucune liaison covalente entre deux feuillets voisins.

• Cette structure feuilletée explique que le graphique est facilement clivable selon des plans parallèles aux feuillets; deux feuillets glissent facilement l'un par rapport à l'autre car les interactions entre eux sont faibles.

La présence d'électrons peu liés rend le graphite conducteur de l'électricité. Les électrodes de nombreuses piles et certaines électrodes utilisées lors d'électrolyses sont en graphite.

• De même le silicium et le germanium peuvent cristalliser sous forme de feuillets. Les cristaux conduisent le courant et servent à la fabrication des diodes des transistors et des circuits intégrés (voir cours de physique).

Conclusion

— Les cristaux ioniques sont formés d'ions unis par des interactions électriques fortes, en général, ils sont durs et fondent à des températures élevées. Ce sont des isolants électriques.

— Les cristaux atomiques, ou covalents, sont formés d'atomes liés par des liaisons de covalence directives et fortes : en général ils sont durs, fondent à haute température. Ce sont des isolants électriques.

— Les cristaux moléculaires sont formés de molécules faiblement liées les unes aux autres : en général ils sont peu durs, fondent facilement. Ce sont des isolants électriques.

— Les cristaux métalliques sont formés d'ions positifs et d'électrons libres. Ils sont conducteurs électriques.

— Certains solides ne sont pas cristallisés : ce ne sont pas des corps purs. Par exemple les verres sont formés d'enchaînements désordonnés d'atomes. Les plastiques sont constitués de macromolécules de tailles différentes enchevêtrées les unes dans les autres. Le bois est un mélange de cellules mortes elles-mêmes constituées d'un grand nombre de molécules différentes.

ANNEXE 3

Les cristaux liquides

1. Définition

• Vous avez appris qu'un corps pur peut exister sous trois états : solide, liquide et gazeux. Le passage de l'état solide à l'état liquide se fait par apport de chaleur et durant toute la fusion la température du corps pur reste fixe. Certains corps purs organiques formés de molécules très allongées ont un comportement un peu plus compliqué. Nous allons prendre un exemple : le p. méthoxybenzilidène p-butylaniline plus couramment appelé le MBBA (fig. 1).

• En dessous de 20 °C, le MBBA est solide. Ses longues molécules sont ordonnées au sein de cristaux; elles sont parallèles à une même direction (fig. 2 *a*).

$$\text{Crital} \begin{cases} \text{ordre de position} \\ \text{ordre d'orientation.} \end{cases}$$

• A 20 °C l'ordre de position est détruit mais l'ordre d'orientation subsiste. Les molécules peuvent se déplacer dans tous les sens comme dans un liquide ordinaire, mais elles conservent une orientation privilégiée. Physiquement le MBBA est alors très fluide. Il est dans un état intermédiaire entre l'état cristallin et l'état liquide, d'où le nom de **cristal liquide** donné à cet état (fig. 2 *b*).

$$\text{Cristal liquide} \begin{cases} \text{désordre de position} \\ \text{ordre d'orientation.} \end{cases}$$

Le MBBA reste dans cet état jusqu'à 47 °C.

• A 47 °C l'ordre d'orientation disparaît. Les molécules prennent des directions quelconques et se meuvent dans tous les sens. Le MBBA prend alors l'état liquide (fig. 2 *c*).

$$\text{Liquide} \begin{cases} \text{désordre de position} \\ \text{désordre d'orientation.} \end{cases}$$

• En résumé, le passage de l'état solide à l'état liquide se fait en deux étapes pour certains corps.

$$\textbf{Cristal} \xrightarrow{\theta_1} \textbf{Cristal liquide} \xrightarrow{\theta_2} \textbf{Liquide.}$$

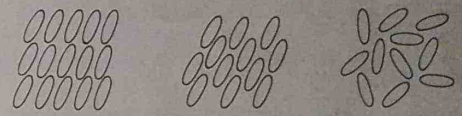


FIG. 2 *a. Cristal.* 2 *b. Cristal liquide.* 2 *c. Liquide.*



FIG. 1. *Cristaux liquides observés entre polariseurs croisés.*

2. Intérêt

• Les corps précédents ont des propriétés optiques très intéressantes; ces propriétés dépendent de l'orientation de leurs molécules. **Cette orientation peut être imposée** à l'aide d'un dispositif extérieur.

Ces propriétés optiques sont utilisées dans les systèmes d'affichage à cristaux liquides tels que ceux de la plupart de vos calculatrices.

• Description du dispositif

Une mince couche de cristal liquide est placée entre deux polariseurs *b* et *c* eux-mêmes placés entre deux électrodes *a* et *d*.

Les polariseurs sont transparents ; ils sont « croisés », c'est-à-dire que de la lumière ayant traversé *b* et n'ayant subi aucune modification ne peut traverser *c*. L'électrode *a* est transparente ; l'électrode *b* est réfléchissante.

La lumière traverse *a*, est modifiée par *b* puis par le cristal liquide. L'épaisseur de ce dernier est telle que la lumière puisse traverser *c* et être réfléchie par *d*. Elle effectue ensuite le chemin inverse et peut être reçue par l'observateur. Celui-ci voit le dispositif d'une couleur claire (fig. 3 *b*).

Si on applique une tension entre les électrodes *a* et *d*, les molécules du cristal liquide sont **orientées.** Par exemple pour certains cristaux liquides tels que le MBBA, les molécules prennent toutes une direction parallèle aux électrodes.

La lumière n'est plus modifiée lors de sa traversée du cristal liquide. Elle ne peut plus traverser le polariseur *c* donc n'est pas réfléchie vers l'observateur. Celui-ci voit le dispositif sombre (fig. 3 *c*).

En résumé, lorsqu'on ferme l'interrupteur *K*, le dispositif passe d'une teinte claire à une teinte sombre.

• Principe de l'affichage

Un afficheur numérique est formé de 7 « segments » qui permettent l'affichage des chiffres 0 à 9. Chaque segment est formé de deux électrodes *a* et *b* entre lesquelles on peut appliquer une tension *u*.

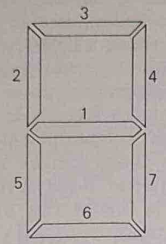


FIG. 4

Exemple : si on applique une tension électrique entre les électrodes des segments 3, 2, 1, 7 et 6 le chiffre 5 apparaît sombre. Les autres segments ne sont pas vus par l'observateur.

Un circuit intégré permet d'appliquer la tension entre les bonnes électrodes : en appuyant sur la touche 5 de la calculatrice le chiffre 5 apparaît.

• Autres utilisations

Les cristaux liquides sont actuellement utilisés pour fabriquer des thermomètres qui affichent la température, pour déceler de faibles variations de températures (détections de tumeurs en médecine), pour transformer des images infrarouges en images colorées...

On espère réaliser dans un avenir très proche des téléviseurs muraux extraplats à cristaux liquides.

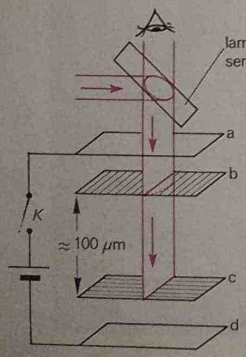


FIG. 3 *a*

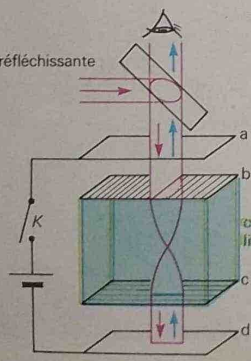


FIG. 3 *b*. a *paraît claire à l'observateur.*

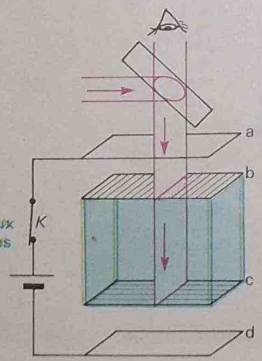


FIG. 3 *c*. a *paraît sombre à l'observateur.*

Ag : argent
Ag I : 28. 89. 91. 93. 97. 126. 129.

Al : aluminium
Al : 13. 27. 29. 37. 41. 50. 55. 63. 97.
Al III : 28. 29. 63. 85. 89. 108. 109. 113. 126. 127.

Ar : argon
Ar : 13. 29. 55. 58.

Au : or
Au; Au III : 13. 26. 65. 69.

B : bore
B : 29. 55.

Ba : baryum
Ba II : 85. 89. 91. 129.

Be : béryllium
Be : 55. 58.

Br : brome
Br : 56. 58. 61.
Br_2 : 29. 37. 89.
HBr; Br^- : 29. 91. 102.

C : carbone
C : 13. 26. 27. 29. 36. 37. 45. 49. 51. 55.
Carbures d'hydrogène : 29. 49. 74. 76. 79.
Autres molécules carbonées : 10. 13. 14. 15. 29. 37. 47. 49. 50. 51. 79. 89. 101.
CO_2 : 13. 20. 29. 75. 76. 89. 130.
CO : 29. 51.
Carbonate : 28. 45. 49. 51. 77. 92. 93. 130.

Ca : calcium
Ca : 56. 58. 69.
Ca II : 45. 81. 89. 92. 93. 111. 113. 114. 130.

Cl : chlore
Cl : 26. 27. 36. 47. 55. 58. 61.
Cl_2 : 13. 29. 39. 62. 63. 72. 76. 77. 89. 90.
Cl^- : 28. 61. 81 à 84. 85. 87. 92. 93. 95. 97. 108. 109. 113. 114. 126. 127. 129.
HCl : 20. 29. 69. 74. 76. 85. 89. 94. 103. 124. 125.
chlorhydrique (acide) : 22, 23, 95 à 98. 102. 103. 115. 116. 123. 124. 125.

Co : cobalt
Co; Co II : 26. 86.

Cr : chrome
Cr et composés : 26. 33. 50.

Cs : césium
Cs : 50. 59. 91.

Cu : cuivre
Cu : 13. 25. 26. 29. 50. 63. 66. 97. 129.
alliages : 19. 20. 21.
Cu I : 63.
Cu II : 9. 25. 29. 49. 51. 63. 85. 86. 89, 93, 108, 109, 112, 113, 114, 128, 129.

F : fluor
F : 55. 58. 61.
F_2 : 29. 69.
HF; F^- : 29. 81.

Fe : fer
Fe : 13. 22. 25. 29. 44. 62. 97. 103.
Fe II : 22. 35. 48. 49. 51. 91. 93. 108. 109. 113. 127.
Fe III : 20. 29. 41. 48. 51. 62. 85. 93. 108. 109. 113. 114. 128.

Ge : germanium
Ge : 69.

H : hydrogène
H : 27. 36. 53 à 55. 58. 66.
H_2 : 13. 27. 29. 42. 59. 72. 73. 76. 89. 114. 128.
H_2O : 6 à 9. 15. 17. 18. 20. 21. 26. 29. 37. 59. 60. 74. 76. 85. 89. 106 à 108. 110. 112. 114.
H^+, H_3O^+ : 77. 95 à 103. 110. 115 à 118. 120 à 125. 128. 130.
H_2S : 23. 24. 26. 29.

He : hélium
He : 13. 27. 29. 55. 58.

Hg : mercure
Hg : 13. 21. 26. 37.
HgO : 23.

I : iode
I; I_2 : 58. 61. 63. 69. 92.
HI; I^- : 29. 81.

K : potassium
K : 26. 55. 58. 59. 66. 69.
K^+ : 33. 81. 92. 93. 111. 113. 114. 124. 125.

Kr : krypton
Kr : 29. 56. 58.

Li : lithium
Li : 55. 58. 59. 66.

Mg : magnésium
Mg : 29. 50. 55. 58. 60. 61. 69.
Mg^{2+} : 28. 91. 92.

Mn : manganèse
Composés : 34. 50.

N : azote
N : 26. 27. 55.
N_2 : 13. 14. 21. 29. 47. 75. 76.
NO; NO_2 : 29. 129.
NH_3 : 13. 20. 29. 74. 76. 111. 129.
NH_4^+ : 77. 89. 111. 127. 128.
nitrique (acide) : 25. 29. 100. 101. 125.
Nitrate : 28. 77. 85. 87. 89. 92. 101. 113. 129.

Na : sodium
Na : 13. 26. 27. 29. 55. 58. 59. 62. 66. 77. 90. 114.
Na^+ : 28. 81 à 84. 87. 89. 92. 105 à 107. 110. 126. 127.
NaCl : 13. 20. 21. 62. 77. 80. 81 à 84. 87 à 90. 92. 93. 97. 113. 115. 123. 124.
NaOH : 25. 50. 87. 89. 105 à 110. 112 à 114. 115. 116. 123 à 125.

Ne : néon
Ne : 29. 55. 58.

Ni : nickel
Ni : 21. 95.
Ni II : 86.

O : oxygène
O : 27. 36. 55.
O_2 : 13. 14. 21. 25. 29. 42. 44. 45. 47. 60. 61. 89.
O_3 : 17. 29.
O^{2-} : 28. 60. 61. 91.
OH^- : 59. 77. 105 à 113. 115 à 118. 126 à 128. 130.

P : phosphore
P : 55.
PH_3 : 29.
phosphorique (acide); phosphate : 29. 77.

Pb : plomb
Pb : 13. 37.
Pb II : 23. 91.
Plomb (oxydes) : 29. 48.

Pt : platine
Pt : 13. 95.

Rb : rubidium
Rb : 59.

S : soufre
S : 13. 22. 24. 29. 37. 40. 50. 55.
S^{2-}; sulfures : 22. 23. 26. 28. 35. 43. 49. 91.
SO_2 : 29. 43. 50.
sulfurique (acide) : 29. 100. 101. 103. 125.
Sulfate : 9. 28. 77. 85. 86. 91 à 93. 100. 108. 109. 112. 113. 127. 129.

Si : silicium
Si : 35. 36. 55. 69.

Sn : étain
Sn : 13. 19. 26.

U : uranium
U : 14. 27. 36.
Composés : 30. 31. 49.

W : tungstène
W : 20. 26.

Xe : xénon
Xe : 29.

Zn : zinc
Zn : 13. 20. 40. 45. 51. 69. 93. 97. 102. 128.
Zn II : 91. 108. 109. 113. 126 à 128.

Réponses à quelques exercices

Chapitre 1

8
1° $m_{Cu} = 6{,}39$ kg; $m_{Zn} = 2{,}01$ kg.
2° Cu : 76,1 %; Zn : 23,9 %.

12
$m_{O_2} = 4{,}99$ mg; $m_{CO_2} = 0{,}204$ g.

15
1° $C = 60\ g \cdot l^{-1}$.
2° $m = 6$ g.

16
1° Cu : $t_f = 1085$ °C.
Ni : $t_f = 1450$ °C.
3° monel : $t_f = 1320$ °C.

Chapitre 2

9
3° $38{,}4 \cdot 10^{-27}$ kg.

11
2° $m_{Al} = 45{,}1 \cdot 10^{-27}$ kg.
3° $n = 22 \cdot 10^{27}$ atomes.

16
1° $m_C = \frac{3}{4} m_O$.
2° O : 72,7 %; C : 27,3 %.

Chapitre 3

2
190 milliards d'années.

7
$n = 0{,}144$ mol.

9
$n = 55{,}5$ mol.

12
PbO = 92,8 %.
PbO_2 = 86,6 %.
Pb_2O_3 = 90,7 %.

15
$n = 2\,560$ moles d'uranium.

16
Ni_2O_3.

18
CON_2H_4.

21
C_3H_8 : propane.

24
1° $m_S = 2{,}33$ g.
2° $m = 5{,}33$ g et $v = 2$ l.

26
$v_{O_2} = 4{,}03\ m^3$; $v_{air} = 201\ m^3$.

29
2° $v_{CO_2} = 10$ ml.
3° $m = 15$ mg.

32
2° $v_{SO_2} = 401\ m^3$.
$m_{O_2} = 732$ kg.
$v_{O_2} = 552\ m^3$.

35
1° $m = 1{,}37$ kg.
2° $m' = 1{,}00$ kg.

40
2° $m = 8{,}69$ g.

43
1° $m_{Cu} = 0{,}296$ g; $m_C = 0{,}472$ g;
$m_{CuO} = 0{,}63$ g.
2° $m = 0{,}233$ g.

46
2° $m = 698$ kg.
3° $v = 450\ m^3$.

49
2° $v_{SO_2} = 1{,}18$ l; $m_{SO_2} = 3{,}95$ g;
$m_{Fe_2O_3} = 7{,}89$ g.

51
1° $m = 1{,}15$ g.
2° $v = 1{,}44$ ml.

Chapitre 4

8
2° $v = 8$ l.

14
1° $m = 3{,}68$ g.
2° $m' = 9{,}36$ g.

16
2° $m = 0{,}774$ g.
3° $m' = 2{,}25$ g.

19
1° $n = 8{,}33$ mmol.
2° $m = 1{,}09$ g.

22
$m_{Mg} = 2{,}92$ mg.
$m_{MgO} = 4{,}84$ mg.

25
2° $m_1 = 0{,}255$ g; $m_2 = 3{,}35$ g.
3° $v = 310$ ml.

Chapitre 6

6
$m_{Cl_2} = 7{,}7$ g; $m = 12{,}7$ g.

7
Rendement 50 %.

9
$q = 60$ C; $n = 6{,}22 \cdot 10^{-4}$ mol;
$n_{Cl_2} = n_{H_2} = 3{,}11 \cdot 10^{-4}$ mol.

11
$[Cl^-] = 1{,}09 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.

12
$[Na^+] = 0{,}136\ mol \cdot l^{-1}$;
$[K^+] = 0{,}108\ mol \cdot l^{-1}$;
$[Cl^-] = 0{,}244\ mol \cdot l^{-1}$.

14
$[Cu^{2+}] = 0{,}0298\ mol \cdot l^{-1}$;
$[Al^{3+}] = 0{,}0300\ mol \cdot l^{-1}$;
$[Cl^-] = 0{,}149\ mol \cdot l^{-1}$.

15
$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 3 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$.

17
2° $[Cl^-] = 1{,}69 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$;
$[SO_4^{2-}] = 1{,}10 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$;
$[NO_3^-] = 1{,}61 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$;
$[HCO_3^-] = 6{,}33 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$;
$[Ca^{2+}] = 1{,}12 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$;
$[Mg^{2+}] = 2{,}72 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$;
$[K^+] = 7{,}67 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$;
$[Na^+] = 3{,}48 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$.
3° Ions nitrites (NO_2^-) en quantité non mesurable : traces.

20
$m = 20{,}20$ g; $[NO_3^-] = 0{,}3\ mol \cdot l^{-1}$

22
$C_{NaHCO_3} = 0{,}29\ mol \cdot l^{-1}$.
Un peu moins de 3 cuillerées.

24
$m_{AgCl} = 0{,}287$ g.

26
$m_{Zn} = 1{,}31$ g.

27
$n_{O_2} = 0{,}025$ mol.

Chapitre 7

2
1° $m = 5{,}475$ g.
2° $v = 72$ l.

5
1° $m = 500$ g.
$v = 329$ l.
2° $C = 13{,}7\ mol \cdot l^{-1}$.

11
1° H_3O^+ et ClO_4^-.
2° $[H_3O^+] = [ClO_4^-] = 2 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$.

12
2° $v = 4{,}0$ l.
3° $V = 360$ ml.

16
$C = 0{,}84\ mol \cdot l^{-1}$.

18
1° $v = 1{,}12$ l.
2° $\Delta t = 40$ min 12 s.

20
1° $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$.
2° $v = 200\ m^3$.
3° $v' = 50\ m^3$.

Chapitre 8

1
$pH_1 = 12{,}3$; $C_1 = 2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$
pour 10 ml de soude.
$C_2 = 0{,}1\ mol \cdot l^{-1}$
pour 50 ml de solution.

$pH_2 = 12$; $C_2 = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$
pour 10 ml de soude.
$C_2 = 0{,}1\ mol \cdot l^{-1}$
pour 100 ml de solution.

$pH_3 = 11$; $C_3 = 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$
pour 10 ml de soude.
$C_3 = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$
pour 100 ml de solution.

6
$[Ca^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[OH^-] = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$.
pH = 12.

7
$[Na^+] = 6{,}7 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[K^+] = 3{,}3 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[OH^-] = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$.

11
1° Non.
2° $V_2 = 270\ cm^3$.

12
$[Cl^-] = 2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[OH^-] = 6 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[Na^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 2{,}6 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$.
$11 < pH < 12$.

14
2° $m = 71$ mg.

16
$[Ca^{2+}] = 23$ mmol.
$[OH^-] = 46$ mmol; pH = 12,5.

18
1° $m = 1{,}22$ g.
2° $[OH^-] \approx 0$.
$[Cu^{2+}] = 6{,}2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[Cl^-] = 14{,}9 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[Na^+] = 0{,}025\ mol \cdot l^{-1}$.
$2[Cu^{2+}] + [Na^+] = [Cl^-]$.

Chapitre 9

1
pH = 6,5; non : basique.

4
$v = 12\ cm^3$.

6
1° acide.
2° $[Na^+] = 0{,}37\ mol \cdot l^{-1}$;
$[Cl^-] = 0{,}63\ mol \cdot l^{-1}$.
$[H_3O^+] = 0{,}26\ mol \cdot l^{-1}$.
$[OH^-] \approx 0$.
3° $V = 7$ ml.

7
1° $n(OH^-) = 0{,}1$ mol.
$n(H_3O^+) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol.
2° Mélange basique.
3° $n(OH^-) = 0{,}05$ mol.
$n(Na^+) = 0{,}1$ mol.
$n(Cl^-) = 0{,}05$ mol.
4° Non.

9
1° Jaune $\longrightarrow$ bleu.
2° $C = 6{,}2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
3° $[Na^+] = [Cl^-] = 3{,}8 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$.
$m = 7{,}2$ mg.

11
2° $C_1 = 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
3° Na_2SO_4 : sulfate disodique.
$m = 8{,}5$ mg.
4° pH = 2,5.

13
1° $n(H_3O^+) = 1{,}25 \cdot 10^{-2}$ mol.
2° $1 < pH < 2$.
3° $m = 5$ cg.

16
1° acide.
2° $[Cl^-] = 11 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[Ca^{2+}] = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[H_3O^+] = 8{,}2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.
$[OH^-] \approx 0$.

Classification périodique des éléments

nombre de masse de l'isotope le plus abondant : A → **X** ← numéro atomique : Z

M : masse molaire atomique ($g \cdot mol^{-1}$) du mélange isotopique naturel

Période	Principaux groupes I	Principaux groupes II	Principaux groupes III	Principaux groupes IV	Principaux groupes V	Principaux groupes VI	Principaux groupes VII	Principaux groupes VIII
1 couche K	$^{1}_{1}H$ hydrogène 1,01							$^{4}_{2}He$ hélium 4,00
2 couche L	$^{7}_{3}Li$ lithium 6,94	$^{9}_{4}Be$ béryllium 9,01	$^{11}_{5}B$ bore 10,8	$^{12}_{6}C$ carbone 12,0	$^{14}_{7}N$ azote 14,0	$^{16}_{8}O$ oxygène 16,0	$^{19}_{9}F$ fluor 19,0	$^{20}_{10}Ne$ néon 20,2
3 couche M	$^{23}_{11}Na$ sodium 23,0	$^{24}_{12}Mg$ magnésium 24,3	$^{27}_{13}Al$ aluminium 27,0	$^{28}_{14}Si$ silicium 28,1	$^{31}_{15}P$ phosphore 31,0	$^{32}_{16}S$ soufre 32,1	$^{35}_{17}Cl$ chlore 35,5	$^{40}_{18}Ar$ argon 39,9
4 couche N	$^{39}_{19}K$ potassium 39,1	$^{40}_{20}Ca$ calcium 40,1	$^{45}_{21}Sc$ scandium 45,0	$^{48}_{22}Ti$ titane 47,9	$^{51}_{23}V$ vanadium 50,9	$^{52}_{24}Cr$ chrome 52,0	$^{55}_{25}Mn$ manganèse 54,9	$^{56}_{26}Fe$ fer 55,8
	$^{59}_{27}Co$ cobalt 58,9	$^{58}_{28}Ni$ nickel 58,7	$^{63}_{29}Cu$ cuivre 63,5	$^{64}_{30}Zn$ zinc 65,4	$^{69}_{31}Ga$ gallium 69,7	$^{74}_{32}Ge$ germanium 72,6	$^{75}_{33}As$ arsenic 74,9	$^{80}_{34}Se$ sélénium 79,0
	$^{79}_{35}Br$ brome 79,9	$^{84}_{36}Kr$ krypton 83,8						
5 couche O	$^{85}_{37}Rb$ rubidium 85,5	$^{88}_{38}Sr$ strontium 87,6	$^{89}_{39}Y$ yttrium 88,9	$^{90}_{40}Zr$ zirconium 91,2	$^{93}_{41}Nb$ niobium 92,9	$^{98}_{42}Mo$ molybdène 95,9	$^{98}_{43}Tc$ technétium 99,0	$^{102}_{44}Ru$ ruthénium 101,1
	$^{103}_{45}Rh$ rhodium 102,9	$^{106}_{46}Pd$ palladium 106,4	$^{107}_{47}Ag$ argent 107,9	$^{114}_{48}Cd$ cadmium 112,4	$^{115}_{49}In$ indium 114,8	$^{120}_{50}Sn$ étain 118,7	$^{121}_{51}Sb$ antimoine 121,8	$^{128}_{52}Te$ tellure 127,6
	$^{127}_{53}I$ iode 126,9	$^{129}_{54}Xe$ xénon 131,3						
6 couche P	$^{133}_{55}Cs$ césium 132,9	$^{138}_{56}Ba$ baryum 137,3	57 à 71 lanthanides	$^{180}_{72}Hf$ hafnium 178,5	$^{181}_{73}Ta$ tantale 180,9	$^{184}_{74}W$ tungstène 183,9	$^{185}_{75}Re$ rhénium 186,2	$^{192}_{76}Os$ osmium 190,2
	$^{193}_{77}Ir$ iridium 192,2	$^{195}_{78}Pt$ platine 195,1	$^{197}_{79}Au$ or 197,0	$^{202}_{80}Hg$ mercure 200,6	$^{205}_{81}Tl$ thallium 204,4	$^{208}_{82}Pb$ plomb 207,2	$^{209}_{83}Bi$ bismuth 209,0	$^{210}_{84}Po$ polonium 210
	$^{218}_{85}At$ astate 210	$^{222}_{86}Rn$ radon 222						
7 couche Q	$^{223}_{87}Fr$ francium 223	$^{226}_{88}Ra$ radium 226,1	89 à 103 actinides	^{104}Ku kurtchatovium 260	^{105}Ha hahnium 260			

Éléments de transition

Lanthanides	$^{139}_{57}La$ lanthane 138,9	$^{140}_{58}Ce$ cérium 140,1	$^{141}_{59}Pr$ praséodyme 140,9	$^{144}_{60}Nd$ néodyme 144,2	^{61}Pm prométhium 145	$^{152}_{62}Sm$ samarium 150,4	$^{153}_{63}Eu$ europium 152,0	$^{158}_{64}Gd$ gadolinium 157,3	$^{159}_{65}Tb$ terbium 158,9	$^{162}_{66}Dy$ dysprosium 162,5	$^{165}_{67}Ho$ holmium 164,9	$^{166}_{68}Er$ erbium 167,3	$^{169}_{69}Tm$ thulium 168,9	$^{174}_{70}Yb$ ytterbium 173,0	$^{175}_{71}Lu$ lutétium 175,0
Actinides	$^{227}_{89}Ac$ actinium 227	$^{232}_{90}Th$ thorium 232,0	$^{231}_{91}Pa$ protactinium 231	$^{238}_{92}U$ uranium 238,0	$^{237}_{93}Np$ neptunium 237	$^{239}_{94}Pu$ plutonium 242	^{95}Am américium 243	^{96}Cm curium 247	^{97}Bk berkélium 249	^{98}Cf californium 249	^{99}Es einsteinium 254	^{100}Fm fermium 255	^{101}Md mendélévium 256	^{102}No nobélium 253	^{103}Lw lawrencium 257

Liste alphabétique des éléments chimiques

Éléments	Symbole	Z	M ($g \cdot mol^{-1}$)
Actinium	Ac	89	227
Aluminium	Al	13	26,981 5
Américium	Am	95	243
Antimoine	Sb	51	121,75
Argent	Ag	47	107,870
Argon	Ar	18	39,948
Arsenic	As	33	74,921 6
Astate	At	85	210
Azote	N	7	14,006 7
Baryum	Ba	56	137,34
Berkélium	Bk	97	249
Béryllium	Be	4	9,012 2
Bismuth	Bi	83	208,980
Bore	B	5	10,811
Brome	Br	35	79,909
Cadmium	Cd	48	112,40
Calcium	Ca	20	40,08
Californium	Cf	98	251
Carbone	C	6	12,011 15
Cérium	Ce	58	140,12
Césium	Cs	55	132,905
Chlore	Cl	17	35,453
Chrome	Cr	24	51,996
Cobalt	Co	27	58,933 2
Cuivre	Cu	29	63,54
Curium	Cm	96	248
Dysprosium	Dy	66	162,50
Einsteinium	Es	99	254
Erbium	Er	68	167,26
Étain	Sn	50	118,69
Europium	Eu	63	151,96
Fer	Fe	26	55,847
Fermium	Fm	100	253
Fluor	F	9	18,998 4
Francium	Fr	87	223
Gadolinium	Gd	64	157,25
Gallium	Ga	31	69,72
Germanium	Ge	32	72,59
Hafnium	Hf	72	178,49
Hélium	He	2	4,002 6
Holmium	Ho	67	164,930
Hydrogène	H	1	1,007 97
Indium	In	49	114,82
Iode	I	53	126,904 4
Iridium	Ir	77	192,2
Krypton	Kr	36	83,80
Lanthane	La	57	138,91
Lawrencium	Lw	103	257
Lithium	Li	3	6,939
Lutécium	Lu	71	174,97
Magnésium	Mg	12	24,312
Manganèse	Mn	25	54,938 0

Éléments	Symbole	Z	M ($g \cdot mol^{-1}$)
Mendélévium	Md	101	256
Mercure	Hg	80	200,59
Molybdène	Mo	42	95,94
Néodyme	Nd	60	144,24
Néon	Ne	10	20,183
Neptunium	Np	93	237
Nickel	Ni	28	58,71
Niobium	Nb	41	92,906
Nobélium	No	102	253
Or	Au	79	196,967
Osmium	Os	76	190,2
Oxygène	O	8	15,999 4
Palladium	Pd	46	106,4
Phosphore	P	15	30,973 8
Platine	Pt	78	195,09
Plutonium	Pu	94	242
Plomb	Pb	82	207,19
Polonium	Po	84	210
Potassium	K	19	39,102
Praséodyme	Pr	59	140,907
Prométhium	Pm	61	147
Protactinium	Pa	91	231
Radium	Ra	88	226
Radon	Rn	86	222
Rhénium	Re	75	186,2
Rhodium	Rh	45	102,905
Rubidium	Rb	37	85,47
Ruthénium	Ru	44	101,07
Samarium	Sm	62	150,35
Scandium	Sc	21	44,956
Sélénium	Se	34	78,96
Silicium	Si	14	28,086
Sodium	Na	11	22,989 8
Soufre	S	16	32,064
Strontium	Sr	38	87,62
Tantale	Ta	73	180,948
Technétium	Tc	43	99
Tellure	Te	52	127,60
Terbium	Tb	65	158,924
Thallium	Tl	81	204,37
Thorium	Th	90	232,038
Thulium	Tm	69	168,934
Titane	Ti	22	47,90
Tungstène	W	74	183,85
Uranium	U	92	238,03
Vanadium	V	23	50,942
Xénon	Xe	54	131,30
Ytterbium	Yb	70	173,04
Yttrium	Y	39	88,905
Zinc	Zn	30	65,37
Zirconium	Zr	40	91,22

RÉFÉRENCES PHOTOGRAPHIQUES

Couverture : ph. © Sydney Moulds/Science photo library/Cosmos
p. 7 : **1** ph. Dominique Soulé © ville de Paris
p. 8 : **6 c** ph. © Jean-Paul Ferrero/Explorer
p. 12 : **13** ph. © Jean-Michel Labat
p. 14 : **15** ph. © Beckman
17 ph. © Siemens
p. 15 : **19 a** ph. © Photothèque Total
19 b ph. Publimages © Total/Photeb
p. 17 : **1** ph. © Documents Degremont
2 ph. © Documents Degremont
3 ph. © Ets Jean Bertucat
p. 22 : **2** ph. Jeanbor © Archives Photeb
p. 30 et 31 : **15 a et b 2** ph. © Eurodif
p. 41 : **7** ph. © Centre Audiovisuel SNCF/Archives Photeb
p. 62 : **17** ph. Mrs Leyrit et Nicolas © lycée Lakanal
p. 65 : ph. © Palais de la Découverte – Photeb
p. 66 : **2** ph. © Prosciences
p. 67 : **4** spectres Li-Na-K-Cu : ph. © Prosciences
p. 71 : Ph. © Palais de la Découverte Archives Photeb/T.
p. 81 : **1** ph. © M. Claye/Jacana
p. 82 : **2 c** ph. © M. Claye/Jacana
p. 85 : **6 b** ph. © M. Claye/Jacana
p. 105 : **1** ph. © Patrick Da Costa
p. 122 : **2** ph. © L. Lacoste/Jacana
p. 134 : **5 a** ph. © Claude Nardin/Explorer
5 b ph. © Jan Hinsch/Science Photo Library/Cosmos
4 ph. © Hans Tegen. Hambuhren/T.
p. 135 : **7** ph. © C. E. A. /T.
p. 137 : ph. © Doucet

Les autres photographies des pages **7** (2 et 4) – **8** (5a et b, 6a et b) – **9** – **11** – **13** – **14** (16) – **16** – **22** (1) – **23** (3 et 4) – **24** – **25** – **26** – **29** – **37** –, **39** – **40** – **41** (6) – **43** – **44** – **59** – **60** – **61** – **62** (15 et 16) – **67** (**a** à **d**) – **71** (1 a) – **76** – **81** (2 et 3) – **83** – **84** – **85** (6) – **86** – **88** – **94** – **95** – **96** – **97** – **98** – **99** – **106** – **107** – **108** – **109** – **110** – **116** – **117** – **118** – **119** – **121** – **127** – **128** – **129** – **130** – **133** (2) – **134** (3 et 6 a) – **135** (9) – **136** (10) sont de Jeanbor © Photeb.

Les auteurs remercient pour leur collaboration Messieurs Lucien Drouillac et Jean-Pierre Leyrit
Les dessins ont été réalisés par Guy Plomion
Conception de la maquette : Jehanne-Marie Husson
Mise en page : Catherine Boutron
Iconographie : Odile Gauvreau

Imprimé par Maury-Imprimeur S.A.
N° d'imprimeur : H88/24520 C
Dépôt légal : septembre 1988
Dépôt légal de la 1re édition : 2e trimestre 1987