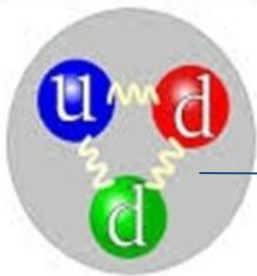


Chimie Générale

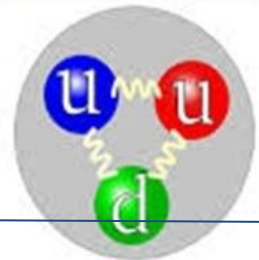
Neutron



$$E = m c^2$$



Proton



Dr BENADJEMIA Mohammed

Enseignant-chercheur

Centre Universitaire de Relizane

A l'intention des étudiants de première année

**Sciences de la nature et de la
vie (SNV)**

Année universitaire 2018 -2019

Avant-propos

Cet ouvrage de « structure de la matière » s'adresse aux étudiants de licence en chimie, en métallurgie et aux chercheurs en laboratoire de recherche fondamentale.

Ce Manuel « structure de la matière », constitué de quatre chapitres, apporte un approfondissement des connaissances de la structure de la matière nécessaire aux différentes disciplines relatives aux sciences chimiques ou des matériaux.

Se voulant pédagogique, il s'appuie sur un texte clair et concis, illustre de nombreux schémas didactiques. Les bases théoriques sont présentées de manière logique et progressive au fil des chapitres, avec des exemples corrigés dans chaque chapitre.

Le premier chapitre étudie les notions fondamentales (atomes, molécules, etc.), la présentation des différents types de transformations chimiques, les concentrations et les différents types de solutions ainsi que certaines notions sur la thermochimie.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la classification des éléments du tableau périodique ainsi qu'à l'atome de Bohr et l'expérience de Rutherford.

Le troisième chapitre aborde l'étude des acides et des bases. Le quatrième chapitre porte sur la solubilité et le produit de solubilité. Enfin, le dernier chapitre aborde la notion d'oxydoréduction.

Dr Mohammed BENADJEMIA

SOMMAIRE

Chapitre I. Structure de la matière	1
1. Constitution de la matière	1
1.1 Atome – Atome-gramme - Masse atomique	1
1.2. Molécule. Molécule-gramme – Masse molaire - volume molaire	1
1.3. Corps purs	2
1.4. Mélange	2
2. La notation chimique	5
2.1.Symbole chimique d'un élément	5
2.2.Formule chimique	5
3. Etats de la matière et changements d'état	7
4. Les transformations chimiques	7
4.1. Définition	8
4.2.Les différents types de transformations chimiques	8
4.3.La réaction chimique	9
4.3.1. Définition	9
4.3.2. Equilibre d'une réaction	9
4.3.3. Différents types de réactions chimiques	10
5. Thermochimie	10
5.1. Convention	10
5.2. Chaleur de formation d'un corps (ΔH_f)	10
5.3. Chaleur de réaction ΔH_R	11
5.4. Energie de formation d'une liaison E_{A-B^*}	11
5.5. Energie réticulaire de dissociation E_R	11
6. Les solutions	12
6.1. Définition	12
6.2. Saturation et sursaturation	12
6.3. Concentration d'une solution	13
6.3.1. Concentration pondérale (ou teneur) :	13
6.3.2. Concentration molaire (molarité, M)	13
6.3.3. Concentration équivalente ou normalité (N)	13
6.3.4. Concentration molale (ou molalité, b)	13
6.3.5. Fraction massique ou pondérale (w)	13
6.3.6 Fraction molaire (x)	14
6.4. Relation entre la molarité et la normalité	14
6.5 Masse volumique (ρ) et densité (d)	14
Chapitre II- Classification périodique des éléments	15
1. Structure fondamentale de l'atome	15
1.1. Le Noyau	15

1.2. Les électrons	16
1.3. Expérience de Rutherford	17
1.4. Modèle de Rutherford (l'atome d'hydrogène)	18
1.5. Modèle de Bohr	19
1.6. Le nuage électronique	20
1.7. Déviation d'un faisceau électronique	21
1.8. Nombre de charge – Nombre de masse	21
1.8.1. Nombre de charge	21
1.8.2. Nombre de masse	21
1.9. Isotopes	21
1.10. Représentation symbolique d'un nucléide	22
2. Configuration électronique des atomes	22
2.1. Equation de Schrödinger et les 4 nombres quantiques (1926)	22
2.2. L'hypothèse de Broglie (1924)	23
2.3. Principe d'Heisenberg (1926)	23
2.4. Equation d'onde ou équation de Schrödinger (1926)	23
2.5. Les quatre nombres quantiques n, l, m, m_s	24
2.5.1. Le nombre quantique principal (n)	25
2.5.2. Le nombre quantique secondaire ou azimutal (l)	25
2.5.3. Le nombre quantique magnétique (m_l)	26
2.5.4. Le nombre quantique de spin m_s	26
3. La notion d'orbitale atomique (O.A.)	26
4. La structure électronique des atomes	26
4.1. Règle de remplissage des orbitales atomiques	28
4.2. Règle de Klechkowsky ou principe de stabilité	28
4.3. Principe d'exclusion de Pauli	29
4.5. Règle de Hund (règle du maximum de multiplicité)	30
4.6. Représentation par les cases quantiques	30
4.7. Représentation par les symboles des niveaux énergétiques	30
4.8. Représentation par le diagramme énergétique des O.A.	31
5. La classification périodique	32
5.1. Tableau périodique de Mendeleïev (1869) ou la classification périodique	32
5.2. Forme longue de la classification périodique actuelle	32
5.2.1. Loi de Moseley (1913)	32
5.2.2. Description	33
5.3. La périodicité des propriétés	36
6. Rayons	37
6.1. Rayon atomique r_a	38
6.2. Rayon ionique r_i	39
7. Energie d'ionisation E_i	40
8. Affinité électronique A	42
9. L'électronégativité $e.n.$	43
9.1. Echelle de Pauling (1932)	43
9.2. Echelle de Mulliken (1934)	44
10. Caractère métallique χ_M	45
11. Pouvoir oxydant–Pouvoir réducteur	45

Chapitre III - Acides et bases

47

1. Définition des acides et des bases	47
1.1. Selon Arrhenius (1887)	47
1.2. Selon Bronsted et Lowry(1923)	47
1.3. Selon Lewis(1923)	49
2. La dissociation ionique et la solvation	50
2.1. Nature du soluté et phénomène de dissociation ionique (ou l'ionisation)	51
2.1.1. Le soluté est ionique	51
2.1.2. Le soluté est moléculaire (ou covalent)	51
2.2. La nature du solvant et la solvation	52
2.2.1. Le solvant est moléculaire (ou covalent)	52
2.2.2. Le solvant est ionique	54
2.3. Equilibre de dissociation	54
2.4. Coefficient de dissociation ionique ou degré d'ionisation (α)	55
2.5. Loi de dilution d'Ostwald	56
2.6. La dissociation et le produit ionique de l'eau (K_e)	56
3. Force des acides et des bases	27
3.1. K_a , K_b , pK_a , pK_b	57
3.2. Cas d'un acide HA dans un solvant S	57
3.3. Cas d'une base B dans un solvant S	57
3.4. pK_a et pK_b	57
3.5. Relation entre K_a et K_b et pK_a et pK_b	58
3.6. Échelle des pK_a	59
4. Notion de pH	60
4.1 Définition	60
4.2. Normalité d'une solution acide	61
5. Réactions acide- base	61
5.1. Réactions de neutralisation (ou plus exactement de salification)	61
5.2. Hydrolyse des sels	62
5.2.1 Sel d'acide fort et de base forte	62
5.2.2. Sel d'acide fort et de base faible	62
5.2.3. Sel d'acide faible et de base forte	63
5.2.4. Solutions tampons	64
6. Classification périodique, structure moléculaires et propriétés acido-basiques	65
6.1. Cas des oxydes	65
6.2. Cas des hydracides	65
6.3. Cas des oxo -acides (ou oxacides) d'éléments non métalliques	66

Chapitre IV- Solubilité et produit de solubilité

70

1. Les phénomènes de dissociation et de précipitation	70
1.1. Définition d'une solution	70
1.2. Dissolution d'un soluté dans un solvant approprié	
1.3. Saturation et sursaturation	71
1.4. Précipitation d'un sel à partir d'une solution	71

2. Solubilité (S)	72
2.1. Définition	72
2.2. Equilibre de solubilité et la loi d'action de masse	72
3. Produit de solubilité K_s	73
3.1. Définition	73
3.2. Relation entre solubilité et produit de solubilité	73
3.3. Condition de précipitation	74
3.4. Paramètres influençant la solubilité	75
3.4.1. Influence de la nature du solvant et du soluté	75
3.4.2. Influence de la température	75
3.4.3. Influence d'un ion commun	76
3.4.5. Influence du pH	78
3.4.6. Influence de la complexation	79
4. Notion sur les complexes	79
4.1. Définition	79
4.2. Complexation et solubilité	80
5. Aspect thermodynamique de la solubilité	81
5.1. Energie réticulaire et énergie de solvation	81
5.2. Energie réticulaire (E_r) ou énergie (énergie d'un cristal ionique)	81
5.3. Energie de solvation $\Delta H_{(solv)}$	82
5.4. Energie de dissolution $\Delta H_{(dissol)}$	82
6. Applications de la solubilité et de la précipitation	83
6.1. Analyse qualitative des ions	83
6.2. Analyse quantitative	83

Chapitre V- Oxydoréduction **83**

1. Définition	83
1.1. Historique	83
1.2. Extension de la notion d'oxydation et de réduction	83
1.3. Couple d'oxydant – réducteur (ou couple rédox)	84
1.4. Réaction d'oxydoréduction (couple rédox)	84
1.5. Cas particuliers de réactions rédox	85
2. Degrés d'oxydation ou nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément	85
2.1. Définition	85
2.2. Détermination du nombre d'oxydation	86
2.3. Variation du nombre d'oxydation au cours d'une réaction rédox	87
2.4. Intérêt du nombre d'oxydation	87
2.5. Règles pour quelques atomes spécifiques ou groupes du tableau périodique	90
2.6. Méthode des demi-réactions rédox	90
3. Normalité d'une solution oxydoréductrice	92
3.1. Equivalent – gramme (ég.g)	92
3.2. Normalité	92
4. Potentiel d'oxydoréduction	92
4.1. Formule de Nernst	92
4.1.1. Notion d'électrode	92
4.1.2. L'électrode standard à hydrogène	93
4.1.3. Potentiel standard	94
4.1.4. Autres électrodes de référence	95

4.2. Série électrochimique	95
4.3. Exploitation de la liste des potentiels standards (série électrochimique)	97
4.3.1. Prévion qualitative	98
4.3.2. Analyse quantitative	98
<i>Bibliographie et sites web consultés</i>	99

Chapitre I -Structure de la matière

1. Constitution de la matière

1.1. Atome – Atome-gramme - Masse atomique

La matière est la substance dont tout corps réel se compose. Elle est constituée de particules identiques : Les atomes

Un atome est la plus petite particule d'un élément chimique donné.

Les atomes étant de dimensions très petites, de l'ordre de l'Angström ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$) et de masses très petites, il est préférable de travailler à notre échelle sur $\mathcal{N}_A$ atomes réels, où $\mathcal{N}_A$ est le nombre d'Avogadro valant $6,023 \cdot 10^{23}$.

La masse atomique d'un élément est la masse d'un atome au repos. L'unité de masse atomique est définie comme le douzième de la masse de l'atome de carbone (pris comme référence).

Un atome-gramme est la masse d'un élément (exprimée en grammes) égale à sa masse atomique ou bien la masse d'une mole d'atomes d'un élément.

La masse molaire est la masse d'une mole ($6,023 \cdot 10^{23}$) d'une espèce. Cette espèce peut être un atome, un ion, une molécule, un électron, etc. De manière générale une mole d'espèces contient $\mathcal{N}_A$ espèces.

Exemple : Le sodium

Masse molaire atomique du sodium $M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g mol}^{-1}$

Masse atomique $m_{\text{Na}} = 22,99 \text{ uma}$ (unité de masse atomique)

La masse d'un atome réel de sodium vaut : $m_{\text{Na}} = \frac{22,99}{6,023 \cdot 10^{23}} \approx 3,82 \cdot 10^{-23} \text{ g}$.

1.2. Molécule. Molécule-gramme – Masse molaire - volume molaire

Les atomes peuvent s'unir entre eux pour former des molécules.

Les molécules sont également de très petites dimensions et l'on considère plutôt $\mathcal{N}_A$ molécules réelles des molécules.

- La masse (en grammes) de $\mathcal{N}_A$ molécules réelles = 1 molécule-gramme
- La masse molaire moléculaire est la masse d'une mole de molécules.
Par abus, on dit masse molaire.

Exemple : la masse d'une mole de molécules de glucose ($C_6H_{12}O_6$) est obtenue en additionnant les masses molaires atomiques des éléments qui le composent. Ainsi, une mole de glucose pèse 180 g.

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 6 \times M_C + 12 \times M_H + 6 \times M_O = 180 \text{ g mol}^{-1}$$

La masse d'une molécule réelle de $C_6H_{12}O_6$ est égale à $\frac{180}{6,023 \cdot 10^{23}} = 2,99 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

Le volume molaire d'une substance est le volume d'une mole de cette substance. Dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273\text{K}$ et $p = 1\text{atm}$) une mole de toute substance gazeuse (*gaz considéré comme parfait*) occupe un volume de 22,414 litres.

1.3. Corps purs

Un corps pur est une matière qui ne comporte qu'une espèce chimique. Une substance composée de molécules identiques est appelée : corps pur. Par exemple : l'eau (H_2O), le chlore (Cl).

- Si les atomes qui s'unissent pour former une molécule sont identiques, on obtient un corps pur simple. Le corps pur simple peut être *élémentaire* ne formant pas de molécules, par exemple : l'argent (Ag), le fer (Fe), ou *moléculaire* où les atomes sont liés par liaison covalente, par exemple : le dihydrogène (H_2), le dioxygène (O_2), le chlore (Cl_2).

- Si les atomes qui s'unissent sont différents, on obtient un corps pur composé.

Exemple : H_2O , $NaOH$ (hydroxyde de sodium), H_2SO_4 (acide sulfurique), HCl (chlorure d'hydrogène)

1.4. Mélange

Un mélange est la réunion de plusieurs substances sans disparition d'aucune substance. Donc, un mélange est composé d'espèces chimiques différentes. Si au sein de ce mélange, une substance se distingue des autres, elle constitue une phase.

Exemples :

- L'air est un mélange de dioxygène, de diazote, de vapeur d'eau et d'autres gaz à l'état de traces.
- L'eau minérale est un mélange d'eau et de minéraux dissous.
- Une eau pétillante est un mélange d'eau et de dioxyde de carbone dissous.
- Le jus de citron est un mélange d'eau d'acide citrique, de vitamine C et d'autres espèces.

Si, dans un mélange, on n'a qu'une seule phase, le mélange est dit homogène.

Les gaz forment toujours un mélange homogène. Deux liquides mélangés ne formant qu'une seule phase sont dits miscibles entre eux.

Exemples de mélanges homogènes

- Le mélange chlorure d'hydrogène (gaz) et l'eau forme une solution d'acide chlorhydrique.



Figure 1.1. Mélanges homogènes (à l'échelle macroscopique)

Si dans un mélange, on observe plus d'une phase, le mélange est dit hétérogène.

Exemples de mélanges hétérogènes



Figure 1.2. Mélanges hétérogènes

Remarque

Tous les points d'une même phase ont même aspect et mêmes propriétés.

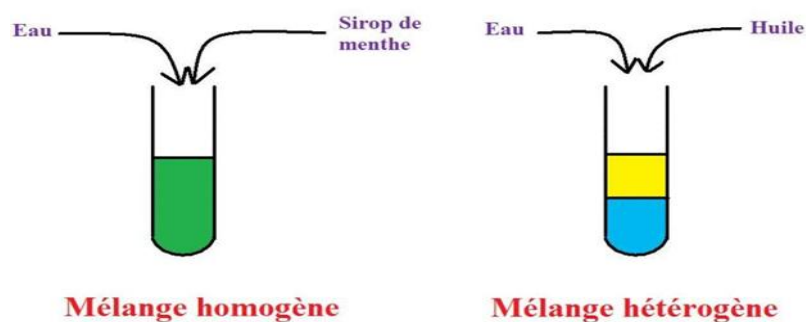


Figure 1.3. Homogénéité de phase dans un mélange homogène ou hétérogène

On peut citer d'autres exemples : Cuivre métallique + eau ; de l'eau et de la terre ; de l'huile et du sel ; des bulles de dioxyde de carbone dans de l'eau

Après séparation des constituants d'un mélange, on obtient des corps purs.

Remarques

- Un mélange est un ensemble de plusieurs corps purs appelés constituants. Il ne possède pas de critère spécifique. Il peut être fractionné en ses différents constituants.
- Un corps pur ne peut être fractionné. On l'obtient en fin de séparation d'un mélange. Il possède des critères de pureté, (T_{eb} , T_{fus} , Conductivité électrique, indice de réfraction...). Lors d'une transformation physique, l'aspect ou l'état du mélange se modifie.

Tableau 1.1. Méthodes physiques et chimiques de séparation des mélanges

Séparation d'un mélange			
Hétérogène	Méthodes	Homogène	Méthodes

Liquide-Liquide	Centrifugation	Liquide	Extraction par
Liquide-Solide	Filtration	Solide	solvant
Gaz-Liquide	Décantation	Gazeux	Chromatographie
Gaz-Solide	Distillation		Oxydoréduction
Solide –Solide	Cristallisation		Electrodéposition
	Sublimation, etc.		Précipitation
			Complexation, etc.

2. La notation chimique

2.1.Symbole chimique d'un élément

Chaque élément est représenté par un symbole qui est une abréviation du nom de l'élément.

La première lettre est toujours majuscule.

Exemples :

Carbone : C
 Calcium : Ca
 Cadmium : Cd
 Argent : Ag

Généralement le symbole se rapporte à un mélange naturel d'isotopes de cet élément.

2.2.Formule chimique

Pour un corps simple à structure atomique, où les atomes sont répartis régulièrement dans l'espace, on ne peut pas parler de molécules. La formule chimique du corps simple se confond alors avec le symbole de l'élément.

Exemple : Le graphite ou le diamant (C), l'argent (Ag), le fer (Fe), etc.

Pour un corps à structure moléculaire, la formule chimique est formée par l'ensemble des symboles des éléments constituant le corps pur. Chaque symbole est affecté d'un indice en bas à droite qui indique le nombre d'atomes intervenant dans la molécule, quand ce dernier est supérieur à 1.

Exemple : Le dihydrogène (H₂), le dioxygène (O₂), l'eau (H₂O), etc.

Remarque

La formule se rapporte à une mole. Pour les corps composés à structure ionique, la formule chimique est l'association de la formule de l'anion et celle du cation.

Exemple : Le chlorure de sodium (NaCl), (Na^+ , Cl^-), le sulfate de cuivre (CuSO_4), (Cu_2^+ , SO_4^{2-})

3. Etats de la matière et changements d'état

La matière existe, en général, sous trois états : solide, liquide, gazeux (Le quatrième état de la matière, le plasma, ne fait pas partie de ce programme).

Un solide a une forme propre qui peut changer sous l'action d'une pression. Un liquide n'a pas de forme propre mais prend la forme du récipient dans lequel il se trouve. Un gaz n'a pas de forme propre non plus et occupe tout le volume qui lui est offert. La matière est susceptible de passer d'un état à un autre dans des conditions de température et de pression bien spécifiques. Un changement d'état ou une transition de phase se produit lorsqu'un corps pur passe d'une phase à une autre. La figure 1.4. dépeint la composition des mélanges homogènes et hétérogènes et la nature des méthodes de séparation. Le tableau 1.2. montre les changements d'état d'un corps pur et la figure 1.5. illustre ces différents changements d'état.

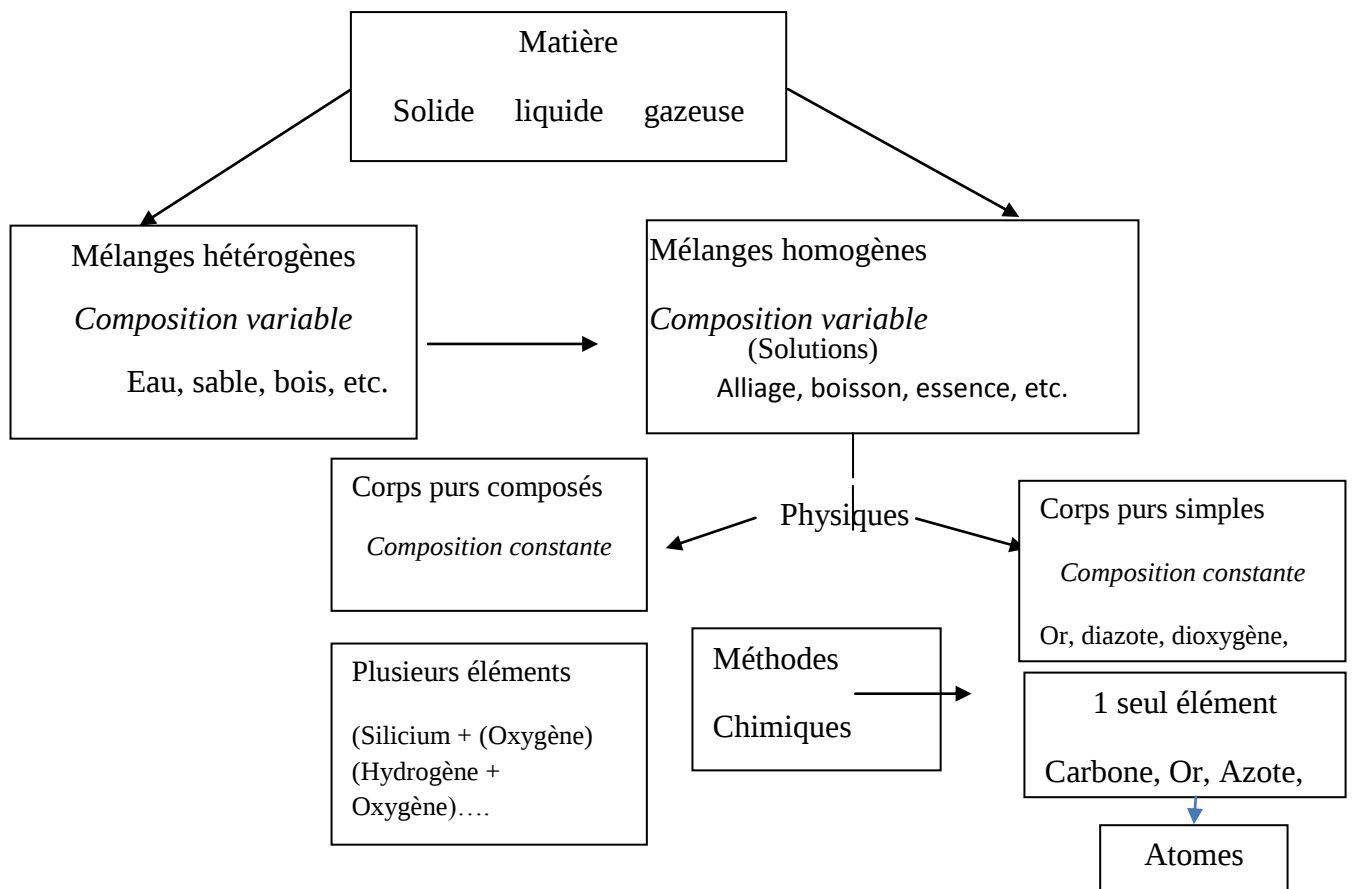


Figure 1.4. Composition des mélanges et natures des méthodes de séparation
Tableau 1.2. Les différents changements d'état

Nom	Transformation	
	de l'état	à l'état....
Vaporisation	Liquide	gaz
Liquéfaction	gaz	liquide
Fusion	solide	liquide
Solidification	liquide	solide
Sublimation	solide	gaz
Condensation	gaz	solide

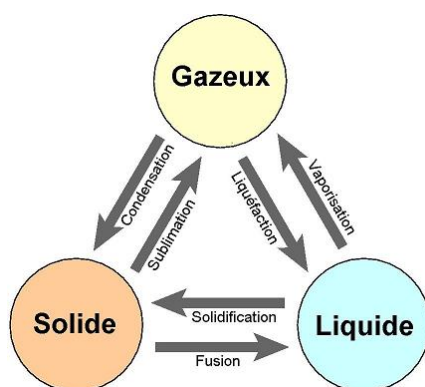


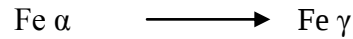
Figure1.5. Illustration de changement d'état d'un corps pur

4. Les transformations chimiques

4.1. Définition

En chimie, des corps se transforment, d'autres apparaissent ou disparaissent. Une transformation chimique est caractérisée par un état final différent de l'état initial. Une transformation chimique se produit lorsque les substances entrant en réactions sont transformées en de nouvelles substances. Tous les atomes restent présents, ils sont simplement redistribués. Cette redistribution est appelée «réaction chimique». Une transformation chimique peut également être définie comme une opération au cours de laquelle des liaisons chimiques se brisent et de nouvelles se forment. À distinguer, par exemple, des processus comme la mouture d'un sel en une poudre fine qui n'impliquent pas la rupture de liaisons chimiques. Ces derniers processus sont qualifiés de transformations physiques.

Exemple : Les transformations allotropiques (par chauffage vers 910 °C) :



Les changements physiques et chimiques

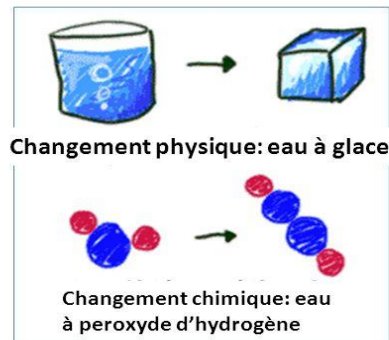
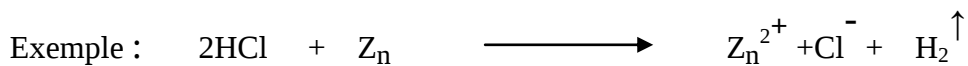


Figure 1.6. Exemples de changement physique et chimique

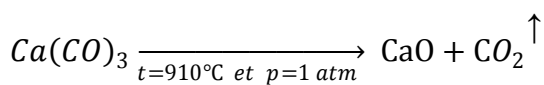
4.2. Les différents types de transformations chimiques

-La réaction chimique spontanée



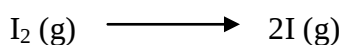
L'acide chlorhydrique en solution aqueuse attaque le zinc en libérant l'hydrogène et en produisant le chlorure de zinc (Elle sera étudiée plus en détail par la suite).

-La décomposition thermique



Sous l'action de la chaleur, le carbonate de calcium se décompose et se transforme en oxyde de calcium (solide) et dioxyde d'hydrogène (gaz)

- La dissociation

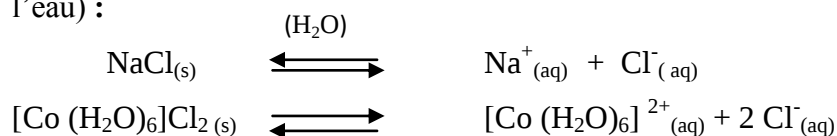


- L'ionisation

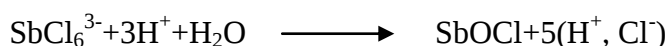


- La solvation (l'hydratation est un cas particulier de solvation, le solvant étant

l'eau) :



- L'hydrolyse



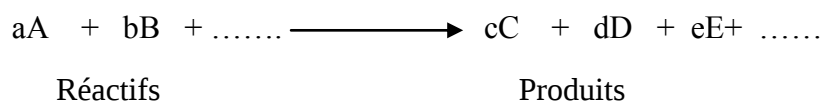
4.3. La réaction chimique

4.3.1. Définition

Si, en mettant en présence des corps purs, on obtient des corps purs différents des précédents, on dit qu'il y'a réaction chimique. Les corps initiaux sont dits réactifs et les corps finaux produits. Des liaisons interatomiques sont rompues au niveau des réactifs pendant que de nouvelles apparaissent au sein des produits.

La réaction chimique se traduit par une équation chimique :

Exemple :



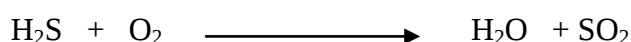
4.3.2. Equilibre d'une réaction

La loi de conservation de masse doit être vérifiée (Lavoisier). Une réaction chimique doit donc être équilibrée et obéir aux lois de conservation :

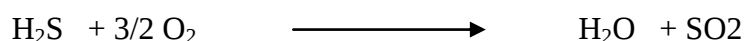
- des éléments
- de la masse
- des charges électriques

Pour équilibrer une réaction chimique, on introduit donc des coefficients stœchiométriques devant chacun des corps.

Exemple : Action du dioxygène sur le dihydrogène sulfuré :



Pour équilibrer cette réaction, il faut introduire le coefficient 3/2 devant O₂



ou $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ (pour avoir des coefficients entiers)

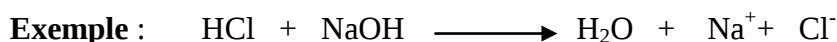
Le rendement d'une réaction chimique est le rapport de la masse réellement obtenue d'un produit à celle qu'indique l'équation chimique.

4.3.3. Différents types de réactions chimiques

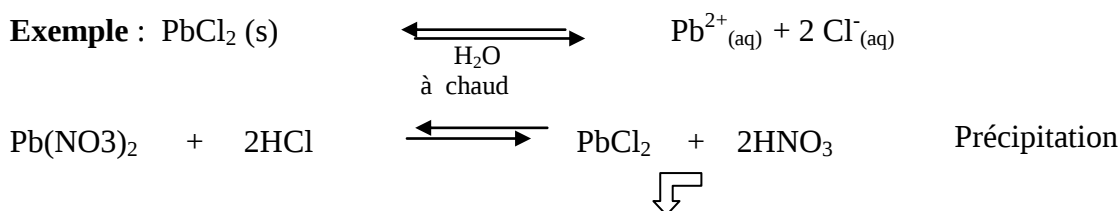
▪ *Formation d'un corps*



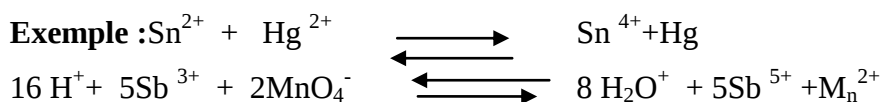
▪ *Neutralisation (réaction acide- base)*



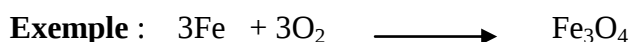
▪ *Précipitation (phénomène inverse de la dissolution)*



▪ *Oxydo-réduction*



▪ *Combustion (cas particulier d'oxydation)*



▪ *Complexation*



5. Thermochimie

Une réaction chimique est caractérisée par ses effets thermiques et cinétiques. L'effet thermique est mesuré par la chaleur de réaction ΔH_R .

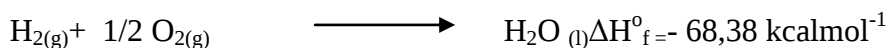
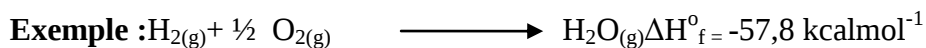
5.1. Convention

Pour une réaction endothermique (qui absorbe de la chaleur), ΔH_R sera positive.

Pour une réaction exothermique (qui dégage de la chaleur), ΔH_R est négative.

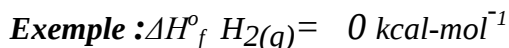
5.2. Chaleur de formation d'un corps (ΔH_f)

C'est la chaleur nécessaire pour former le corps à partir de ses éléments pris à l'état standard.



Remarque

Pour un corps simple : $\Delta H_f^\circ = 0 \text{ kcalmol}^{-1}$

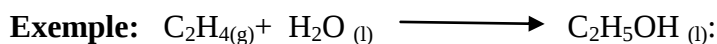


5.3. Chaleur de réaction (ΔH_R)

La chaleur d'une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Elle ne dépend pas du chemin suivi (1^{er} principe de la thermodynamique).

Si l'on connaît ΔH_f° des réactifs et des produits, on peut obtenir la chaleur de formation :

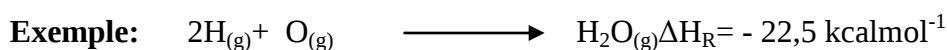
$$\Delta H_R = \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \Delta H_f^\circ (\text{réactifs}) \quad (\text{loi de Hess})$$



$$\Delta H_R = \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_{4(g)}) - \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)})$$

5.4. Energie de formation d'une liaison E_{A-B}

C'est l'énergie mise en jeu en cours de la formation d'une liaison A – B à partir des atomes A et B pris à l'état gazeux.



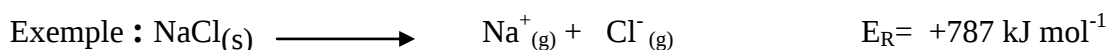
$$E_{\text{O-H}} = \frac{1}{2} \Delta H_R = -110,25 \text{ kcalmol}^{-1}$$

Remarque

- La formation d'une liaison est exothermique : $E_{A-B} < 0$
- La rupture d'une liaison est donc endothermique.

5.5. Energie réticulaire de dissociation E_R

C'est l'énergie nécessaire pour décomposer une mole d'un solide cristallisé en ses constituants en phase gazeuse. C'est une mesure de l'amplitude des forces entre les ions d'un solide ionique.



Remarque

L'énergie réticulaire de formation est l'énergie nécessaire pour former une mole d'un solide à partir de ses constituants en phase gazeuse (pour le NaCl, elle vaut -787 kJ.mol^{-1}). Lorsqu'on ne peut atteindre une chaleur de réaction par l'expérience, il est toujours possible de la calculer à partir d'un cycle tenant compte du principe de l'état initial et de l'état final. C'est le cas de E_R qui se calcule à partir d'un cycle de Born – Haber ou de la formule de Born – Meyer. La formation d'un cristal est toujours exothermique : L'énergie réticulaire de formation est négative.

6. Les solutions

6.1. Définition

Une solution est un mélange homogène de corps purs ne réagissant pas entre eux. Une solution est dite homogène lorsqu'elle renferme la même proportion en solvant et en soluté en tout point.

- Le corps qui est en plus grande proportion est appelé solvant.
- Le corps que l'on dissout dans le solvant est appelé soluté.

$\text{Solution} = \text{soluté} + \text{solvant}$
--

Exemple : Solution de chlorure de sodium dans l'eau

Soluté : chlorure de sodium

Solvant : eau

Lorsque le solvant est l'eau, on parle de solution aqueuse. Le soluté dans l'eau peut être un gaz, un solide ou un liquide (CO_2 , NaCl , H_2SO_4).

6.2. Saturation et sursaturation

La dissolution s'accompagne d'une dispersion de soluté(s) dans un solvant. La quantité de soluté que l'on peut dissoudre dans un solvant a une valeur maximum pour une température et une pression donnée : c'est la solubilité du soluté dans le solvant. La solution est alors dite saturée et il n'y a qu'une seule phase. Si l'on ajoute du soluté à une telle solution, il apparaît deux phases. On arrive cependant à préparer une solution où la quantité de soluté est supérieure à sa solubilité maximum. La solution est dite sursaturée. Elle n'est constituée que d'une seule phase.

6.3. Concentration d'une solution

Il existe différentes manières de définir la quantité de soluté dans une solution.

6.3.1. Concentration pondérale (ou teneur)

C'est le nombre de grammes (ou de litres pour un gaz) de soluté par litre de solution

$$C_m = m/v = t \text{ (g L}^{-1}\text{)} \quad \text{ou} \quad (\text{L L}^{-1}\text{)} \text{ pour un gaz}$$

6.3.2. Concentration molaire (molarité M)

C'est le nombre de moles de soluté par litre de solution.

$$M(\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{volume de solution}} = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{litre})}$$

6.3.3. Concentration équivalente ou normalité (N)

L'équivalent-gramme d'un composé est la quantité de substance, qui dans une réaction chimique, met en jeu un électron-gramme (une mole d'électrons) dans une réaction d'oxydoréduction ou un proton-gramme (une mole de protons) dans une réaction acido-basique. La normalité est le nombre d'équivalent-grammes de soluté par litre de solution

6.3.4. Concentration molale (ou molalité) : b (mol kg⁻¹ ou mol/kg)

C'est le nombre de moles de soluté contenu dans 1000 g de solvant.

$$b \text{ (mol kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{masse de solvant}} = \frac{n(\text{mol})}{m(\text{kg})}$$

Remarque

Pour les solutions aqueuses diluées la molarité et la molalité sont numériquement très proches. La molalité est notée b pour ne pas confondre avec le symbole de la masse m.

6.3.5. Fraction massique ou pondérale (w)

Pour une solution binaire, c'est le rapport de la masse de soluté à la masse de la solution.

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}}}$$

Le pourcentage massique est la fraction massique multipliée par 100%.

6.3.6 Fraction molaire (x)

Pour une solution binaire, c'est le rapport du nombre de moles de soluté au nombre total de moles dans la solution

$$x = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{soluté}} + n_{\text{solvant}}}$$

6.4. Relation entre la molarité et la normalité

N (normalité) = n M (molarité)

où n est le nombre de moles de protons mis en jeu dans une réaction acido-basique ou le nombre de moles d'électrons dans une réaction d'oxydoréduction.

6.5 Masse volumique (ρ) et densité (d)

La masse volumique d'un corps est le rapport de la masse de ce corps par son volume. Le volume dépend de la température et de la pression. Il faut donc préciser la température et la pression auxquelles est mesurée la masse volumique de ce corps.

$$\rho(\text{kg/m}^3) = \frac{m(\text{kg})}{V(\text{m}^3)}$$

La densité d'un corps solide ou liquide est le rapport entre la masse volumique de ce corps et la masse volumique d'un corps pris comme référence, en général, l'eau pure à 4 °C et une atmosphère $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$

$$d = \frac{\text{masse volumique du corps}}{\text{masse volumique de l'eau}} = \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

La densité d'un gaz par rapport à l'air est le rapport entre la masse volumique du corps et la masse volumique de l'air pris comme référence dans les conditions normales de température et de pression (à 0°C et une atmosphère $\rho_{\text{air}} = 1,2938 \text{ g.L}^{-1}$)

$$d = \frac{\text{masse volumique du corps}}{\text{masse volumique de l'air}} = \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{air}}}$$

Remarque

Dans les Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP), on peut exprimer la densité d par :

$$d = \frac{\text{masse molaire du gaz (g)}}{29} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

Pour les liquides, la densité est numériquement égale à la masse volumique ($d = \rho$ sans unité).

Chapitre II - Classification périodique des éléments

1. Structure fondamentale de l'atome

L'atome est le constituant fondamental de la matière, on peut l'assimiler à une sphère de rayon de dimension allant de 0,5 à 2,5 Å environ (1 angström = 10^{-10} mètre). Il est formé de particules chargées qui se répartissent dans deux parties. Un noyau extrêmement petit, entouré par une région de charge négative, due aux électrons.

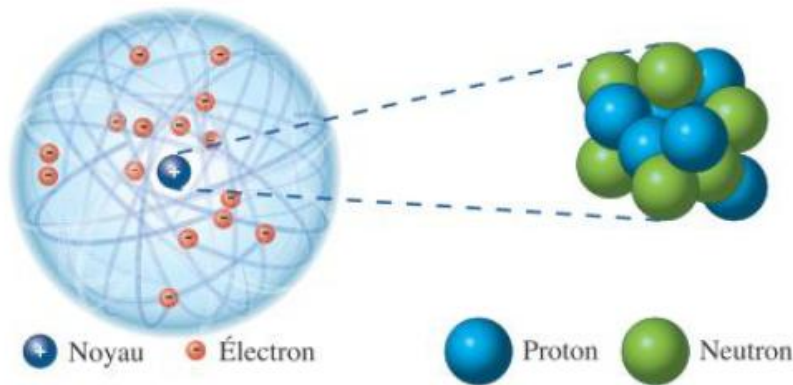


Figure 2.1. Structure d'un atome

1.1. Noyau

Le noyau occupe environ $1/10^{15}$ du volume atomique ; son rayon est de l'ordre 10^{-12} cm et la masse de l'atome y est presque entièrement concentrée.

Le noyau est constitué de particules appelées nucléons. Les nucléons sont de deux sortes : le proton et le neutron. Le proton est un corpuscule porteur d'une charge électrique positive égale à la charge élémentaire " e ". Le neutron est un corpuscule non chargé. Le proton et le neutron ont sensiblement la même masse.▪

1.2. Les électrons

Les électrons constituent, autour du noyau, un « nuage électronique ». L'électron est un corpuscule porteur d'une charge élémentaire négative " $-e$ ". La masse des électrons est négligeable devant celle du noyau.

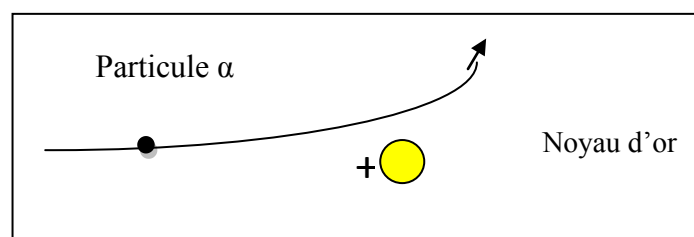
Remarque

L'atome libre, à l'état fondamental, est électriquement neutre, la charge des électrons compensant celle des protons. Si la charge du noyau est $+Ze$, celle de l'ensemble des électrons sera $-Ze$. Dans un atome, le nombre de protons est égal au nombre de neutrons.

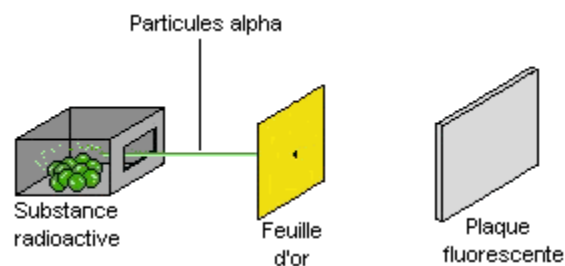
1.3. Expérience de Rutherford

On envoie sur une mince feuille d'or un faisceau de particules chargées d'électricité positive : des particules α . La majeure partie des particules ressort en conservant la direction initiale, c'est-à-dire sans déviation. Seules quelques particules sont déviées.

Interprétation : Les interactions entre les particules α et les électrons des atomes d'or ne produisent pas de déviation appréciable. Plusieurs particules α sont légèrement déviées lors de leur traversée de la feuille d'or. Pour qu'une particule α soit déviée, il faut qu'elle passe au voisinage immédiat d'un noyau d'or : Elle subit alors une répulsion qui perturbe son mouvement. Certaines particules α rebondissent vers la source comme si elles ont frappé un mur.



a)



b)

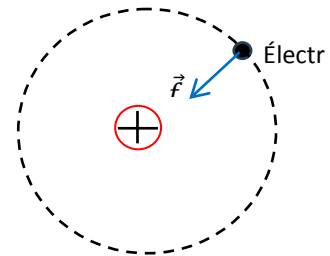
Figure 2.2. a) Déviation de particule α **-b)** Substance radioactive émettrice de particules α

Puisque la probabilité de passage au voisinage d'un noyau est faible, cela indique l'existence de vides énormes à l'intérieur des atomes : l'atome a une structure lacunaire. Il faut distinguer dans l'atome : Les électrons, chargés d'électricité négative, légers, mobiles, le noyau, chargé

d'électricité positive, lourd, le plus souvent immobile. Ainsi le courant électrique dans les métaux est un mouvement d'électrons libres, les noyaux restent fixes.

1.4. Modèle de Rutherford (l'atome d'hydrogène)

Rutherford compare le mouvement de l'électron à celui d'une planète. La force d'attraction f électrique maintient l'électron sur une orbite centrée sur le noyau.



L'énergie de ce système (électron – noyau) est d'autant plus grande que l'électron est plus loin du noyau. Ce modèle ne détermine pas l'énergie de l'atome ni l'orbite de l'électron. En effet, dans ce modèle, l'énergie de l'atome donc (le rayon de l'orbite de l'électron) peut prendre n'importe quelle valeur et varier continuellement. Ce modèle ne permet pas d'expliquer l'expérience suivante. Si on excite l'hydrogène par décharge électrique, il y a émission de lumière. En analysant la lumière émise on obtient un spectre discontinu comportant quatre raies : autrement dit la lumière émise comprend quatre radiations monochromatiques ($H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$, $H\delta$).

Tube, à
décharge

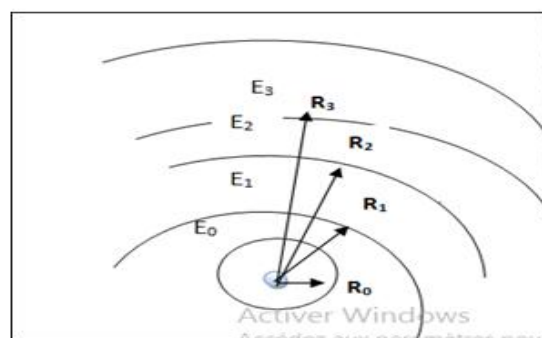
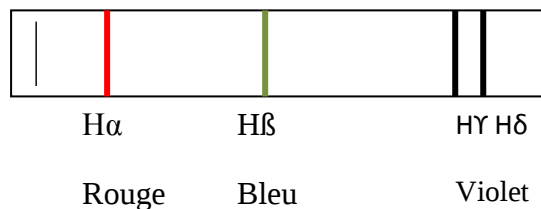


Figure 2.2. Raies d'hydrogène et niveaux d'énergie de l'électron

1.5. Modèle de Bohr

Les principes de Bohr sont les suivants :

L'énergie de l'atome ne peut prendre que certaines valeurs bien déterminées appelées niveaux d'énergie $E_0, E_1, \dots$. Lorsque l'électron n'est soumis à aucune action extérieure, son niveau d'énergie est le plus bas (c'est-à-dire E_0), on dit que l'atome est à l'état fondamental.

A tout niveau d'énergie correspond une trajectoire bien déterminée de l'électron appelée orbite. Ainsi l'orbite de l'état fondamental a pour rayon r_0 .

Ce modèle détermine l'énergie de l'atome et le rayon de l'orbite. Nous verrons qu'en fait l'orbite de l'électron n'est pas parfaitement déterminable. Ce modèle permet d'expliquer le spectre obtenu avec l'hydrogène.

L'énergie de l'atome d'hydrogène excité prend l'une des valeurs $E_1, E_2, \dots$ l'atome revient à son état fondamental, ou à un niveau d'énergie inférieur en perdant une quantité d'énergie égale à : $(E_1 - E_0)$ ou $(E_2 - E_0)$ ou $(E_2 - E_1)$, etc. selon les niveaux départ et d'arrivée.

Chacun des atomes d'hydrogène du tube à décharge, subit l'une ou l'autre de ces transformations et émet, ainsi, un grain d'énergie appelé photon. L'ensemble des photons qui ont la même énergie, constitue une radiation monochromatique.

On peut, par exemple, établir la correspondance selon le tableau ci-dessous :

Tableau 2.1.Correspondances de niveaux d'énergie

L'électron << saute >> du niveau d'énergie :	Diminution du niveau d'énergie de l'atome H ou énergie du photon émis	Radiation monochromatique Constituée par ces photons	Couleur
$E_2 \text{ à } E_1$	$E_2 - E_1$	H_α	Rouge
$E_3 \text{ à } E_1$	$E_3 - E_1$	H_β	bleue
$E_4 \text{ à } E_1$	$E_4 - E_1$	H_γ	volette
$E_5 \text{ à } E_1$	$E_5 - E_1$	H_δ	violette

Si l'énergie de l'atome pouvait varier de façon continue, comme dans le modèle de Rutherford, l'atome devrait émettre toutes les radiations monochromatiques, le spectre de l'hydrogène devrait être continu.

Conclusion : *Le caractère discontinu du spectre de l'hydrogène (spectre de raies), résulte du caractère discontinu des variations de l'énergie de son atome.*

1.6. Le nuage électronique

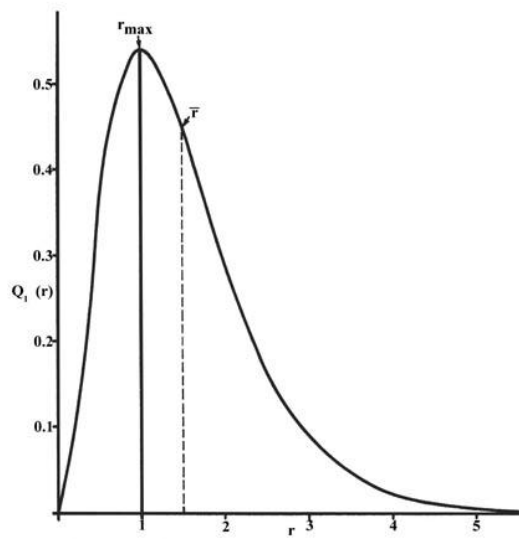


Figure 2.3. Distribution radiale de l'électron (probabilité de présence) pour l'atome d'hydrogène

La probabilité de présence de l'électron est maximale à une distance $r_0 = 0,529 \text{ \AA}$ du noyau. Nous voyons ainsi que l'orbite de Bohr de rayon r_0 (pour $n = 1$) représente les positions les plus probables de l'électron (à l'état fondamental).

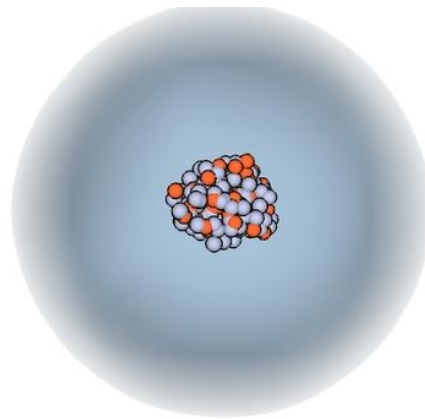


Figure 2.4. Modèle de nuage électronique

Le nuage électronique de l'électron de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental a la forme d'une nappe sphérique dont on représente la coupe par un plan diamétral. Ce modèle est différent de l'atome de Bohr qui stipule que les électrons gravitent autour du noyau. Dans le modèle du nuage électronique, on ne peut savoir avec exactitude la position d'un électron autour du noyau, mais les électrons ont une probabilité de présence dans un espace délimité.

De la même façon, aux différents niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène correspondent des nuages électroniques de formes plus ou moins complexes.

En général, l'étude des spectres des radiations émises par les différents éléments chimiques permet de déterminer les niveaux d'énergies des électrons de leurs atomes.

On constate alors que les électrons d'un atome se répartissent en groupes composés d'électrons ayant pratiquement le même niveau d'énergie. Les électrons ayant le niveau d'énergie E_0 forment la couche électronique K, les électrons ayant le niveau d'énergie E_1 forment la couche, etc. Une couche électronique peut être caractérisée par son niveau d'énergie (E_1, E_2, E_3), désignée par une lettre (K, L, M, N...) ou repérée par un numéro d'ordre (1, 2, 3, 4...) appelé nombre quantique principal n .

Le nombre d'électrons situés sur une même couche, c'est-à-dire ayant le même nombre quantique principal n , ne peut dépasser $2n^2$. Lorsque c'est réalisé, la couche est saturée (2 électrons pour K, 8 électrons pour L...).

Le nuage électronique d'un électron appartenant à un atome dépend de la couche sur laquelle il se trouve, c'est-à-dire du nombre quantique principal et aussi d'autres nombres qui caractérisent son état dans l'atome.

Dans les atomes non excités (à l'état fondamental), les électrons se répartissent sur les couches de plus faibles niveaux d'énergie dans la limite des places permises, c'est-à-dire en respectant la saturation des couches à $2n^2$ électrons. Par exemple les 17 électrons de l'atome de chlore se répartissent ainsi à l'état fondamental : 2 électrons sur K, 8 électrons sur L, 7 électrons sur M.

1.7. Déviation d'un faisceau électronique

Les électrons constituent, autour du noyau, un "nuage électronique"

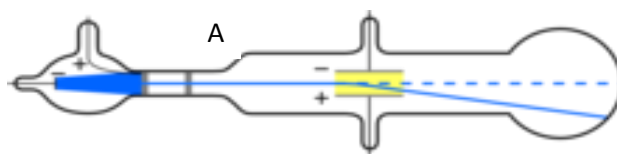


Figure 2.5. Représentation schématique d'une expérience permettant de mettre en évidence la déviation du faisceau électronique

L'électron est un corpuscule porteur d'une charge élémentaire négative $-e$. La masse des électrons est négligeable devant celle du noyau.

Remarque

L'atome libre, à l'état fondamental, est électriquement neutre, la charge des électrons compensant celle des protons. Si la charge du noyau est $+Ze$, celle de l'ensemble des électrons sera $-Ze$: dans un atome, le nombre d'électrons est égal au nombre de protons. La masse de l'électron est : $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$. Sa charge est : $1,6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$. Il est possible de calculer le rapporte e/m_e , appelé charge massique, de la valeur absolue de la charge sur la masse des particules issues de la cathode.

1.8. Nombre de charge – Nombre de masse

1.8.1. Nombre de charge

On appelle nombre de charge d'un atome, le nombre Z de protons que contient son noyau.

C'est également le nombre d'électrons de l'atome.

Remarque

Le nombre Z , fixe la place de l'élément dans la classification périodique, comme on le verra plus loin. On l'appelle également le nombre atomique ou numéro atomique.

1.8.2. Nombre de masse

Le nombre de masse d'un atome est le nombre A des nucléons constituant son noyau. Z étant le nombre de protons, si N désigne le nombre de neutrons, on a :

$$A = Z + N$$

1.9. Isotopes

Il existe 105 éléments naturels qui diffèrent par leur structure électronique et leur masse. La plupart des éléments naturels sont des mélanges d'isotopes. On appelle isotopes d'un même élément, des atomes qui contiennent un même nombre de protons mais des nombres de neutrons différents. Donc le nombre de charge est le même d'un isotope à l'autre mais les nombres de masse sont distincts. Ainsi, pour " n " isotopes d'un élément :

$$A_1 = Z + N_1; A_2 = Z + N_2; \dots A_n = Z + N_n$$

Exemple : Le Chlore naturel (Cl) est un mélange de deux isotopes avec $Z = 17$ $A_1 = 35$ et $A_2 = 37$.

Remarques

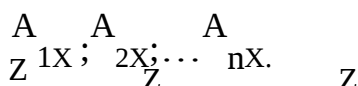
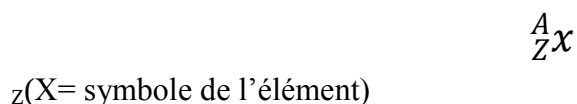
Tous les isotopes d'un élément ont même symbole chimique.

Les isotopes d'un élément ont même configuration électronique puisqu'ils ont le même nombre d'électrons.

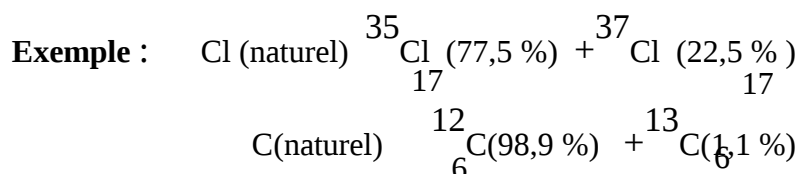
Les isotopes d'un élément occupent la même place dans la classification périodique puisqu'ils ont le même numéro atomique.

1.10. Représentation symbolique d'un nucléide

Si un atome d'un élément X contient Z protons et A nucléons, on le représente de façon conventionnelle par :



Chaque espèce atomique A_ZX est appelé nucléide ou nuclide.



2. Configuration électronique des atomes

La configuration électronique d'un atome est la répartition numérique des électrons dans ses couches d'énergies. Les couches d'énergies sont les différentes régions autour de l'atome où les électrons ont statistiquement le plus de chances de se trouver. La configuration électronique permet d'informer rapidement et simplement sur le nombre de couches d'énergies que possède un atome, ainsi que sur le nombre d'électrons qui peuplent chacune des couches de cet atome.

2.1. Equation de Schrödinger et les 4 nombres quantiques (1926)

Selon la mécanique classique (théorie de Bohr- Sommerfeld), les électrons gravitent autour du noyau de l'atome en décrivant des trajectoires planes parfaitement définies (cercle ou ellipse). En mécanique ondulatoire, la notion de trajectoire ou orbite de l'électron en mouvement perd toute signification.

2.2. L'hypothèse de Broglie (1924)

La mécanique ondulatoire repose sur l'hypothèse suivante, émise par Louis de Broglie :
A tout électron en mouvement est associée une onde caractérisée par :

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

Où :

λ = longueur d'onde

h = constante de Planck

m = masse de l'électron

v = vitesse de l'électron

2.3. Principe d'Heisenberg (1926)

Ce principe concerne la position d'un électron dans un atome. On ne peut déterminer simultanément et avec précision, la position et la quantité de mouvement d'un électron. Une grande précision sur la position entraîne une grande incertitude sur la quantité de mouvement, et inversement.

Les incertitudes sur la position (Δx) et sur la quantité de mouvement ($\Delta p_x = m\Delta v_x$) de l'électron sont données par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \frac{h}{2\pi} \Delta x \cdot \Delta v_x = \frac{h}{2\pi m}$$

La position exacte et la quantité de mouvement exacte ne peuvent être connues simultanément :

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq h/2\pi$$

Le mieux que l'on puisse faire est de déterminer la probabilité de présence d'un électron en un point donné. C'est ainsi qu'à la notion d'orbite précise d'un électron se substitue celle de la zone de probabilité de présence ou d'orbitale atomique.

2.4. Equation d'onde ou équation de Schrödinger (1926)

La probabilité de présence d'un électron peut s'exprimer à l'aide d'une fonction d'onde qui représente l'amplitude de l'onde associée à l'électron.

La fonction d'onde Ψ est solution d'une équation, appelée fonction d'onde, établie par Schrödinger et qui s'écrit :

$$\partial^2 \Psi / \partial x^2 + \partial^2 \Psi / \partial y^2 + \partial^2 \Psi / \partial z^2 + 8\pi^2 m / h^2 (E - V) \Psi = 0$$

Où :

Ψ = amplitude de l'onde associée au mouvement de l'électron.

E = énergie du système noyau- électron.

V = énergie potentielle électronique de système noyau-électron.

L'équation de Schrödinger peut s'exprimer également par :

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

$\hat{H}$ = opérateur hamiltonien

La solution de cette équation nécessite la conversion aux coordonnées polaires et l'introduction de trois constantes, appelées nombres quantiques.

L'équation de Schrödinger permet de retrouver la signification des nombres quantiques. Ψ est fonction des nombres quantiques n, l et m, d'où la notation $\Psi_{n, l, m}$. Les solutions de l'équation de Schrödinger peuvent être interprétées de la façon suivante :

- Chaque combinaison de valeurs de n, l et ml correspond à une orbitale.
- Les valeurs de n sont reliées à l'énergie et la taille de l'orbitale. $n = 1, 2, 3, \dots$ l précisent le moment angulaire total de l'électron et déterminent la forme angulaire de l'orbitale.
- Aux valeurs de l correspondent des lettres $\ell = 0$ (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), 4 (g), etc. $\ell = 0 \dots n-1$.
- m_l précise l'orientation des orbitales dans l'espace et le moment angulaire par rapport à la direction. $m_l = -\ell \dots 0 \dots +\ell$.
- En introduisant le quatrième nombre quantique, $m_s = +1/2, -1/2$ et le principe de Pauli qui stipule que deux électrons dans un atome donné ne peuvent avoir les quatre nombres quantiques identiques, les configurations électroniques pour les atomes multiélectroniques est directe.

2.5. Les quatre nombres quantiques n, l, m, m_s

En mécanique classique, une particule est entièrement caractérisée par six paramètres : les trois paramètres de position (x, y, z) et les trois paramètres de vitesse (V_x, V_y, V_z). En mécanique quantique, une particule comme l'électron est caractérisée non pas par les six paramètres classiques mais par quatre paramètres : les quatre nombres quantiques (n, l, m_l, m_s). n, l et m ont été introduits empiriquement par la théorie de Bohr-Sommerfeld puis retrouvés par la résolution de l'équation de Schrödinger.

2.5.1. Le nombre quantique principal(n)

n	1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---	---

Il

Niveau	K	L	M	N	O	P	Q
--------	---	---	---	---	---	---	---

 caractérise la couche et quantifie l'énergie de cette couche. C'est un nombre entier supérieur ou égal à 1 et c'est aussi le numéro de chaque période (ligne) de la classification des éléments :

2.5.2. Le nombre quantique secondaire ou azimutal (l)

Il caractérise la sous-couche et décrit la forme de l'orbitale. Il se définit par rapport à n. Il quantifie le moment cinétique. C'est un nombre entier positif appartenant à l'intervalle $[0, n-1]$.

Pour n donné, soit n valeurs.

- à $l = 0$ correspond la sous – couche s
- à $l = 1$ correspond la sous – couche p
- à $l = 2$ correspond la sous – couche d
- à $l = 3$ correspond la sous – couche f

A chaque valeur l correspond une orbitale atomique. Cette dernière porte un nom.

l	0	1	2	3	4
Orbitale atomique	s	p	d	f	g

l est lié à la quantification du moment cinétique orbital de l'électron (par rapport au noyau) :

2.5.3. Le nombre quantique magnétique (m_l)

Il se définit par rapport à l. C'est un nombre entier qui prend $2l + 1$ valeurs. Il caractérise l'orbitale ou case quantique et fixe son orientation dans un champ magnétique. Donc à chaque valeur de (n, l, m_l) correspond une orbitale atomique (O.A.).

n	1	2					3							
l	0	0	1	1	1	0	1	1	1	2	2	2	2	2
m _l	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	2	1	0	-1	-2
O.A.	1s	2s	2p _x	2p _z	2p _y	3s	3p _x	3p _z	3p _y	3dx ² -y ²	3d _{zx}	3dz ²	3d _{yz}	3d _{xy}

2.5.4. Le nombre quantique de spin m_s

Il se rapporte au sens de rotation de l'électron sur son axe et quantifie le moment de rotation de l'électron.

$$m_s = \pm 1/2$$

Si $m_s = + 1/2$, on a coutume de représenter l'électron par une flèche verticale orientée vers le haut $\uparrow$. Si $m_s = - 1/2$, l'électron est représenté par une flèche orientée vers le bas $\downarrow$.

Rappel : Ces quatre nombres quantiques permettent de caractériser un électron dans un atome ou ion.

3. La notion d'orbitale atomique (O.A.)

Dans la théorie de Bohr-Sommerfeld le triplet de nombre quantiques (n, l, m) définit une orbite. En mécanique ondulatoire l'orbite est remplacée par une orbitale atomique (O.A.).

Une O.A. est représentée conventionnellement par une surface fermée limitant le volume dans lequel la probabilité de trouver un électron est de 90%. Pour ces orbitales « s », la distance au noyau reste le principal facteur qui affecte la densité de probabilité de présence de l'électron. Cependant, pour d'autres orbitales comme les orbitales p, d, et f, la position angulaire de l'électron par rapport au noyau devient également un facteur déterminant de la densité de probabilité. Les formes des orbitales sont alors plus complexes, comme le montre la figure suivante. En fait, la forme des O.A. est fonction du nombre quantique "l".

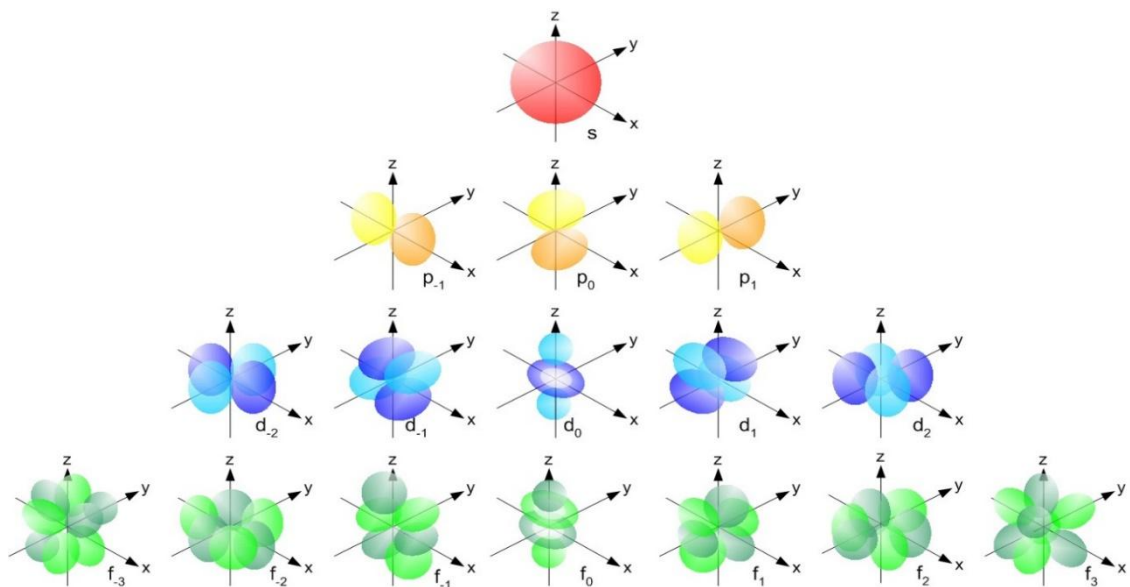


Figure 2.6. Représentation des formes générales des orbitales s, p, d et f.

Les orbitales p ont une forme d'haltère, orienté selon un des axes x, y, z. Les orbitales d ont une forme de trèfle à quatre feuilles avec quatre orientations différentes possibles à l'exception de celle qui ressemble à une orbitale p avec un disque au milieu. Les orbitales f ont des formes encore plus complexes. Les différentes formes spatiales des orbitales atomiques sont définies à partir du nombre quantique secondaire l. Par exemple, pour $l = 0$, $m = 0$, on a 1 orbitale atomique s forme sphérique.

Tableau 2.2. Les orbitales atomiques en fonction des nombres quantiques n, l, m

n	l	m	Nombre d'orbitales	Nom d'orbitale	Nombre d'électrons	Nombre d'électrons par orbitale
1	0	0	1	1s	2	2
2	0	0	1	2s	2	2
	1	-1, 0, +1	3	2p	6	2
3	0	0	1	3s	2	2
	1	-1, 0, +1	3	3p	6	2
	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	3d	10	2
4	0	0	1	4s	2	2
	1	-1, 0, +1	3	4p	6	2
	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	4d	10	2
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	4f	14	2

Résumé



Par convention : -un électron est représenté par une flèche. (Spin en haut correspondant à $m_s = +\frac{1}{2}$ ou spin en bas, $\downarrow$ correspondant à $m_s = -\frac{1}{2}$). Une orbitale atomique est représentée par un carré ou case quantique qui porte un nom dont le symbole est du type nX_b

Où :

n : nombre quantique principale, qui représente la couche (1,2...).

X : symbole de la sous-couche (s, p, d, f)

b : symbole d'axe de coordonnées (x, y, z, xy, yz, xz, z^2 , x^2-y^2).

Les électrons :

- remplissent les cases de gauche à droite, correspondant à des énergies croissantes (d'après le principe de l'Aufbau) ;
- les électrons remplissent d'abord une sous-couche avant de s'apparier (d'après la règle de Hund) et portent un spin *up* lorsqu'ils sont célibataires ;
- il ne peut y avoir, dans une case, que deux électrons. Dans ce cas, ils ont un spin différent (d'après le principe d'exclusion de Pauli). La figure suivante montre la représentation des orbitales atomiques d'après ces règles.

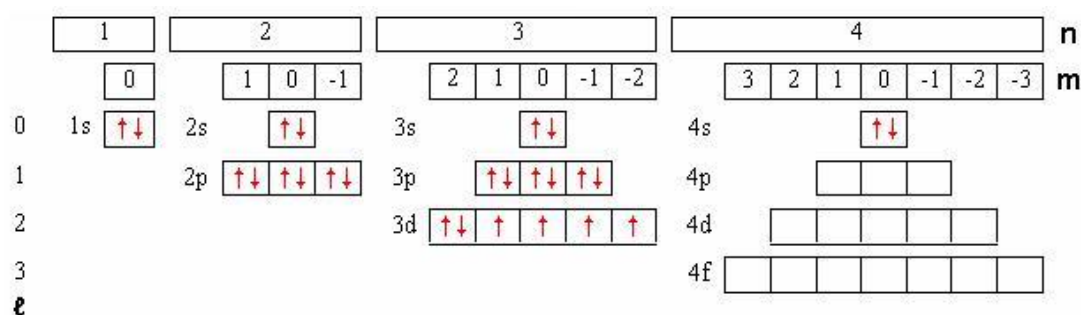


Figure 2.7. Représentation des orbitales atomiques par des cases quantiques

4. Structure électronique des atomes

Il est possible de déterminer la configuration électronique d'un atome en disposant autour du noyau de charge $+Ze$, Z électrons de façon que l'atome soit électriquement neutre. Les électrons occupent les O.A. suivent les règles de Klechkowsky, de Pauli et de Hund.

4.1. Règle de remplissage des orbitales atomiques

L'ordre de remplissage des orbitales atomiques, donc des différentes sous-couches s'effectue en fonction de leurs niveaux d'énergie en commençant par le niveau le plus bas.

4.2. Règle de Klechkowsky ou principe de stabilité

Les électrons occupent à l'état fondamental les orbitales de plus basses énergies, ce qui confère à l'atome une énergie minimale et une stabilité maximale. Généralement le remplissage se fait dans l'ordre (n+1) croissant à quelques exceptions près.

Valeur de l Sous couche Couche n		0 s	1 p	2 d	3 f
K	1	1s			
L	2	2s	2p		
M	3	3s	3p	3d	
N	4	4s	4p	4d	4f
O	5	5s	5p	5d	5f
P	6	6s	6p	6d	6f
Q	7	7s	7p	7d	7f

Figure 2.8. Ordre de remplissage des O.A.

Nous avons donc l'ordre 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s ... C'est en fait l'ordre des valeurs de n + l : 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5. Lorsque les valeurs de n + l sont égales, c'est l'orbitale de plus petite valeur de n qui est la plus stable.

Il existe cependant **2 exceptions** à cette règle : **le Cr et le Cu**. En effet, ceux-ci acquièrent une énergie électronique plus basse si leur orbitale 3d est remplie entièrement ou à moitié.

Cr (Z = 24) : la règle donne $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ or il est plus stable d'avoir $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

de même Cu (Z = 29) : la règle donne $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

or il est plus stable d'avoir $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

4.3. Principe d'exclusion de Pauli

Le remplissage suit aussi la règle d'exclusion de Pauli et la règle de Hund. Dans une orbitale d'un atome, deux électrons ne peuvent avoir les 4 nombres quantiques identiques. Il s'ensuit

que dans une O.A. définie par n, l, m , on peut placer **au plus** deux électrons qui doivent obligatoirement différer par m_s .

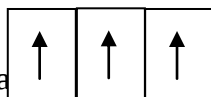


4.4. Règle de Hund (règle du maximum de multiplicité)

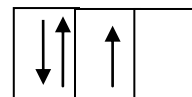
Les électrons que l'on peut répartir selon les O.A. de même niveau énergétique (orbitales définies par le même nombre quantique " l ") commencent par occuper un nombre maximum d'orbitales avant de saturer totalement chaque orbitale.

Exemple :

État P3 plus stable



Etat fondamental



Etat excité

Cette règle peut être expliquée par le principe de l'énergie minimale.

Remarque

Une sous-couche "d" présente un état de stabilité maximale si elle est soit à moitié remplie, soit totalement remplie.

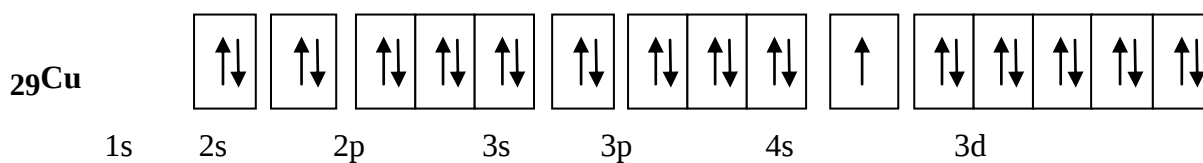
Exemple : $ns^1 (n-1)d^5$ plus stable que $ns^2 (n-1)d^4$

$ns^1 (n-1)d^{10}$ plus stable que $ns^2 (n-1)d^9$

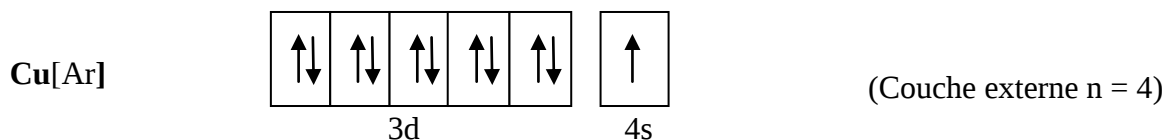
4.5. Représentation par les cases quantiques

Soit à représenter la structure électronique de l'atome de cuivre ${}_{29}\text{Cu}$ ($Z = 29$).

On applique les 4 règles énoncées ci-dessus.



Pour faire apparaître la couche externe on écrit :

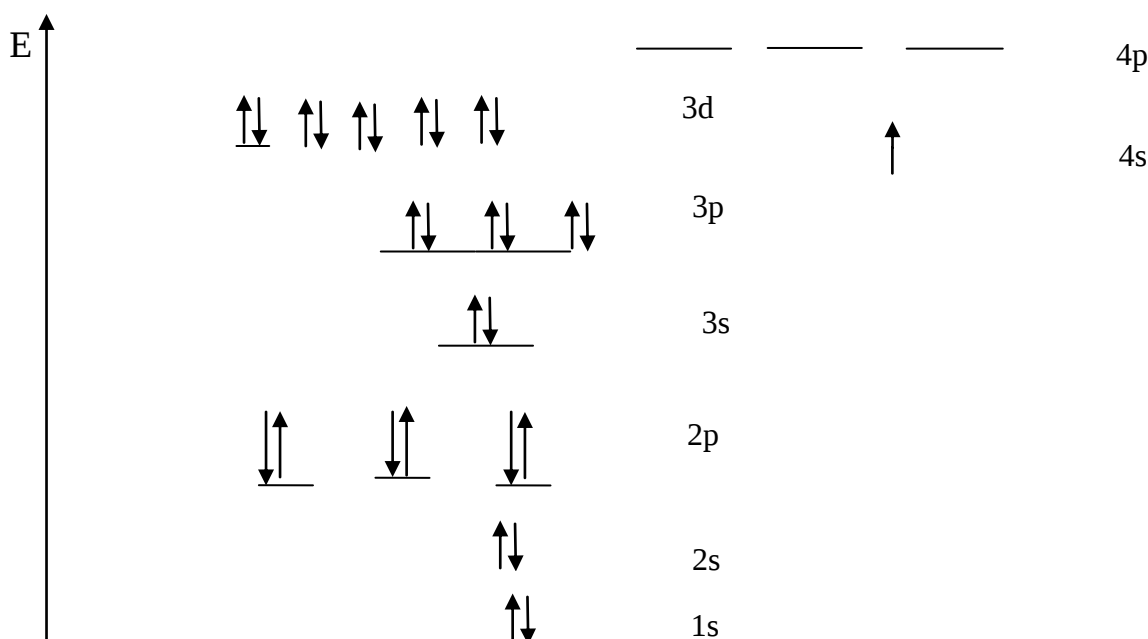


4.7. Représentation par les symboles des niveaux énergétiques

${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

Comme il est fastidieux d'écrire toutes les orbitales, la configuration électronique est souvent simplifiée en ne gardant que les électrons excédentaires par rapport au gaz rare qui précède l'élément. Ainsi, comme le gaz rare qui précède le Cu c'est l'Ar ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), on écrira Cu : [Ar] $4s^1 3d^{10}$ au lieu de Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$.

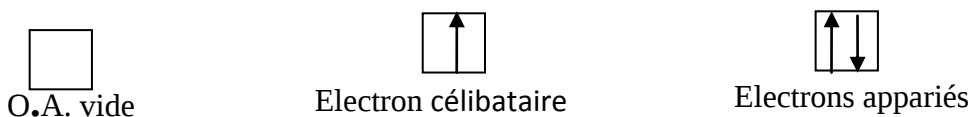
4.8. Représentation par le diagramme énergétique des O.A.



Remarque

Au lieu du terme "structure électronique" on peut utiliser également le terme "configuration électronique" ou encore "formule électronique".

Lorsqu'une O.A. contient un seul électron, l'électron est dit célibataire. Dans le cas où est l'O.A. est occupée par deux électrons (doublet électronique) chacun des deux électrons est dit apparié.



Si, dans la configuration électronique d'un atome, les électrons sont appariés, l'atome est diamagnétique ; s'il existe des électrons célibataires, l'atome est paramagnétique.

Exemple : Cu[Ar] $3d^{10}4s^1$: il existe un électron célibataire, le cuivre est donc paramagnétique.

Les électrons de la couche externe sont appelés électrons de valence. Ils déterminent la réactivité de l'élément (propriétés chimiques).

5. La classification périodique

La classification périodique a été élaborée de façon à faire apparaître les analogies entre les différents éléments.

5.1. Tableau périodique de Mendeleïev (1869) ou la classification périodique

Mendeleïev a adopté la masse atomique comme critère de classification pour édifier son tableau.

Dans la classification proposée par Mendeleïev et Meyer (1869), les éléments (au nombre de 63 à cette époque) ont été rangés en huit colonnes ou familles et en douze lignes ou périodes.

Pour respecter la périodicité, Mendeleïev fut obligé d'inverser l'ordre de certains éléments et de ne pas les placer dans l'ordre de leurs masses atomiques croissantes.

Exemple : -Co et Ni
 - Te et I
 -K et Ar (vers 1900)

Mendeleïev avait prévu des cases vides et avance les propriétés pour des éléments qui furent découverts beaucoup plus tard.

5.2. Forme longue de la classification périodique actuelle

5.2.1. Loi de Moseley (1913)

Moseley a montré qu'on pouvait représenter la fréquence des raies homologues pour chacun des éléments par une formule du type :

$$\nu = a (Z - \sigma)^2$$

Dans cette égalité, a et σ sont des constantes et Z le numéro atomique. Par exemple, pour les éléments allant de $Z = 20$ à 30 , on trouve pour les raies K la relation :

$$\nu = 0,764 R_H c (Z - 1,13)^2$$

Dans cette formule, R_H est la constante de RYDBERG et c la vitesse de la lumière.

A la suite de cette découverte, le numéro atomique Z fut pris comme critère de classification. La périodicité des propriétés des éléments découle alors de la périodicité des configurations électroniques. Cette loi empirique a permis de répertorier tous les éléments chimiques du tableau périodique non encore découverts à l'époque, comme le prométhium ($Z = 61$), le technétium ($Z = 43$), deux éléments qui n'ont pas d'isotopes stables, ou encore le rhénium ($Z = 75$), rare et le dernier élément stable à être découvert, en 1925.

5.2.2. Description

Sous la forme actuellement utilisée, la classification périodique comporte 18 colonnes et 7 lignes.

a) Les périodes

Les 7 lignes de la classification sont appelées périodes. Elles comportent un nombre d'éléments variable. Une période est caractérisée par le remplissage des O.A.

$$ns, (n-2)f, (n-1)d, np$$

Le tableau suivant donne le nombre d'éléments par période. Les éléments d'une période présentent certaines propriétés analogues s'ils possèdent le même nombre d'électrons de valence.

Tableau 2.3. Nombre d'éléments par période

Période	1	2	3	4	5	6	7
Couche	K	L	M	N	O	P	Q
Remplissage des O.A.	1s	2s,2p	3s,3p	4s,3d,4p	5s,4d,5p	6s,4f,5d,6p	7s, 5f,6d,7p
Nombre d'éléments	2	8	8	18	18	32	incomplète

b) Les groupes

Les colonnes de la classification périodique sont appelées groupes ou familles. Elles sont au nombre de 18. Au sein d'un groupe, les électrons ont la même configuration électronique externe c'est-à-dire même nombre d'électrons de valence.

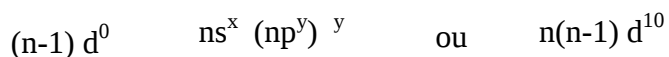
Exemple :

- groupe I : $1e^-$ de valence ns^1 ou $ns^1 (n-1)d^{10} ns^1$
- groupe II: $2e^-$ de valence ns^2 ou $ns^2 (n-1)d^{10} ns^2$
- groupe III : $3e^-$ de valence $ns^2 np^1$ ou $(n-1)d^1 ns^2$

Les groupes se subdivisent en deux sous-groupes A et B.

- Un élément fait partie d'un sous- groupe A si les électrons de valence occupent uniquement des O.A. "setp".
- Un élément appartient à un sous-groupe B si cet élément fait intervenir dans sa structure externe une sous-couche " d "

Exemple : Configuration externe des sous- groupe A



c) Les sous-groupes

•Exemple de sous-groupe-groupe A



La couche de valence est 4s²4p¹. L'élément Ga appartient au groupe III (2+1) et sous-groupe A $\Rightarrow$ **IIIA**.

Pour les éléments du sous-groupe B, La somme x+y des électrons nous renseignera sur le groupe de l'élément :

Quand on a $3 < x+y \leq 7$, les éléments correspondants appartiendront aux groupes: **IIIB**, **IVB**, **VB**, et **VIIB**.

• Exemples de sous-groupe-groupe B



Remarque

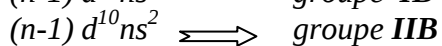
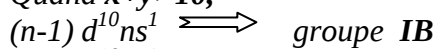
Les éléments d'un sous-groupe A et ceux du sous-groupe B correspondants ont le même nombre d'électrons de valence : **IIA et IIIB**.

Quand $8 < x+y \leq 10$, $\Rightarrow$ 7 les éléments correspondants appartiendront aux groupes :**IIIB**.

Rh:1s², 5s² ad⁷, électrons de valence 2+7 = x+y= 9 <10 Rh appartient au groupe **IIIB** et sous-groupe B $\Rightarrow$ **IIIB**.

Remarque

Quand $x+y > 10$,



Le tableau 2.4. donne la configuration électronique externe de tous les groupes.

groupe	Structure électronique externe	Nomenclature
I _A	ns^1	alcalins
II _A	ns^2	alcalinoterreux
I _B	$(n-1) d^{10} ns^1$	} Eléments de transition
II _B	$(n-1) d^{10} ns^2$	
III _B	$(n-1) d^1 ns^2$	
IV _B	$(n-1) d^2 ns^2$	
V _B	$(n-1) d^3 ns^2$	
VI _B	$(n-1) d^5 ns^1$	
VII _B	$(n-1) d^5 ns^2$	
VIII _B	$(n-1) d^6 \rightleftharpoons (n-1) d^8 ns^2$	
IIIA	$ns^2 np^1$	
IV _A	$ns^2 np^2$	
V _A	$ns^2 np^3$	Halogènes
VI _A	$ns^2 np^4$	
VII _A	$ns^2 np^5$	
VIII _A ou 0	$ns^2 np^6$	
		Gaz rares

Tableau 2.4. Configuration électronique externe des différents groupes

d) Les blocs

Suivant la configuration électronique externe des éléments, on distingue 4 blocs dans la classification périodique :

- bloc "S" ou éléments métalliques.
- bloc "d" ou éléments de transition.
- bloc "p" ou éléments non métalliques.
- bloc "f" ou éléments de transition interne appelés encore lanthanides.

Les éléments d'un même bloc présentent des propriétés physiques et chimiques très voisines.

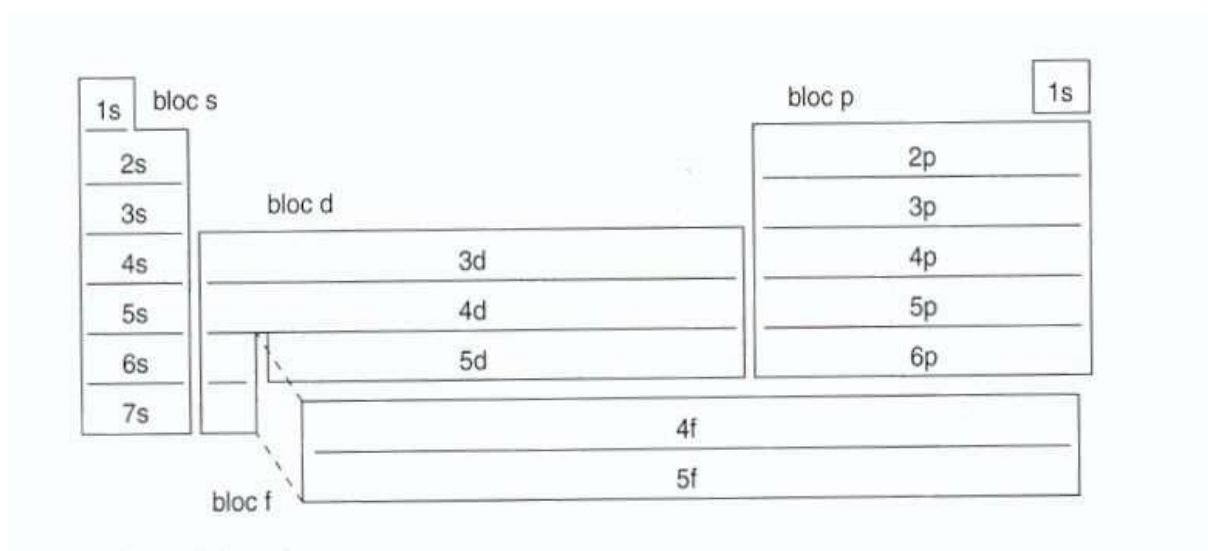


Figure 2.9. Représentation des différents blocs du tableau périodique

Remarque

Un élément de transition est un élément qui possède une sous-couche **d** non saturée. Le titane par exemple a pour configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ou encore : $[Ar] 3d^2 4s^2$ mais le zinc Zn : $[Ar]3d^{10}4s^2$ n'est pas un élément de transition.

5.3. La périodicité des propriétés

Les propriétés physiques et chimiques des éléments sont étroitement liées à la structure électronique. Les figures 2.11.-2.14. montrent l'évolution de quelques propriétés en fonction du numéro atomique Z.

Exemples de configurations électroniques

${}^1\text{H } 1s^1$	${}^{16}\text{S } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
${}^2\text{He } 1s^2$	${}^{17}\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$
${}^6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2 = [\text{He}] 2s^2 2p^2$	${}^{18}\text{Ar } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
${}^7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3 = [\text{He}] 2s^2 2p^3$	${}^{20}\text{Ca } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 = [\text{Ar}] 4s^2$
${}^8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4 = [\text{He}] 2s^2 2p^4$	${}^{35}\text{Br } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5 = [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$
${}^9\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5 = [\text{He}] 2s^2 2p^5$	
${}^{10}\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$	
${}^{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 = [\text{Ne}] 3s^1$	
${}^{13}\text{Al } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	
${}^{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

■ Métaux

■ Semi-conducteurs

■ Non-métaux

■ Gaz nobles

■ Lanthanides et actinides

Li : Solide à 25°C, sous 1 bar

He : Gaz à 25°C, sous 1 bar

Br : Liquide à 25°C, sous 1 bar

Tc : Obtenu par synthèse

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1 H																2 He	
2 Li	Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Na	Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 Fr	Ra	Lw	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						

Série des
Lanthanides

Série des
Actinides

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102

Figure 2.10. Tableau périodique des éléments

6. Rayons

D'après Pauling, le rayon ionique est inversement proportionnel à la charge effective du noyau Z_{eff} et dépend du nombre quantique principal " n ".

$$r_i = Cn/(z - \sigma)$$

Cn :facteur relié au nombre quantique principal " n ".

Z : nombre de charge

σ :constante d'écran

$z - \sigma = " z_{\text{eff}} "$ = nombre de charge effectif

Cette formule peut également s'appliquer au calcul du rayon atomique.

Pour expliquer la variation des rayons, trois facteurs doivent être considérés :

- le nombre de charge "z "
- le niveau énergétique "n"
- l'effet d'écran " σ ".

On appelle "effet d'écran», la répulsion entre les électrons des différentes couches qui fait diminuer l'attraction du noyau sur les électrons de la couche externe.

- $\sigma = 0,35$ pour chaque électron de la couche externe
- $\sigma = 0,85$ pour chaque électron de la couche sous - jacente
- $\sigma = 1$ pour chaque électron des couches pus externes et les sous – couchent " d et f ".

Exemple : Calculer z_{eff} pour l'azote: $z_{\text{eff}}(\text{N}) = 7 - [(4 \cdot 0,35) + 2 \cdot 0,85] = 3,90$

6.1. Rayon atomique r_a

Le long d'une période, la valeur de " n « reste constante mais la charge nucléaire effective augmente. Les électrons sont donc plus attirés par le noyau et le rayon diminue de gauche à droite dans la classification périodique.

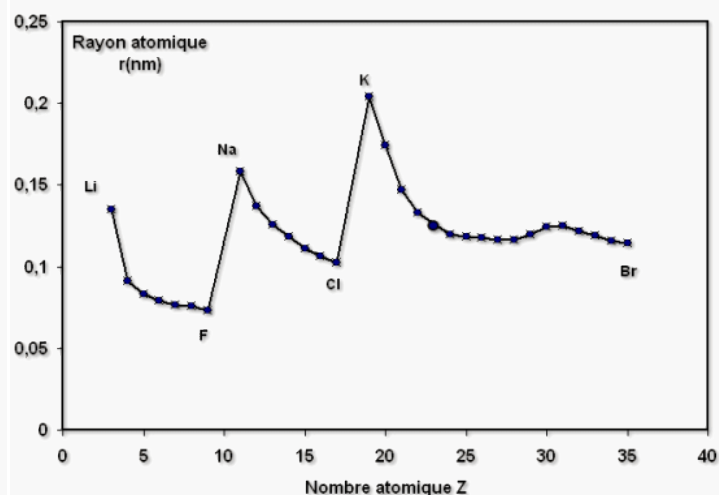


Figure 2.11. Périodicité des volumes atomiques – Rayon atomique en fonction du numéro atomique

Exemple : 2^{ème} période

élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$r_a(\text{\AA})$	1,57	1,12	0,88	0,77	0,70	0,66	0,64	1,42

Dans un groupe, le rayon atomique croît avec le numéro atomique puisque chaque période correspond à une nouvelle valeur de " n ", donc à un nouveau niveau énergétique, alors que $z - \sigma$ est presque constant.

Exemple : groupe I_A

Elément	Li	Be	K	Rb	Cs
$r_a(\text{\AA})$	1,57	1,91	2,35	2,50	2,72

Rayon ionique r_i

C'est le rayon soit d'un cation (si l'élément considéré est électropositif) soit d'un anion (si l'élément considéré est électronégatif).

Soit un cation A^{m+} . Le nombre de charge Z ne varie pas de l'atome A au cation Am^+ alors que le nombre d'électrons diminue. Il s'ensuit que σ diminue, ce qui se traduit par une augmentation de $z - \sigma$, soit par une diminution du rayon. De façon générale, le rayon d'un cation est inférieur au rayon de l'atome correspondant.

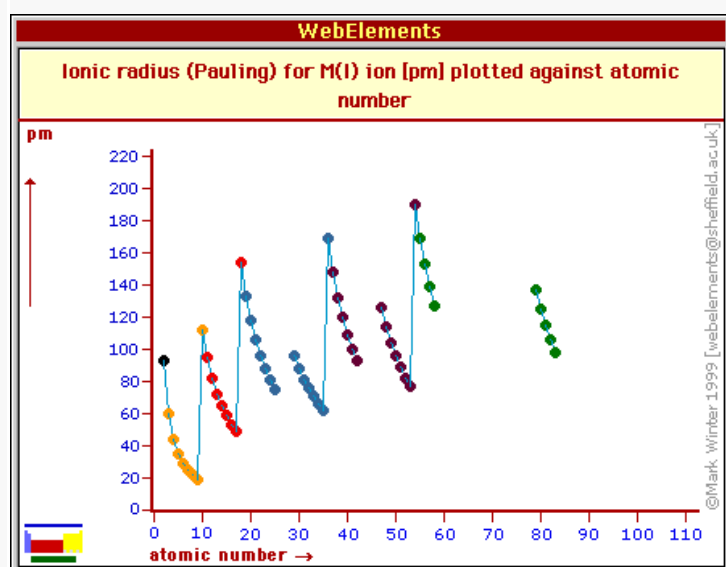


Figure 2.12. Rayon ionique en fonction du nombre atomique

Exemple :

	Li	Li ⁺	Be	Be ⁺	B	B ³⁺
r _i (Å)	1,57	0,60	1,12	0,31	0,88	0,24

Soit un anion Bⁿ⁻ par passage de l'atome B à l'anion Bⁿ⁻, le nombre de charge Z reste inchangé alors le nombre d'électrons augmente. Il s'ensuit que σ croît, ce qui se traduit par une diminution de z_{eff} soit une augmentation du rayon. En général, le rayon d'un anion est supérieur à celui de l'atome correspondant.

Exemple :

	F	F ⁻	O	O ²⁻	Te	Te ²⁻
r (Å)	0,72	1,36	0,74	1,40	1,35	2,21

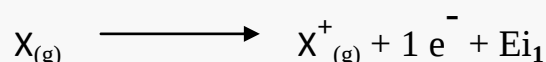
Dans une même période, le rayon ionique diminue quand le nombre d'oxydation augmente.

Exemple :

	N ^{-III}	O ^{-II}	F ^{-I}
r _i (Å)	1, 71	1, 40	1, 36
n.o.	-III	-II	- I

7. Energie d'ionisation Ei

On appelle énergie d'ionisation, l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome pris à l'état gazeux. Elle correspond à l'équation chimique :



Ei₁ est appelée énergie de première ionisation. On peut avoir également



Ei₂: énergie de deuxième ionisation $\neq Ei_1$

De façon générale :

Ei_n: énergie de n^{ième} ionisation $\neq n Ei_1$ $X^{(n-1)+}_{(g)} \longrightarrow X^{n+}_{(g)} + 1 e^- + Ei_n$

Pour un élément donné $E_{i1} < E_{i2} < E_{in}$. Cela s'explique par le fait que la 2^{ème}, 3^{ème}, la n^{ème} ionisation concerne des cations et non un atome neutre. Plus le cation est chargé, et plus les électrons restants sont attirés par le noyau.

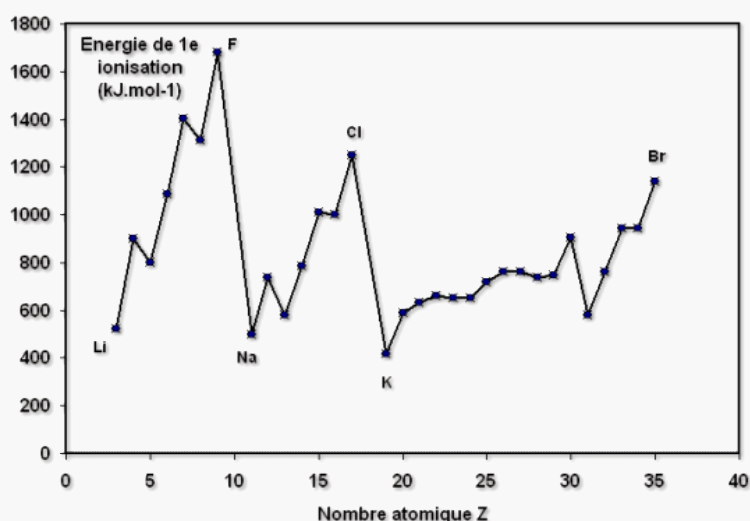


Figure 2.13. Energie d'ionisation en fonction du numéro atomique

Exemple :

	$E_{i1}(\text{ev})$	$E_{i2}(\text{ev})$	$E_{i3}(\text{ev})$	$E_{i4}(\text{ev})$
δ_r	11,84	21,79	35,88	50,18

Plus un électron est éloigné du noyau (r_a grand), plus la force d'attraction noyau - électron diminue et plus l'électron est facile à arracher (E_i petit) d'où : L'énergie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique dans la classification périodique. Elle augmente de gauche à droite et diminue de haut en bas, en général.

Exemple :-Dans une période

	C	N	O	F
$E_{i1}(\text{ev})$	11,25	14,53	13,61	17,42

Exemple :-Dans un groupe

	F	Cl	Br	I
$E_{i1}(\text{ev})$	17,42	13,01	11,84	10,45

Remarques

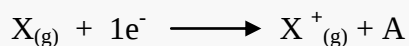
Les gaz nobles possèdent les plus grandes énergies d'ionisation, ce qui leur confère une très grande stabilité.

Les éléments ayant de faibles énergies d'ionisation perdent facilement leurs (s) électrons (s) de valence :

Ils sont réducteurs. Ils donnent des composés ioniques.

8. Affinité électronique A

L'affinité électronique est l'énergie mise en jeu lorsqu'un électron est capté par un atome à l'état gazeux. Elle correspond à l'équation chimique :



L'affinité électronique ne peut être déterminée directement. Elle est évaluée à l'aide d'un cycle.

Dans la classification périodique, l'affinité électronique varie dans le même sens que le rayon atomique et en sens inverse de l'énergie d'ionisation, en général, dans le même groupe.

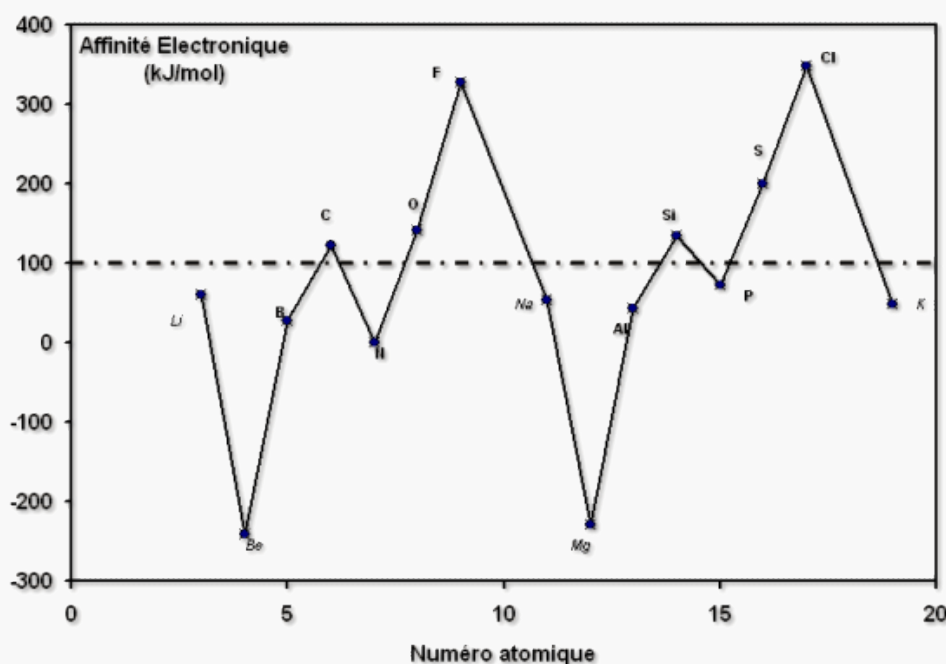


Figure 2.14. Affinité électronique en fonction du nombre atomique

Exemple :-Dans une période :

	C	N	O	F
A (ev)	- 1,12	- 0,05	- 1,45	- 3,45

-Dans un groupe :

	F	Cl	Br	I
A (ev)	3,45	3,61	3,36	3,06

Remarque

Les éléments qui possèdent de faibles affinités électroniques captent facilement un ou plusieurs électrons : ils sont oxydants.

9. L'électronégativité.n.

Cette notion concerne les atomes liés (formant des molécules) et non les atomes à l'état libre.

L'électronégativité est la tendance que possède un atome à attirer les électrons au sein d'une molécule.

Afin de pouvoir comparer quantitativement cette tendance entre les divers éléments de la Classification périodique, plusieurs échelles d'électronégativité ont été proposées. Ces échelles permettent de prévoir le type de liaison pouvant unir deux éléments.

1																	18		
1 H 2.20																	2 He —		
3 Li 0.97		4 Be 1.47												13 B 2.01	14 C 2.50	15 N 3.07	16 O 3.50	17 F 4.10	10 Ne —
11 Na 1.01		12 Mg 1.23	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 1.47	14 Si 1.74	15 P 2.06	16 S 2.44	17 Cl 2.83	18 Ar —	
19 K 0.91		20 Ca 1.04	21 Sc 1.20	22 Ti 1.32	23 V 1.45	24 Cr 1.56	25 Mn 1.60	26 Fe 1.64	27 Co 1.70	28 Ni 1.75	29 Cu 1.75	30 Zn 1.66	31 Ga 1.82	32 Ge 2.02	33 As 2.20	34 Se 2.48	35 Br 2.74	36 Kr —	
37 Rb 0.89		38 Sr 0.99	39 Y 1.11	40 Zr 1.22	41 Nb 1.23	42 Mo 1.30	43 Tc 1.36	44 Ru 1.42	45 Rh 1.45	46 Pd 1.35	47 Ag 1.42	48 Cd 1.46	49 In 1.49	50 Sn 1.72	51 Sb 1.82	52 Te 2.01	53 I 2.21	54 Xe —	
55 Cs 0.86		56 Ba 0.97	57 La* 1.08	72 Hf 1.23	73 Ta 1.33	74 W 1.40	75 Re 1.46	76 Os 1.52	77 Ir 1.55	78 Pt 1.44	79 Au 1.42	80 Hg 1.44	81 Tl 1.44	82 Pb 1.55	83 Bi 1.67	84 Po 1.76	85 At 1.96	86 Rn —	
87 Fr 0.86		88 Ra 0.97	89 Ac** 1.00	104 Rf —	105 Db —	106 Sg —	107 Bh —	108 Hs —	109 Mt —										

Figure 2.15. Valeurs d'électronégativité des éléments

9.1. Echelle de Pauling (1932)

Pauling a établi sa formule en comparant les énergies de dissociation D_{A-A} , D_{B-B} , D_{A-B} , correspondant respectivement aux molécules A_2 , B_2 et AB .

La différence d'électronégativité $[e.n.(A) - e.n.(B)]$ entre l'élément A et l'élément B constituant la molécule AB est alors définie par la relation (Formule corrigée de Pauling) :

$$e.n.(A) - e.n.(B) = k\sqrt{D_{A-B} - (D_{A-A} - D_{B-B})^2}$$

k : représente le facteur de conversion de kcal mol^{-1} en eV atome^{-1} .

Pour déterminer l'électronégativité de tous les éléments Pauling a posé $e.n.(H) = 2,1$.

9.2. Echelle de Mulliken (1934)

L'électronégativité $e.n. (A)$ d'un élément A, exprimé par Mulliken est donnée par la formule :

$$e.n. (A) = \frac{1}{2} [E_i (A) + A (A)]$$

où $E_i (A)$ et $A (A)$ représentent respectivement l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique de l'élément A.

9.3. Echelle d'Allread et Rochow(1958)

Allread et Rochow proposèrent de caractériser l'électronégativité absolue d'un élément A par la valeur de la force d'attraction électronique qui s'exerce entre la charge nucléaire effective (z_{eff}) et un électron situé à une distance r_c du noyau, égale au rayon covalent de l'atome.

$$e.n. (A) = 0,359 \cdot \frac{z_{eff}}{r_c^2} + 0,744 \text{ où } r_c = \text{rayon covalent (en \%)}$$

Remarques

Dans une période, l'électronégativité varie dans le même sens que le numéro atomique.

Exemple :

	C	N	O	F
e.n.	2,50	3,07	3,50	4,10

Dans un groupe, l'électronégativité varie en sens inverse du numéro atomique.

Exemple :

	F	Cl	Br	I
e.n.	4,10	2,83	2,74	2,21

L'électronégativité des éléments de transition est pratiquement constante.

Exemple :

	Cr	Fe	Ag	w
e.n	1,56	1,64	1,42	1,40

10. Caractère métallique χ_M

Les métaux tendent à perdre des électrons pour donner des cations et les non – métaux ont tendance à capter des électrons pour donner des anions.

Le caractère métallique est donc relié à l'énergie d'ionisation (E_i) et celui de non – métallique à l'affinité électronique (A).

Plus l'énergie d'ionisation est faible, plus le caractère métallique est accentué et inversement d'où : Le caractère métallique χ_M varie en sens inverse de l'énergie d'ionisation E_i .

Il en est de même pour le caractère non – métallique qui varie en sens inverse de l'affinité électronique A .

Exemple :- métaux (I_A), (II_A), II_B , III_B

-non- métaux III_A , IV_A , VA , VIA , $VIIA$,

-métaux de transition III_B , IVB , VB , VI_B , VII_A , $VIII$

11. Pouvoir oxydant–Pouvoir réducteur

L'oxydation d'un élément correspond à une perte d'électrons et la réduction à un gain d'électrons.

Un élément sera d'autant plus oxydant qu'il captera facilement les électrons (A petite). Un élément sera d'autant plus réducteur qu'il cèdera facilement les électrons (E_i faible).

En conclusion, le pouvoir oxydant (ox) varie en sens inverse de l'affinité électronique (A) et

Le pouvoir réducteur (red) varie en sens inverse de l'énergie d'ionisation (E_i).

Le tableau résume quelques propriétés chimiques du tableau des éléments.

Tableau 2.5. Propriétés chimiques des éléments du tableau périodique

Propriété	Symbole/abréviation	Action	Conséquence	Observations		
Energie d'ionisation	E.I.	$Z \rightarrow$	E.I. $\rightarrow$	Au sein d'une même période		
Pouvoir oxydant	Ox		E.I. $\searrow$	Au sein d'une même colonne		
électronégativité	e.n.		e.n. $\rightarrow$	Sur une même ligne		
			e.n. $\searrow$	Au sein d'une même période		
Caractère métallique	χ_M		$\chi_M \searrow$	Dans une période		
Affinité électronique	A		Ox $\rightarrow$	Sur une même période		
Rayon atomique	rA		Ox $\searrow$	Sur une même colonne		
Nombre atomique	n					
Pouvoir réducteur	Red	$n \rightarrow$	rA $\rightarrow$	Dans une même colonne		
Remarque L'affinité électronique a tendance à $\rightarrow$ De gauche à droite mais on observe des irrégularités : Les alcalins, les éléments de la colonne de l'azote			rA $\searrow$	Au sein d'une même période (de gauche à droite)		
			rA $\rightarrow$	e.n. $\rightarrow$	Sur une même ligne	
			A $\rightarrow$	Ox $\searrow$		
			Ei $\rightarrow$	Red $\searrow$		

Propriété	Symbole	action	Conséquence	Observation
Energie d'ionisation	E.i	Z ↗	E.i ↗	Période
			E.i ↘	Groupe
Pouvoir oxydant	Ox	Z ↗	Ox ↗	Période
			Ox ↘	Groupe
Electronégativité	E.n	Z ↗	E.n ↗	Période
			E.n ↘	Groupe
Caractère Métallique	χ_M	Z ↗	χ_M ↘	Période
			χ_M ↗	Groupe
Affinité électronique	A	Z ↗	A ↘	Période
			A ↗	Groupe
Rayon atomique	Ra	Z ↗		
			Ra ↘	Période
			Ra ↗	groupe
Nombre atomique	n			
Pouvoir réducteur	Re	Z ↗	Re ↘	période
			Re ↗	Groupe

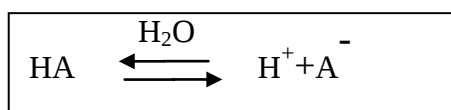
Chapitre III- Acides et bases

1. Définition des acides et des bases

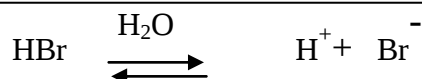
La notion d'acide et des bases a évolué au cours du temps. Trois théories ont été avancées ; elles sont de plus en plus générales sans toutefois se contredire.

1.1. Selon Arrhenius(1887)

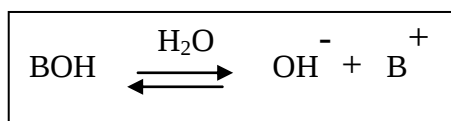
Un acide est une substance qui libère des ions H^+ en solution aqueuse :



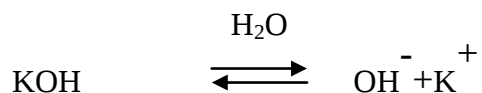
Exemple :



Une base est une substance qui libère des ions OH^- en solution aqueuse :



Exemple :

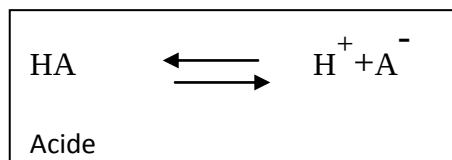


Ces définitions manquent de généralités :

- * Elles ne sont applicables qu'aux solutions aqueuses,
- * L'ion H^+ est supposé exister à l'état libre, alors que l'on sait que l'eau joue un rôle lors de la dissociation d'un acide : il y a échange de protons et non libération, il se forme H_3O^+ .

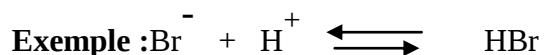
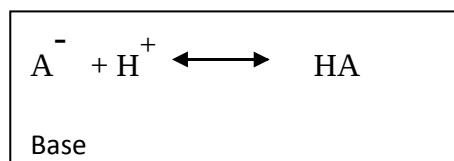
1.2. Selon Bronsted et Lowry(1923)

Un acide est un donneur de protons H^+ :

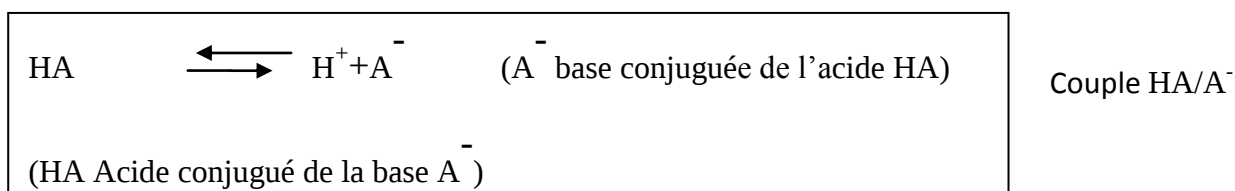




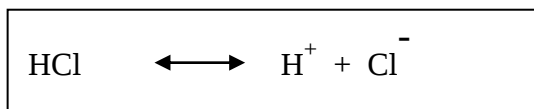
Une base est un accepteur de protons H^+ :



Ces définitions sont complétées par la notion de couples acide – base conjugués : à tout acide correspond une base conjuguée et à toute base correspond un acide conjugué. On ne dissocie pas l'acide de la base.

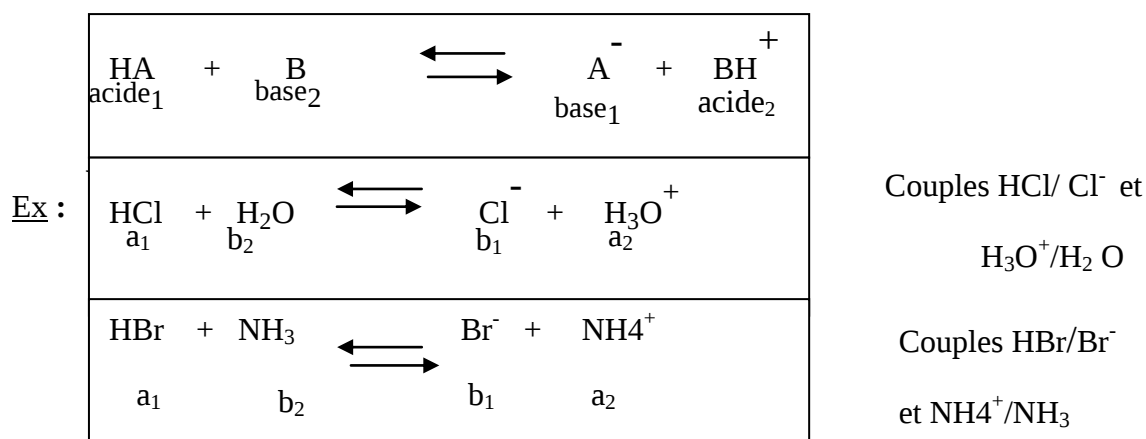


Exemple : Couple HCl/Cl⁻



L'ion H^+ n'existant pas à l'état libre, il ne peut être que transféré : HA ne peut libérer son proton que s'il est en présence d'une base B d'un autre couple susceptible de le fixer et inversement.

Ainsi, un couple (acide-base) ne peut exister qu'en présence d'un autre couple (acide-base) 2



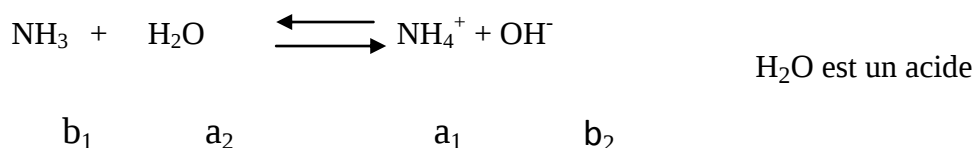
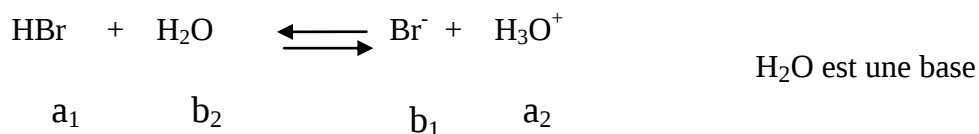
Remarque

+

Composés amphotères (ou ampholytes)

La notion d'acide et de base est relative, car selon les couples acide-base présents, certaines substances peuvent être considérées comme un acide ou une base.

Exemple :



De telles substances sont dites amphotères ou ampholytes : elles peuvent jouer le rôle d'acide ou de base.

1.3. Selon Lewis (1923)

Un acide est un accepteur de doublets d'électrons. Une base est un donneur de doublets d'électrons.

Exemple : BF₃ (acide) et NH₃ (base)



Le bore possède une O.A. vide : il peut accepter un doublet. L'azote possède 1 doublet libre.

H⁺ possède également une O.A. vide.

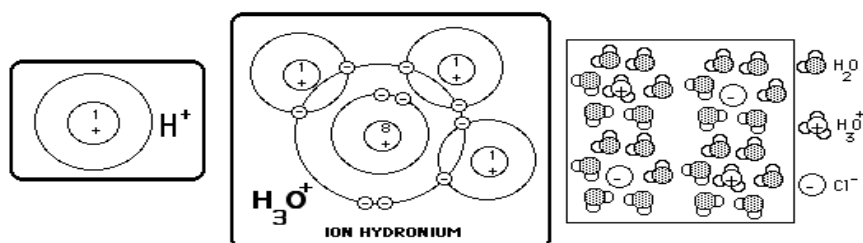


Figure 3.1. Représentation de l'ion hydronium

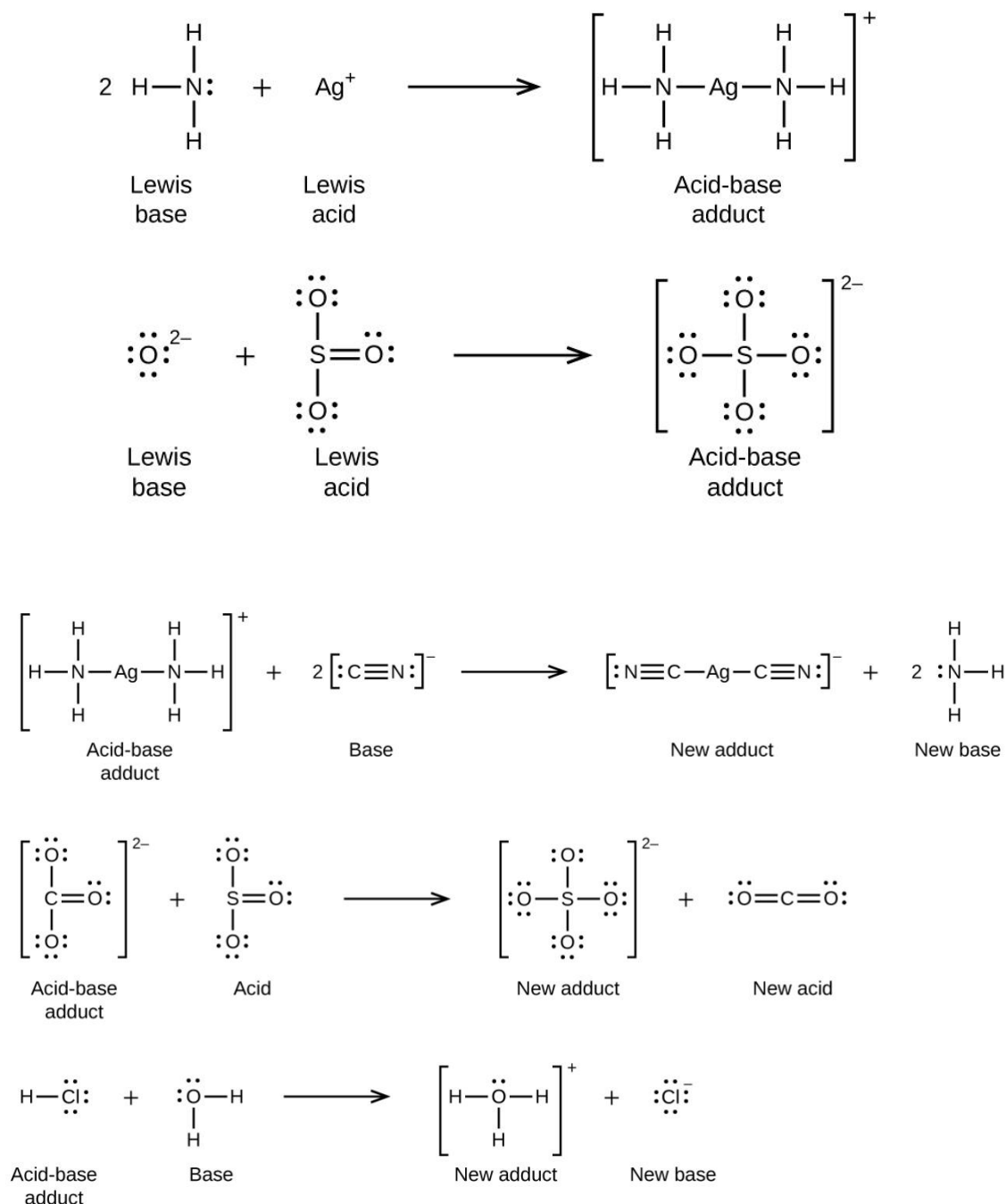


Figure 3.2. Réactions entre un acide et une base de Lewis et leurs adduits

Remarque

Dans cette théorie, H^+ est un cas particulier d'acide puis qu'il possède une orbitale atomique vacante et est donc susceptible d'accepter un doublet d'électrons.

La théorie la plus utilisée actuellement est celle de Brønsted et Lowry.

2. La dissociation ionique et la solvation

Certains composés, lorsqu'ils sont mis en solution dans un solvant approprié, peuvent donner naissance à des ions. De tels composés sont appelés des «électrolytes.»

Les acides et les bases, ainsi que les sels (qui sont étudiés au chapitre suivant) sont des électrolytes en solution aqueuses.

Plusieurs cas peuvent se présenter au cours de la dissociation ionique selon :

-La nature du soluté

- * Caractère des liaisons (composé ionique ou moléculaire)

- * Polarité des molécules

- La nature du solvant

- * Caractère des liaisons (composé ionique ou moléculaire)

- * Polarité des molécules

- * Valeur de la constante diélectrique

2. 1. Nature du soluté et phénomène de dissociation ionique (ou l'ionisation)

2.1.1. Le soluté est ionique

C'est le cas des sels cristallisés. Les ions préexistent déjà dans le réseau cristallin du sel.

La dissolution du soluté correspond donc à la destruction de l'édifice cristallin et à la disparition des ions dans le solvant.

Exemple : NaCl est un sel dont le réseau cristallin est formé des ions Na^+ et Cl^- . Sa mise en solution dans l'eau libère les ions Na^+ et Cl^- . Le solvant qui, dans ce cas, ne fait que dissocier les ions préexistants est appelé " solvant dissociant ".

La solution obtenue est dite " solution d'électrolyte " : elle conduit le courant électrique.

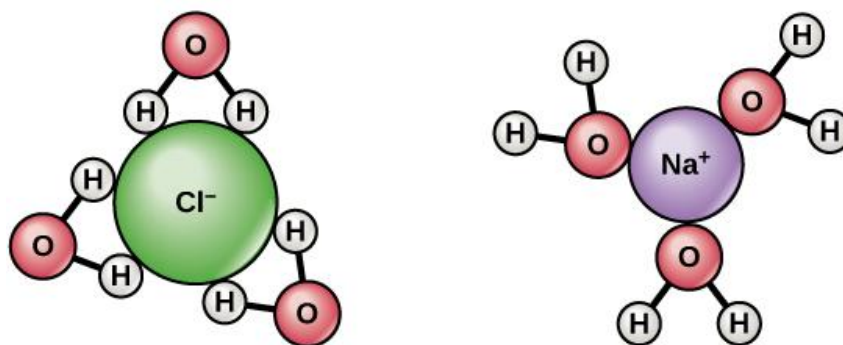


Figure 3.3. Illustration de la solvation du chlorure de sodium par l'eau

2. 1.2. Le soluté est moléculaire (ou covalent)

Dans ce cas, les liaisons dans le soluté ne sont plus de type ionique, mais covalent à caractère ionique partiel.

Les ions ne préexistent pas dans la molécule, mais il est possible de provoquer la dissociation ionique en dissolvant le soluté dans un solvant tel qu'il se produise une réaction d'ionisation entre le composé molécule et le solvant qui doit être donneur d'électrons.

Dans ce cas, le solvant ne joue plus un simple rôle de dissociation, mais celui d'ionisation. Il est appelé solvant d'ionisation. La solution ionique obtenue est également une solution d'électrolyte.

Exemple : HCl est un acide dont la molécule est polarisée, mais les ions H^+ et Cl^- n'existent pas initialement. Lorsque l'on dissout HCl dans l'eau, il y a rupture de la liaison H-Cl et formation des ions H_3O^+ et Cl^- .

2.2. La nature du solvant et la solvation

Tout soluté ne se dissout pas dans n'importe quel solvant.

Exemple : NaCl est très soluble dans l'eau H_2O alors qu'il est insoluble dans le benzène. La nature du solvant intervient en effet dans le phénomène de dissociation ionique. La dissolution d'un composé survient à la suite d'interactions électrostatiques entre les ions libérés par le soluté et les molécules du solvant. On dit qu'il y a "solvation" des ions du soluté par les molécules de solvant. Lorsque le solvant est l'eau, on parle alors d'hydratation des ions. Ainsi, le phénomène de dissolution est la superposition de deux phénomènes : dissociation ionique et solvation. Les ions n'existent pas à l'état libre en solution. Le fait qu'ils soient solvatés limite leur recombinaison.

2.2.1. Le solvant est moléculaire(ou covalent)

Deux cas peuvent se présenter :

Le solvant moléculaire est polaire. Il possède donc un moment dipolaire (μ) élevé.

Par ailleurs, on montre que les molécules ayant un moment dipolaire élevé correspondent à des composés de grande constante diélectrique (ϵ_r).

La force d'attraction électrostatique entre une charge positive et une charge négative étant de la forme :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q^+ q^-}{r^2}$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité du milieu ou la constante diélectrique, r est la distance qui sépare les deux charges. On voit donc que plus ϵ_r est grand, plus F est petite.

La séparation des ions est donc favorisée dans ce cas. On conçoit alors que la dissociation d'un composé est d'autant plus facile que le soluté et le solvant sont polaires.

Le solvant a donc un pouvoir dissociant important.

Exemple : Dissociation d'un sel cristallisé en ions :

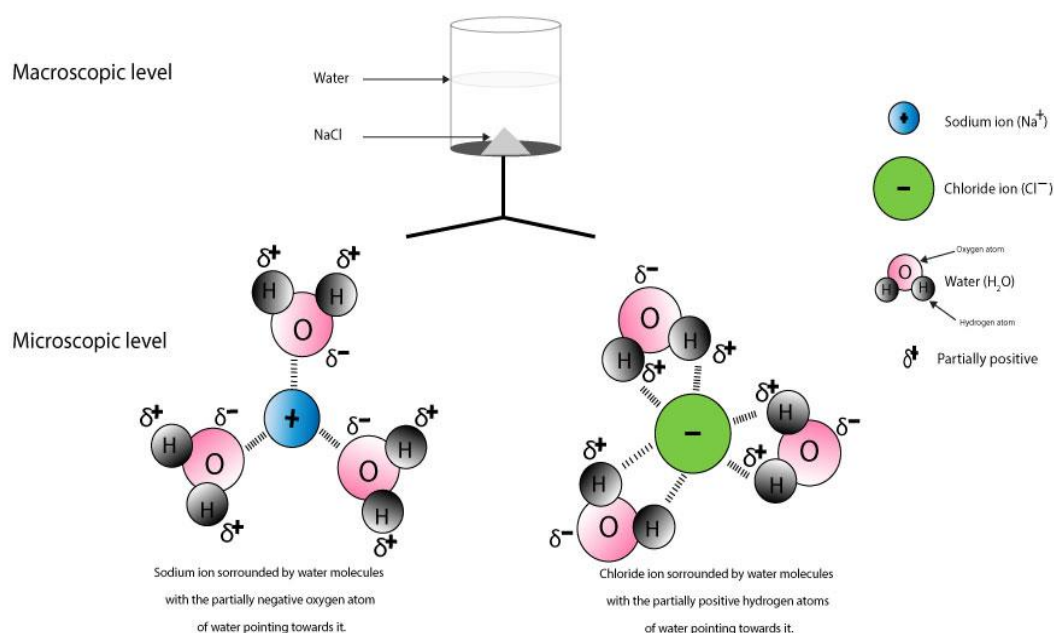


Figure 3.4. Dissociation de NaCl dans l'eau

Exemple : Dissociation de molécules polaires en ions :

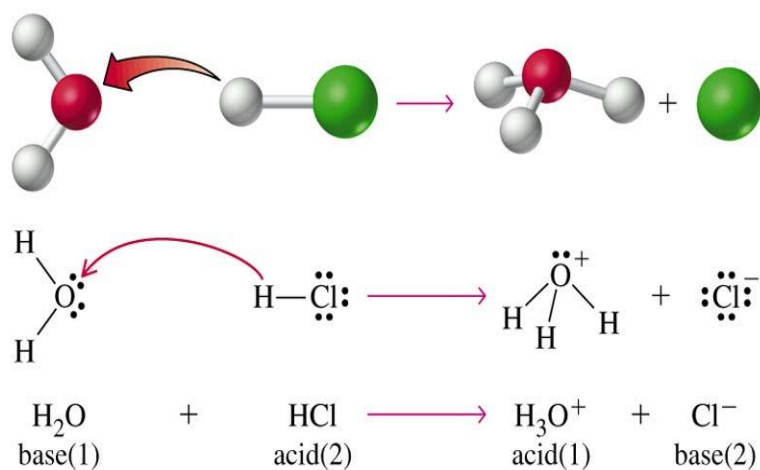


Figure 3.5. Dissociation de HCl dans l'eau

Remarque

Le solvant moléculaire est polaire. Il possède un moment dipolaire.

Exemple : L'eau ayant un constant diélectrique ($\epsilon_r = 81$), les électrolytes s'y dissolvent facilement. C'est pourquoi l'eau est un des solvants les plus courants.

Le solvant moléculaire peut être non polaire. Il possède un moment dipolaire nul ou faible, donc une faible constante diélectrique. Il est donc peu dissociant ou non dissociant.

Exemple : Le benzène ($\epsilon_r = 2,5$) est un solvant peu dissociant.

2.2.2. Le solvant est ionique

Il est dissociant quel que soit la valeur de son constante diélectrique, par exemple, le tétrachlorure d'aluminium et de potassium $K^+ AlCl_4^-$ est un sel fondu d' $AlCl_3$ constituant un solvant ionique dissociant. Les sels fondus sont de meilleurs solvants pour effectuer des réactions chimiques sur un large domaine de températures, de 89 °C (eutectique $AlCl_3 + KCl + NaCl$) à environ 1000 °C (point de fusion de Na_3AlF_6) où l'eau ne conviendrait pas comme bon solvant. Par le choix d'un système de solvant fondu convenable, on peut obtenir un milieu à caractère oxydant, réducteur, acide ou basique. Grâce à leur propriété catalytique, les sels fondus peuvent être utilisés pour réaliser des réactions organiques ou inorganiques avec des rendements élevés.

Ainsi, on admet généralement que :

- un soluté ionique ou polaire se dissout bien dans un solvant polaire (ayant donc une forte constante diélectrique ϵ_r).
- un soluté non polaire se dissout bien dans un solvant non polaire (donc de faible constante diélectrique).

En fait, certains exemples laissent supposer que le phénomène de polarité ne peut à lui seul à expliquer la solubilité des composés.

Exemple : Ag^+Cl^- est un composé ionique peu soluble dans l'eau. Il faut alors tenir compte d'autres types d'interactions qui peuvent éventuellement exister.

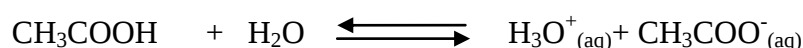
2.3. Equilibre de dissociation

La dissociation ionique peut être totale ou partielle et, selon le cas, les électrolytes sont dits forts ou faibles.

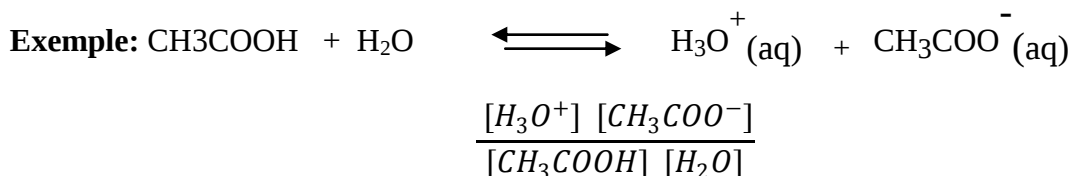
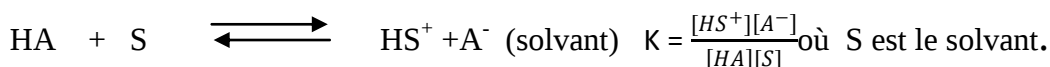
Exemple : HCl dans l'eau est un électrolyte fort.



CH_3COOH dans l'eau est un électrolyte faible :



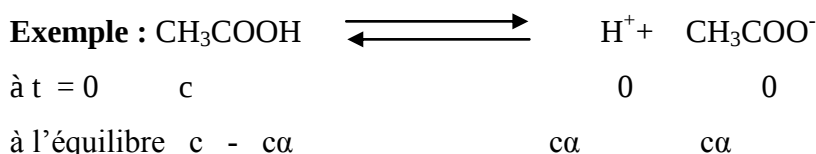
Lorsque la dissociation est partielle, il y a simultanément en solution des ions et des molécules. On a affaire à un équilibre de dissociation, caractérisé par sa constante d'équilibre K (constante de dissociation).



2.4. Coefficient de dissociation ionique ou degré d'ionisation (α)

La dissociation d'un électrolyte peut être caractérisée par son coefficient de dissociation ionique (ou degré d'ionisation, ou degré de dissociation) α :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles dissoutes initialement}}$$



c : nombre de moles dissoutes initialement

c α : nombre de moles dissociées à l'équilibre

c - c α : nombre de moles non dissociées à l'équilibre

La constante de l'équilibre précédent peut s'écrire :

$$K = \frac{(c\alpha)^2}{c - c\alpha}$$

et K peut alors caractériser également la force de l'électrolyte.

Remarques

* $0 \leq \alpha \leq 1$ car α représente la fraction ionisée.

* si $\alpha = 1$, la dissociation est totale et l'électrolyte fort.

* si $\alpha < 1$, la dissociation est partielle et l'électrolyte.

2.5. Loi de dilution d'Ostwald

La loi d'action de masse précédente :

$$K = \frac{(c\alpha)^2}{c - c\alpha}$$

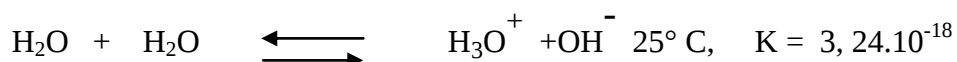
peut aussi s'écrire :

$$\frac{K}{C} = \frac{(\alpha)^2}{1 - \alpha}$$

D'après cette expression, plus la concentration c est petite, plus α est grand, puisque K est une constante. On dit que la dissociation augmente avec la dilution. Cette loi a été énoncée par Ostwald.

2.6. La dissociation et le produit ionique de l'eau (K_e)

L'eau peut réagir sur elle-même et donner des ions provenant alors d'une "auto-ionisation" ou "auto-dissociation" :



$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

L'eau est donc très faiblement dissociée et on peut considérer que la concentration de l'eau est constante :

$$\approx \frac{1000}{18} \approx 55,5 \text{ mol L}^{-1}$$

On peut alors écrire :

$$[H_3O^+][OH^-] = K [H_2O]^2 = K_e$$

K_e est une constante appelée "produit ionique de l'eau". A $25^\circ C$: $K_e = 3,24 \cdot 10^{-18} \cdot 55,5^2 \approx 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$

A $25^\circ C$

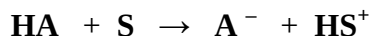
$K_e = 10^{-14}$

3. Force des acides et des bases

3.1. K_a , K_b , pK_a , pK_b

La force des acides et des bases est directement liée à la valeur de leur constante de dissociation. La force est mesurée par rapport à un couple de référence qui est celui correspondant au solvant.

3.2. Cas d'un acide HA dans un solvant S



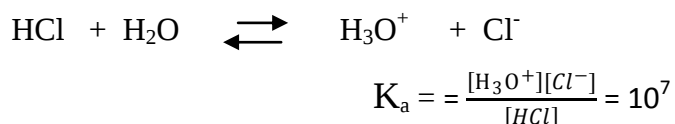
$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{HS}^+]}{[\text{HA}][\text{S}]}$$

Les solutions étudiées sont suffisamment diluées pour considérer que la concentration du solvant reste constante donc, on écrit :

$$K[\text{S}] = \frac{[\text{A}^-][\text{HS}^+]}{[\text{HA}]} = K_a$$

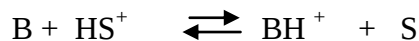
K_a est appelé constante d'acidité de HA

Exemple :



Cette valeur élevée de K_a montre que HCl est un acide fort dans l'eau.

3.3. Cas d'une base B dans un solvant S

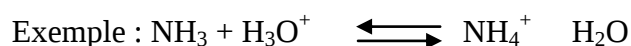


$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{S}]}{[\text{B}][\text{HS}^+]}$$

De la même manière que précédemment la concentration de S peut être considérée comme constante et :

$$\frac{K}{S} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{HS}^+]} = K_b$$

K_b est appelée constante de basicité de B.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

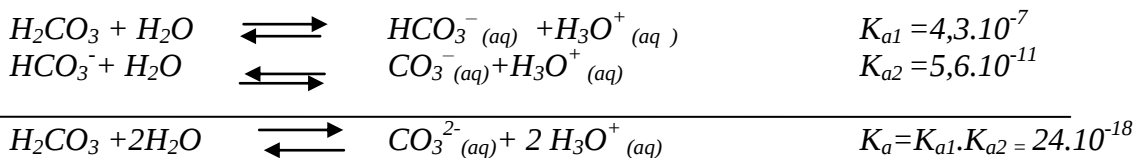
Remarques

K_a et K_b sont des constantes qui dépendent de la température et de la nature du solvant.

On donne donc la valeur de K_a ou K_b , à une température donnée et dans un solvant déterminé.

Pour les polyacides (composés qui peuvent céder plusieurs protons) ou les poly bases (composés qui peuvent capter plusieurs protons), on définit plusieurs constantes d'acidité ou de basicité relatives à chacune des fonctions acides et bases.

Exemple: H_2CO_3



3.3. pK_a et pK_b

Sur le plan pratique, il est préférable d'utiliser non pas K_a ou K_b pour caractériser la force d'un acide ou d'une base, mais pK_a ou pK_b :

$$pK_a = -\log_{10} K_a = 10^{-pK_a}$$

$$pK_b = -\log_{10} K_b = 10^{-pK_b}$$

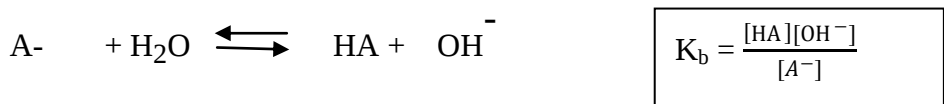
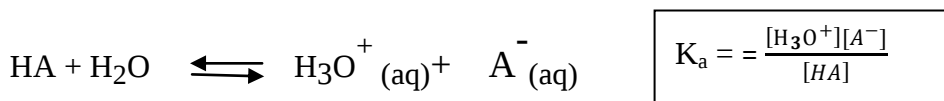
Remarque

Un acide (ou une base) est d'autant plus fort (e) que son K_a (ou K_b) est grand et que son pK_a (ou pK_b) est petit.

3.4. Relation entre K_a et K_b et pK_a et pK_b

Dans la théorie de Brønsted Lowry, comme il a été vu précédemment, on parle de couple acide – base. Les forces de l'acide et de la base conjuguée sont donc liées.

Si K_a est la constante d'acidité de l'acide HA et K_b , la constante de basicité de sa base conjuguée A^- , dans l'eau, on peut prévoir les deux équilibres :



D'où : $K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-]$

A 25°C, si le solvant est l'eau, on a donc

$$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14} \text{ et } pK_a + pK_b = 14$$

Si le solvant n'est pas l'eau, mais un autre solvant amphotère.

$$K_a \cdot K_b = K_s = \text{Produit ionique du solvant à la température considérée}$$

Exemples de solvants amphotères : NH_3 liquide (20°C , 18 bar), CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

La force d'une base peut alors également être caractérisée par la valeur de K_a de son acide conjugué.

Plus l'acidité est grande, plus la basicité est petite et inversement.

Exemple : NH_3 est une base forte dans l'eau caractérisée par $\text{p}K_b = 4,74$ mais on peut également la caractériser par $\text{p}K_a$ de son acide conjugué NH_4^+ : $\text{p}K_a = 9,26$ (et donc un acide faible).

3.5. Échelle des $\text{p}K_a$

- L'ion hydronium est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.
- L'ion hydroxyde est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau.
- Tout acide faible est plus faible que H_3O^+ , acide du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$
- Et toute base faible est plus faible que OH^- , base du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$.
- On va construire une échelle des $\text{p}K_a$ qui est représentée verticalement, Les $\text{p}K_a$ croissant vers le haut.
- Les acides sont situés à droite et les bases conjuguées à gauche de l'axe.

La figure 3.6. montre l'échelle des $\text{p}K_a$ et la force des acides et des bases.

Les couples extrêmes : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$

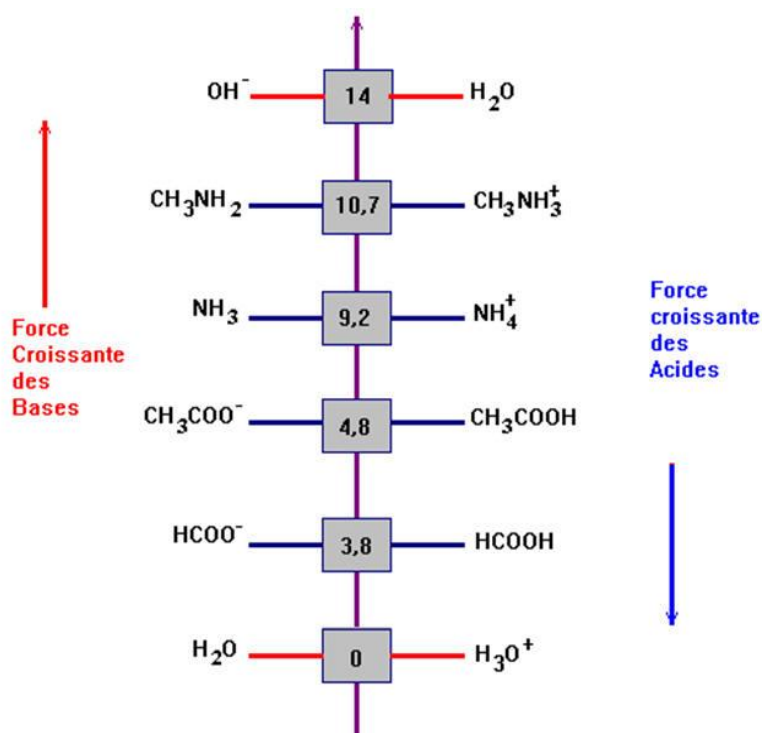


Figure 3.6. Force des acides et des bases

4. Notion de pH

4.1. Définition

La notion de pH a été introduite dans le but de pouvoir mesurer quantitativement l'acidité d'une solution. La valeur du pH traduit la quantité d'ion H_3O^+ présents dans la solution par la relation : $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. C'est uniquement pour des raisons pratiques que l'on préfère travailler sur la quantité : $-\log [\text{H}^+]$ plutôt que $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Le pH d'une solution peut donc être calculé à partir de la concentration en ions H_3O^+ , mais il peut également être mesuré grâce à un appareil appelé pH-mètre, ou à l'aide de papier pH (de façon moins précise).

Remarque

- Pour une solution aqueuse neutre :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ et $\text{pH} = 7$ puisque $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$
- Pour une solution acide :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, $\text{pH} < 7$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$
- Pour une solution basique :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ et $\text{pH} > 7$
- De la même manière que pour le pH, on définit le pOH par : $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$
- Pour des solutions aqueuses dans l'eau, le pH et le pOH sont reliés par la relation :
 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ puisque $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

4.2. Normalité d'une solution acide

Dans le cas général, la normalité d'une solution est le nombre d'équivalents – grammes de soluté par litre de solution. Dans le cas particulier d'une solution acide, l'équivalent – gramme correspond à la libération d'une mole de protons.

Exemple : H_2SO_4 de molarité $M = 3 \text{ mol L}^{-1}$

1 mole de H_2SO_4 libère 2 moles de protons, cela implique que $N = 2M = 6$ équivalents – grammes ou solution 6N.

5. Réactions acide- base

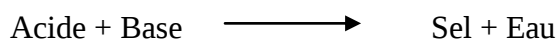
5.1. Réactions de neutralisation(ou plus exactement de salification)

Lorsque l'on met en solution un acide et une base hydroxylée, ces derniers réagissent entre eux. La réaction est dite réaction " de neutralisation".

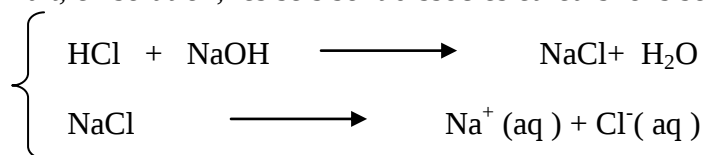
Quel que soit l'acide et la base hydroxylée envisagée, la réaction de neutralisation correspond à la formation d'eau par réaction des ions H_3O^+ et OH^- :



Il est classique de rencontrer le schéma :



En fait, en solution, les sels sont dissociés et leurs ions solvatés.



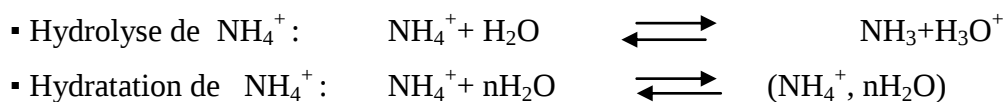
Exemple :

Pour les réactions de neutralisation, plusieurs cas peuvent se présenter selon la force de l'acide et de la base qui réagissent. Le terme de "réactions de neutralisation" est en fait impropre, car le pH de la solution au point de neutralisation n'est pas toujours égal à 7. L'aspect qualitatif des phénomènes sera étudié au paragraphe 5.2. Pour de telles réactions, il est préférable d'utiliser le terme de "réactions de salification".

5.2. Hydrolyse des sels

Une réaction de neutralisation entre un acide et une base hydrolysée donne donc de l'eau et un "sel ionisé". Lorsque les ions du sel réagissent avec l'eau, la réaction porte le nom d'hydrolyse (à ne pas confondre avec l'hydratation).

Exemple : NH_4^+ :

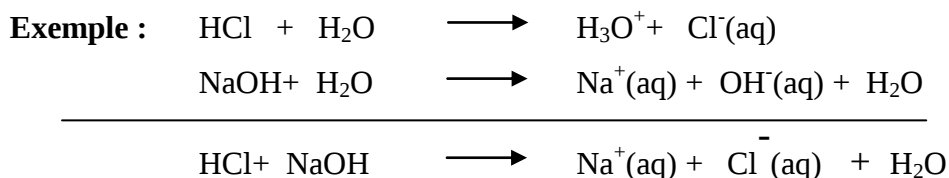


Ce qui est équivalent à $\text{NH}_4^+(\text{aq})$

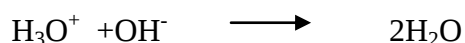
L'hydrolyse des sels entraîne une modification du pH de la solution et plusieurs cas sont à envisager.

5.2.1. Sel d'acide fort et de base forte

L'acide et la base étant forts, ils sont totalement dissociés en solution :



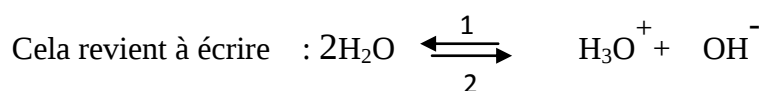
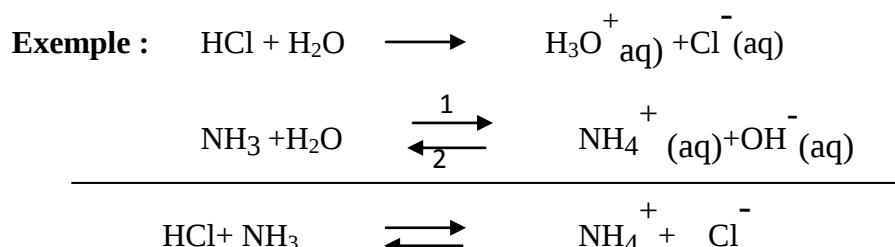
Tout se passe comme si l'on avait uniquement la réaction :



Les ions Na^+ et Cl^- ne jouent aucun rôle: en effet, les ions Cl^- ne réagissent pas avec les ions H_3O^+ , ce qui redonnerait HCl ; or HCl est totalement dissocié. De même, les ions Na^+ ne réagissent pas avec les ions OH^- , ce qui redonnerait NaOH or NaOH est totalement dissocié. Ainsi, le pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base forte est neutre ($\text{pH} = 7$).

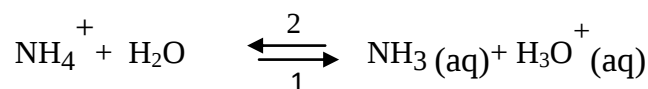
5.2.2. Sel d'acide fort et de base faible

L'acide est totalement dissocié alors que la base donne lieu à un équilibre de dissociation :



Les ions Cl^- ne réagissent pas avec les ions H^+ car HCl est presque totalement dissocié.

En revanche, les ions NH_4^+ réagissent avec les ions OH^- provenant de la dissociation ionique de l'eau. Les ions NH_4^+ s'hydrolysent donc selon la réaction :



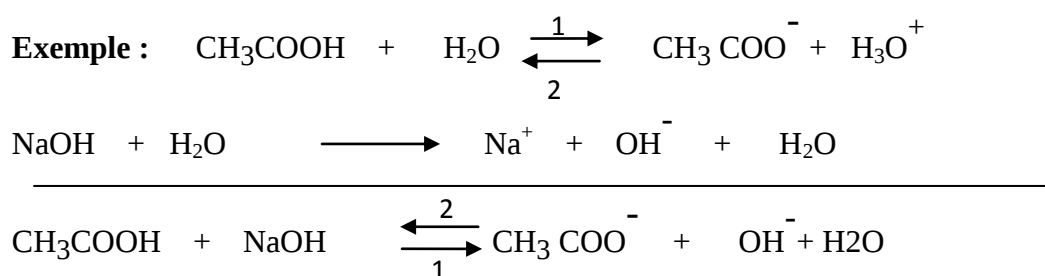
Cette réaction consomme des ions OH^- ; l'équilibre de dissociation de l'eau va donc être déplacé dans le sens (1).

La concentration des ions H_3O^+ qui était initialement de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ augmente et ceci va diminuer le pH de la solution qui devient acide.

Ainsi, le pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base faible est toujours acide.

5.2.3. Sel d'acide faible et de base forte

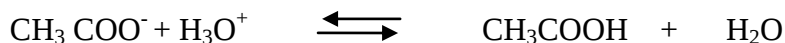
La base est totalement dissociée alors que l'acide donne lieu à un équilibre de dissociation.





Les ions Na^+ ne réagissent pas avec les ions OH^- car NaOH est totalement dissociée.

En revanche, les ions CH_3COO^- réagissent avec les ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau. Les ions acétates s'hydrolysent donc selon la réaction :



Cette réaction consomme des ions H_3O^+ ; l'équilibre de dissociation de l'eau va donc être déplacé dans le sens (1).

La concentration en ions OH^- qui était $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ va donc augmenter et le pH de la solution devient basique.

Ainsi, le pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base forte est toujours basique.

On comprend à présent pourquoi le terme de " réaction de neutralisation " est impropre, le pH au point de neutralisation n'étant pas toujours neutre.

5.2.4. Solutions tampons

On appelle "solutions tampons" des solutions qui ont la propriété de conserver le pH à peu près constant par addition d'acide ou de base. Une solution tampon est caractérisée par son pH. En pratique, une solution tampon s'obtient en mélangeant un acide moyennement faible et sa base conjuguée (qui est forte).

En effet, la courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte est de la forme :

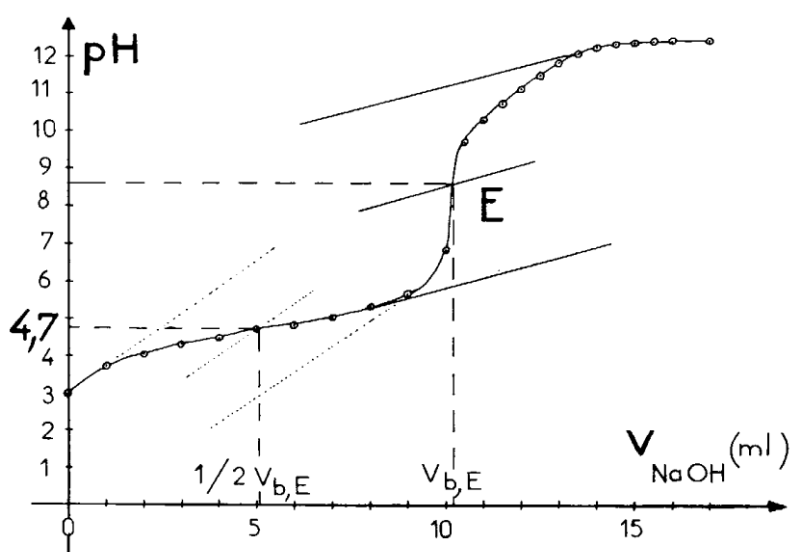


Figure 3.7. Exemple de dosage d'un acide faible par une base forte

Autour du point de demi - neutralisation, le pH varie peu.

Dans le cas de la neutralisation d'un acide faible par une base forte, on démontre que :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

Pour tamponner un milieu au pH désiré, on fait donc varier les concentrations en acide et en base.

6. Classification périodique, structure moléculaires et propriétés acido-basiques

6.1. Cas des oxydes

Il y a un lien entre l'acidité et le pouvoir oxydant des oxydes. Un oxydant est d'autant plus fort qu'il fixe facilement des électrons, donc que son électronégativité est grande.

L'acidité varie donc, général, dans le même sens que l'électronégativité de l'élément dont on considère l'oxyde.

Exemple :

L'oxyde de calcium (CaO) est moins acide que l'oxyde de magnésium (MgO) qui est lui-même moins acide que l'oxyde de cuivre (CuO).

6.2. Cas des hydracides

Un hydracide est un acide résultant de la combinaison de l'hydrogène avec certains métalloïdes. On divise les acides selon qu'ils ont pour principe acidifiant l'oxygène ou l'hydrogène en oxacides et hydracides.

Le tableau suivant donne les valeurs de pK_a de quelques hydracides :

Tableau 2.6. pK_a de quelques hydracides

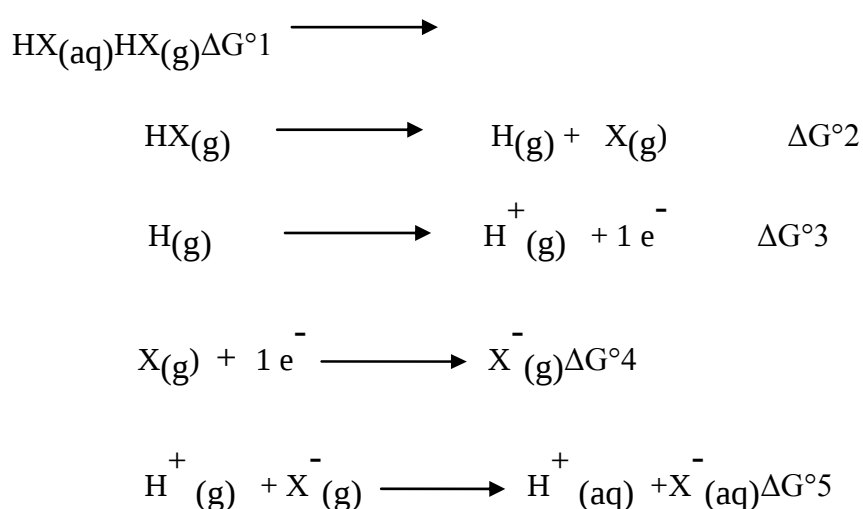
CH ₄ 58	NH ₃ 35	H ₂ O 16	HF 3,2
	PH ₃ 27	H ₂ S 7	HCl -7
		H ₂ Se 4	HBr -9
		H ₂ Te 3	HI -10

La force de l'acide semble diminuer avec l'électronégativité mais d'autres facteurs peuvent contribuer dont la stabilité de la base conjuguée, la formation de la liaison hydrogène, l'énergie de liaison H-X.

La dernière colonne de ce tableau correspond aux hydrides du groupe VII_A ou halogénures d'hydrogène. Pour ces derniers, on constate que HF est un acide faible alors que HCl, HBr et HI sont des acides forts, et que la force augmente de haut en bas. .

En effet, l'équilibre de dissociation de ces hydrides en milieux aqueux (si l'on note X l'halogène) est :

Il est la somme de la transformation :



L'évolution de l'acidité peut être reliée à des grandeurs thermodynamiques. Les valeurs de ΔG° ont été évaluées pour les différents hydrides et on a pu en conclure que l'énergie libre de rupture de l'acide gazeux (ΔG_2°) avait une grande influence sur les valeurs de ΔG_R° : Plus ΔG_2° est grand, plus pK_a est grand et plus l'acidité a donc un fort caractère moléculaire.

On a également remarqué que ΔG_4° et ΔG_5° influent aussi, mais de façon moins importante, sur la valeur de pK_a : Plus ils sont petits, plus pK_a est grand.

L'avant dernière colonne du tableau ci - dessus donne les valeurs de pK_a des hydrides du groupe VI_A.

On peut voir que l'évolution de la force de l'acidité est la même que pour les hydrides du groupe VIIA : la force augmente (car pK_a diminue) de haut en bas.

Les autres valeurs de pK_a qui sont données dans le tableau permettent de constater par ailleurs que, dans une période, la force de l'acidité augmente de gauche à droite.

6.3. Cas des oxo -acides (ou oxacides) d'éléments non métalliques

Ils ont pour formule : $XO_n(OH)_m$ où X est l'élément non métallique considéré.

L'expérience montre que pour une même valeur de n, les acides ont des pK_a de même ordre de grandeur. Le tableau donne les pK_a de quelques oxacides.

Tableau 3.7. pK_a de quelques oxacides

ClOH _{7,2}	NO ₂ (OH) = -1,4	NO(OH) = 3,3
BrOH _{8,7}	ClO ₂ (OH) = -1	ClO(OH) = 2,0
B(OH) ₃ _{9,2}	SO ₂ (OH) ₂ = -3	CO(OH) ₂ = 3,9
Ge(OH) ₄ _{8, 6}		

On peut par ailleurs considérer en première approximation que pK_a varie comme $8 - 5n$

$$pK_a \approx 8 - 5n$$

L'augmentation de l'acidité avec n est attribuée à une plus grande stabilité de l'oxo-anion correspondant. L'acidité de la série des oxacides d'un élément donné croît avec le nombre d'oxydation de l'élément.

Exemple : Pour les oxo-acides du chlore :

Cl(OH) $pK_a = 7,2$

ClO(OH) 2

ClO₂(OH) -1

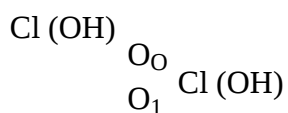
ClO₃(OH) -10,

on a l'ordre suivant : HOCl < HOClO < HOClO₂ < HOClO₃ < HOClO₄

L'acidité est mesurée par la proportion d'ionisation : plus l'équilibre est déplacé vers la production des ions hydronium H_3O^+ , plus l'acide est fort. Dans un oxacide, l'acidité repose sur deux facteurs notamment, la liaison O-H et l'effet de son environnement sur celle-ci. A cause de la différence d'électronégativité entre O et H, la liaison O-H est polarisée mais cette polarité dépend des autres atomes présents dans la molécule. La présence d'autres atomes ou

groupes atomes électronégatifs va accentuer la polarité de la liaison O-H et la charge partielle positive (δ^+) portée par l'hydrogène sera plus grande. La séparation de H de la molécule sous forme de H^+ sera plus facile. L'effet attracteur d'électrons par des atomes électronégatifs appartenant à la molécule s'appelle effet inductif. Il peut expliquer beaucoup de propriétés de telles molécules.

On peut également écrire également ces oxacides de la manière suivante :

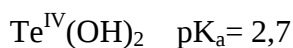


O^{2-} porte une charge négative, alors que $Cl^{\delta+X}$ et H^+ porte une charge positive. Pour le système C - l - O - H, si $Cl^{\delta+}$ attire les électrons de l'oxygène plus que H^+ , la liaison Cl-O est plus forte que la liaison O-H. Le proton H^+ peut donc se libérer plus facilement et l'acide est alors plus fort.

Ainsi, plus x est grand, plus la liaison O-H est faible, et l'acide est fort, or x varie comme n ; donc l'acide est d'autant plus fort que n est grand.

Cette règle n'est pas valable lorsqu'il y a un grand changement de structure entre les atomes.

Exemple: $Te^{VI}(OH)_6 pK_a = 8,8$



Dans le cas des acides nitreux et nitrique, on compare la capacité des groupements $-NO$ dans $HONO$ et $-NO_2$ dans $HONO_2$ d'attirer les électrons et d'augmenter la polarité de la liaison O-H. L'effet inductif de $-NO_2$ est plus fort que celui de $-NO$. Donc HNO_3 est plus fort que HNO_2 . En outre, plus il y a d'atomes d'oxygène dans un oxacide, plus l'anion formé lors de l'expulsion de H^+ est stable car la charge négative de l'anion est répartie sur plusieurs atomes. Pour les acides carboxyliques $RCOOH$ dans lesquels R représente un groupement alkyle (issu d'un alcane), l'acidité diffère peu d'un acide à un autre mais change d'une manière significative lorsque des substituants électronégatifs prennent la place de l'hydrogène du groupement alkyle. Voir le tableau suivant :

Tableau 3.8. pKa des acides carboxyliques substitués

Acides		pKa
CH ₃ COOH	Ac. carboxylique	4,74
ClCH ₂ COOH	Ac. chloroacétique	2,85
Cl ₂ CHCOOH	Ac. dichloroacétique	1,49
Cl ₃ COOH	Ac. trichloroacétique	0,7

↓
Acidité croissante

- *Nomenclature des hydracides et des anions dérivés :*

Pour les hydracides : au radical du nom on ajoute le suffixe "hydrique".

C'est l'exemple de l'acide "chlorhydrique", de l'acide "bromhydrique", de l'acide "cyanhydrique"

Pour les anions dérivés : au radical du nom on ajoute le suffixe "ure".

C'est l'exemple de l'anion "chlorure", de l'anion "bromure", de l'anion "cyanure"....

- *Nomenclature des oxacides et de leurs anions dérivés :*

Pour les oxacides il y a deux terminaisons : en "eux" ou en "ique".

Pour un élément donné la terminaison "eux" contiendra moins d'atomes de l'élément oxygène que la terminaison "ique".

En général on a, dans l'ordre croissant du nombre d'atomes d'oxygène, la séquence suivante, pour un élément donné, quand ces acides existent réellement, ce qui n'est pas toujours le cas.

Le cas le plus simple est celui des acides dérivant de l'élément chlore.

On a la séquence suivante :

Acide hypochloreux, HClO. Préfixe "hypo", qui veut dire "en dessous"; radical "chlor"; suffixe "eux"; 1 seul atome d'oxygène, 1 atome de chlore.

Acide chloreux, HClO₂. Préfixe absent ; radical "chlor"; suffixe "eux"; 2 atomes d'oxygène, 1 atome de chlore.

Acide chlorique, HClO₃. Préfixe absent ; radical "chlor"; suffixe "ique"; 3 atomes d'oxygène, 1 atome de chlore.

Acide perchlorique, HClO₄. Préfixe "per", qui veut dire "au maximum"; radical "chlor"; suffixe "ique"; 4 atomes d'oxygène, 1 atome de chlore.

Pour les anions dérivant des oxacides précédents on a deux terminaisons qui sont "ite" et "ate".

Pour les oxacides se terminant par "eux" la terminaison de l'anion, ou des anions correspondant(s) sera "ite".

Pour les oxacides se terminant par "ate" la terminaison de l'anion, ou des anions, correspondant(s) sera "ate".

Bien entendu, conformément à ce qui a été signalé au sujet des oxacides en "eux" et des oxacides en "ate", pour un élément donné, on aura les anions en "ite" qui contiendront moins d'atomes de l'élément oxygène que les anions en "ate".

Prenons le cas des deux oxacides dérivant de l'élément azote, les acides "nitreux" HNO_2 et "nitrique", HNO_3 .

Les anions dérivés seront alors, respectivement :

Anion "nitrite", NO_2^- , pour l'acide "nitreux", HNO_2 .

Anion "nitrate", NO_3^- , pour l'acide "nitrique", HNO_3 .

Reprenons la série des oxacides dérivant de l'élément chlore, on aura alors la correspondance suivante :

Acide hypochloreux HClO donne anion "hypochlorite", ClO^- .

Acide chloreux HClO_2 donne anion "chlorite", ClO_2^- .

Acide chlorique HClO_3 donne anion "chlorate", ClO_3^- .

Acide perchlorique HClO_4 donne anion "perchlorate", ClO_4^- .

Chapitre IV- Solubilité et produit de solubilité

1. Les phénomènes de dissociation et de précipitation

1.1. Définition d'une solution

La notion de solution a déjà été vue précédemment.

Rappelons cependant qu'une solution est un mélange homogène de corps purs ne réagissant pas entre eux. Signalons également qu'une solution étant constituée d'un solvant et d'un ou plusieurs solutés, il peut y avoir des interactions de type électrostatique entre les particules de solvant et de soluté. Le soluté est le corps (solide, liquide ou gazeux) que l'on **dissout** dans le solvant.

Exemple :

* Soluté= NaCl (solide) $\Longrightarrow$ Solution de chlorure de sodium dans l'eau

Solvant = H_2O (liquide)

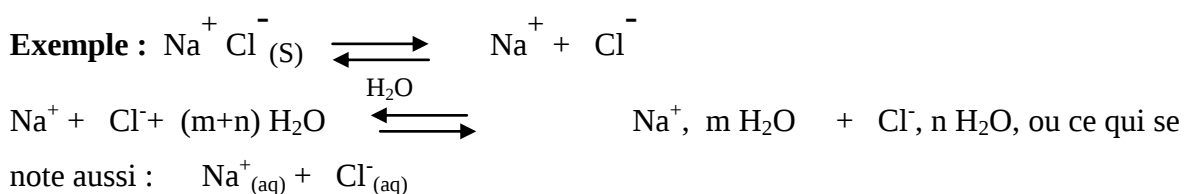
* Soluté = CCl_4 (liquide) $\Longrightarrow$ Solution de tétrachlorure de carbone dans le benzène
Solvant = C_6H_6 (liquide)

1.2. Dissolution d'un soluté dans un solvant approprié

La notion de dissolution a déjà été étudiée dans le cas général des électrolytes.

Cette section s'intéresse aux sels cristallisés comme solutés et aux liquides comme solvants. Les solutions aqueuses seront les plus courantes.

Rappelons que la dissociation d'un sel dans un solvant approprié correspond à deux phénomènes successifs : -a) La destruction de l'édifice cristallin du sel -b) interactions électrostatiques entre particules du soluté et le solvant entraînant une solvation des particules du soluté.



1.3. Saturation et sursaturation

Lorsque l'on dissout un sel dans un solvant, le phénomène de dissolution a lieu progressivement en commençant par les formes externes du soluté. Théoriquement, on devrait pouvoir atteindre une dissolution totale de la solution.

En fait, parallèlement au phénomène de dissolution, il se produit un phénomène de recombinaison des ions de la solution.

Un état d'équilibre est atteint lorsque la quantité de soluté qui se dissout dans la solution est égale à la quantité de soluté qui s'y cristallise. La solution est alors dite "saturée".

Exemple : Une solution de chlorure de sodium dans l'eau est saturée lorsqu'elle contient 360 g L^{-1} de NaCl.

Dans certaines conditions, on peut obtenir des solutions (composées d'une seule phase) dans lesquelles la quantité de soluté dissous est supérieure à celle correspondant à la solution saturée. De telles solutions sont dites "sursaturées" et sont toujours instables.

1.4. Précipitation d'un sel à partir d'une solution

Exemple : Soit une solution aqueuse contenant des ions Cl^- et H^+ . Si on lui ajoute une solution contenant des ions Ag^+ , il se forme un précipité blanc d'AgCl. La précipitation est le phénomène inverse de la dissolution. Elle a lieu dans deux cas :

- Lorsque l'on dissout un sel dans un solvant, il n'y a qu'une seule phase présente tant que la solution n'est pas saturée (phase liquide).

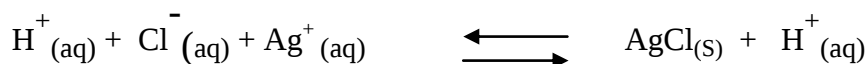
- Dès que la quantité de soluté dépasse celle qui correspond à la solution saturée, deux phases apparaissent alors :

- Un liquide = solution (soluté dissous dans le solvant)
- Un solide = soluté non dissous

On dit que le sel a recristallisé ou précipité.

Exemple : Si l'on introduit une quantité de Na Cl supérieure à 360 g L^{-1} , deux phases apparaissent.

Lorsque, à une solution aqueuse contenant certains ions, on ajoute un ion pouvant former un sel peu soluble avec l'un des ions précédents, on peut faire précipiter le sel peu soluble pour une certaine valeur des concentrations ioniques.



2. Solubilité(S)

2.1. Définition

Ce qui précède montre que le pouvoir de dissolution de solutés par des solvants appropriés n'est pas illimité. Il arrive un moment où la solution est saturée.

On appelle solubilité (S) d'un sel, la quantité maximale de sel qui peut être dissoute dans un litre de solution.

La solubilité s'exprime en mol L^{-1} ou en g L^{-1} de solution.

Exemple : $\text{AgCl}_{(\text{s})} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 1,72 \text{ g L}^{-1}$ dans l'eau et à la température ambiante.

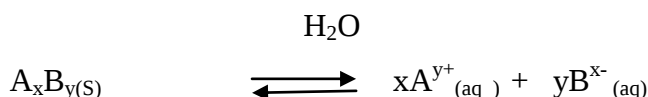
Remarques

- La notion de solubilité ne s'applique en général qu'aux sels peu solubles.
- Les sels sont dits très solubles lorsque la solubilité est de l'ordre de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Ils sont dits peu solubles lorsque la solubilité est de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
- La solubilité d'un sel dans un solvant dépend de plusieurs paramètres qu'il y a lieu de préciser lorsqu'on donne la valeur de la solubilité d'un sel.
- La majorité des solides sont plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide.
- Les gaz sont plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude.
- Une grande pression augmente la solubilité des gaz dans les liquides.
- La pression n'affecte pas la solubilité des liquides ou les solides car ils sont incompressibles.
- Plus un solide est gros, plus il va prendre du temps à se dissoudre dans un liquide.
- La solubilité dépend pour une température donnée de la structure du composé et de la nature du solvant.

2.2. Equilibre de solubilité et la loi d'action de masse

Lorsque l'on dissout à une température donnée un sel dans un solvant, nous avons vu que la solution saturée est atteinte lorsqu'il ya équilibre entre les ions dissous et ceux qui se recombinent.

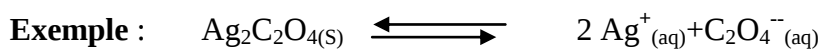
Pour un sel de formule A_xB_y , l'équilibre de solubilité (ou équilibre de dissolution) s'écrit, si le solvant est l'eau :



où $A^{y+}_{(aq)}$ et $B^{x-}_{(aq)}$ sont les ions hydratés.

On peut alors appliquer la loi d'action de masse à cet équilibre :

$$K = \frac{[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y}{[A_xB_y(s)]}$$



$$K = \frac{[Ag^+]^2 [C_2O_4^{2-}]}{[Ag_2C_2O_4(s)]}$$

4. Produit de solubilité K_s

3.1. Définition

Le sel A_xB_y étant un sel peu soluble, on peut considérer que le terme $[A_xB_y]_{(s)}$ est à peu près constant. L'expression de la constante de l'équilibre de soluté peut donc également s'écrire :

$$K [A_xB_y(s)] = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = K_s. K_s \text{ est appelé "produit de solubilité" du sel } A_xB_y.$$

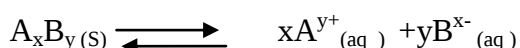
Exemple : soit le sel $Ag_2C_2O_4$ (oxalate d'argent), son équilibre de solubilité s'écrit :

$$K_s(Ag_2C_2O_4) = [Ag^+]^2 [C_2O_4^{2-}] = 10^{-11}$$

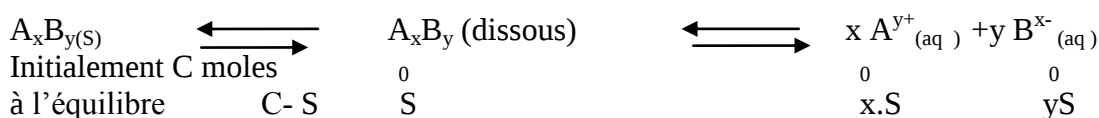
3.2. Relation entre solubilité et produit de solubilité

Le produit de solubilité K_s permet de calculer la solubilité S . Celle-ci est égale à la molarité de la partie dissoute du corps pur.

Pour un sel A_xB_y , l'équilibre de dissolution dans l'eau s'écrit :



La solubilité de ce sel est : $S = [A_xB_y]_{(dissous)}$, on peut écrire:



Les concentrations ioniques $[A^{y+}]$ et $[B^{x-}]$ peuvent alors s'exprimer en fonction de la solubilité S du sel par :

$$[A^{y+}] = xS \text{ et } [B^{x-}] = yS$$

L'expression du produit de solubilité est par ailleurs :

$$K_s = [A^{y+}] [B^{x-}]$$

et peut donc s'écrire aussi :

$$K_s = (xS)^x (yS)^y = x^x y^y S^{(x+y)}$$

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

Exemple : Pour l'oxalate d'argent $Ag_2C_2O_4 (s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + C_2O_4^{2-} (aq)$

$$K_s = 10^{-11}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{10^{-11}}{2^2 \cdot 1^1}} = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Remarque

C'est K_s qui est caractéristique d'un composé et non S . En effet, contrairement à S , K_s ne dépend que de la température.

Tableau 4.1. Produit de solubilité de quelques composés peu solubles

Sel	Expression de K_s	Valeur de K_s	pK_s
AgCl	$K_s = [Ag^+].[Cl^-]$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,77
AgBr	$K_s = [Ag^+].[Br^-]$	$5 \cdot 10^{-13}$	14,3
AgI	$K_s = [Ag^+].[I^-]$	$4,5 \cdot 10^{-17}$	16,34
AgSCN	$K_s = [Ag^+].[SCN^-]$	10^{-12}	12
Ag_2CrO_4	$K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,88
AgOH	$K_s = [Ag^+].[OH^-]$	$10^{-8,7}$	7,39
$Mg(OH)_2$	$K_s = [Mg^{2+}].[OH^-]^2$	$5 \cdot 10^{-12}$	11,3
$BaSO_4$	$K_s = [Ba^{2+}].[SO_4^{2-}]$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,95
$Pb_3(PO_4)_2$	$K_s = [Pb^{2+}]^3 . [PO_4^{3-}]$	$.9 \cdot 10^{-43}$	42,1

3.3. Condition de précipitation

Pour un sel A_xB_y , l'équilibre de précipitation est :



Si la solution n'est pas saturée, le sel ne précipite pas. Le produit de solubilité n'est pas atteint, et le produit ionique est alors inférieur au produit de solubilité :

$$[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y < K_s$$

Exemple : Soit une solution d'oxalate d'argent $10^{-5}M$.

$$[Ag^+]^2 [C_2O_4^{2-}] = (2 \times 10^{-5})^2 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-15}$$

Or $K_S(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)=10^{-11}$

Le sel ne précipite pas car le produit ionique est inférieur au produit de solubilité.

Si la solution est saturée :

$$[\text{A}^{y+}]^x[\text{B}^{x-}]^y = K_S$$

Exemple : Si la solution d'oxalate d'argent est $1,36 \cdot 10^{-4} \text{M}$, le produit ionique est :

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = (2 \times 1,36 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 10^{-5} = 1,36 \cdot 10^{-4} = 10^{-11} = K_S$$

Le produit ionique est égal au produit de solubilité ; la solution est saturée. La précipitation a lieu dès que la quantité de soluté est supérieure à celle correspondant à la solution saturée. Le produit de solubilité est alors dépassé. On a donc :

$$[\text{A}^{y+}]^x[\text{B}^{x-}]^y > K_S$$

Exemple : Si l'on dissout $2 \cdot 10^{-4} \text{molL}^{-1}$ d'oxalate d'argent, le produit ionique est :

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = (4 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 10^{-4} = 16 \cdot 10^{-12}$$

Le produit de solubilité est donc dépassé et le sel précipite.

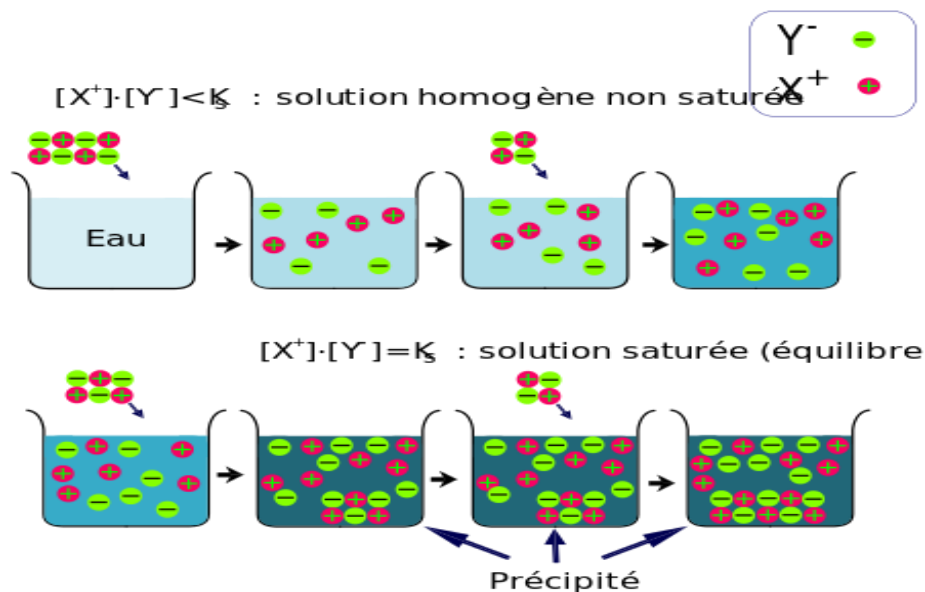


Figure 4.1. Solution non saturée et saturée avec précipitation

3.4.Paramètres influençant la solubilité

3.4.1. Influence de la nature du solvant et du soluté

L'étude faite au chapitre précédent a permis de conclure que, généralement :

- Un soluté ionique ou polaire se dissout bien dans un solvant polaire (ayant donc une constante diélectrique ϵ_r élevée).
- Un soluté non polaire se dissout bien dans un solvant non polaire (donc de faible constante diélectrique ϵ_r).

L'eau est le solvant le plus utilisé, car il possède un constant diélectrique élevé ($\epsilon_r = 81$).

3.4.2. Influence de la température

Dans la majorité des cas, la solubilité d'un sel croît avec la température.

Cette variation de la solubilité en fonction de la température est souvent représentée par une courbe de solubilité pour un solvant et un soluté donnés.

Exemple : Variation de la solubilité en fonction de la température

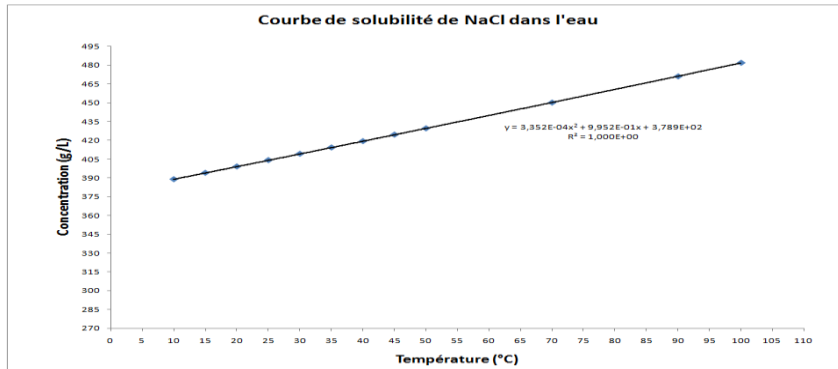


Figure 4.2. Solubilité de NaCl dans l'eau

En pratique, l'influence de la température sur la solubilité dépend du signe de l'énergie de dissolution du sel. Si $\Delta H_{\text{dissolution}} > 0$, la dissolution est favorisée par une élévation de température (Loi de Van'tHoff).

3.4.3. Influence d'un ion commun

Si l'on dissout un sel A_xB_y dans un solvant contenant déjà un ion commun B^{x-} provenant d'un autre sel C_xB_z soluble, le produit de solubilité du sel A_xB_y , qui est une constante, s'écrit toujours :

$$K_S = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

Mais dans ce cas, $[B^{x-}] > y.S$, S est la solubilité de A_xB_y avant l'introduction de l'ion commun.

En effet, les ions B^{x-} proviennent d'une part du soluté A_xB_y , d'autre part de l'autre sel soluble, C_xB_z .

La solubilité de A_xB_y est alors modifiée. On l'appellera S' . Si les ions B^{x-} provenant de C_xB_z sont à la concentration C, on peut écrire :

$$[A^{y+}] = [A^{y+}]_{A_xB_y} = xS'$$

$$\text{et } [B^{x-}] = [B^{x-}]_{A_xB_y} + [B^{x-}]_{C_xB_z} = yS' + C$$

Où la notation $[A^{y+}]_{A_xB_y}$ signifie : concentration en : A^{y+} provenant de A_xB_y

Le produit de solubilité a donc pour expression :

$$K_S = (X.S')^X (y.S' + C)^y$$

A_xB_y étant un sel peu soluble, on peut négliger la quantité yS' devant C , puisque C_xB_z est un sel soluble.

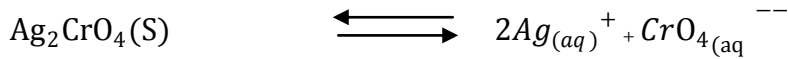
d'où : $K_S = (X.S')^X C^y$

Soit : $K_S = X.^X . S'^X + C^y$

Et
$$S' = \sqrt[X]{\frac{K_S}{X.^X . y.^y}}$$

Exemple : La solubilité du chromate d'argent dans l'eau est $\varepsilon = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Calculons la nouvelle solubilité en présence de chromate de sodium :



$$K_S = [Ag^+]^2 [CrO_4^{--}]$$

$$[Ag^+] = 2s = 2 [CrO_4^{--}]$$

$$K_S = 4s^2 \cdot s = 4s^3$$

$$K_S(Ag_2CrO_4) = 4 \cdot 10^{-12}$$

Lorsqu'on ajoute du chromate de sodium, la concentration en ions CrO_4^{--} augmente, alors que celle en Ag^+ diminue puisque :

$$K_S = [Ag^+]^2 [CrO_4^{--}] = \text{constante.}$$

$$\begin{aligned} [CrO_4^{--}]_{\text{tot}} &= [CrO_4^{--}]_{Ag_2CrO_4} + [CrO_4^{--}]_{Na_2CrO_4} \\ &= 10^{-4} + 10^{-2} \approx 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

d'où : $K_S = 4S'^2 \times 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-12}$

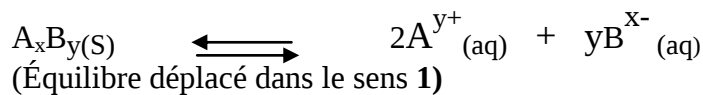
soit : $S'^2 = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-2}} = 10^{-10}$

et $S' = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ au lieu de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Remarque

Qualitativement, on peut prévoir que la présence d'ions communs a pour conséquence de diminuer la solubilité du sel peu soluble.

En effet, l'introduction d'ions communs provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens qui tend à faire disparaître les ions communs, favorisant ainsi la précipitation (Loi de Le Chatelier).



On dit qu'il ya "recul de solubilité" par l'effet d'ions communs.

3.4.4. Influence du pH

La solubilité d'un sel varie aussi avec le pH du milieu, et des diagrammes donnant la variation de la solubilité en fonction du pH peuvent être construits.

A titre d'exemple, le cas des sulfures métalliques divalents sera étudié.

Un sulfure MS se solubilise selon l'équilibre :

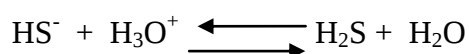
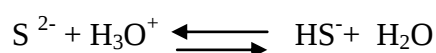


Lorsque la solution est saturée, les concentrations en M^{2+} S^{2-} sont telles que :

$$[M^{2+}] [S^{2-}] = K_S$$

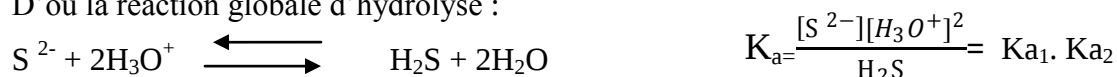
Les sulfures MS sont des sels du diacide faible H_2S . Les ions S^{2-} s'hydrolysent alors suivant

les équilibres :



$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]} = 10^{-15}$
$K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} = 10^{-7}$

D'où la réaction globale d'hydrolyse :



Ainsi, la concentration en ions S^{2-} peut être déterminée à partir des deux équilibres précédents :

$$[S^{2-}] = K_{a1} K_{a2} \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

Par ailleurs, une solution saturée en H_2S correspond à une concentration 0,1M en H_2S , d'où

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-22} \cdot 10^{-1}}{[H_3O^+]^2}$$

L'expression du produit de solubilité devient donc :

$$K_S = \frac{S}{[H_3O^+]^2} \cdot 10^{-23}$$

$$\text{Soit : } S = \frac{K_S \cdot [H_3O^+]^2}{10^{-23}}$$

Et :
$$\log S = \log \frac{K_S}{10^{-22}} + 2 \log [H_3O^+]$$

Ainsi :

$$\log S = \log \frac{K_S}{10^{-22}} - 2 \text{ pH où } -\log K_S = pK_S$$

Et la solubilité varie bien avec le pH : elle diminue quand le pH augmente.

Exemple : Pour le sulfure de nickel :

$$K_S (\text{NiS}) = 3.10^{-19}$$

Si l'on place dans une solution 0,1 M de H_2S à pH 2,5, on aura :

$$\log S = \log \frac{3.10^{-19}}{10^{-22}} - 2 \cdot 2,5 = \log 3.10^{-3} - 5 = 3 + 0,47 - 5 = 1,53$$

$$\text{d'où } S = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Remarques

Une solution de H_2S est saturée à la température ordinaire lorsque $[H_2S] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Une précipitation est considérée comme totale lorsqu'il ne reste plus que 10^{-5} mole d'ions M^{2+} en solution.

Il est possible, même pour des composés autres que les sulfures (hydroxydes par exemple), de calculer le pH de début de précipitation du composé.

En se plaçant, à un pH déterminé il est possible de précipiter sélectivement les sulfures (cf. travaux pratiques).

3.4.5. Influence de la complexation

Lorsque l'on dissout un sel dans l'eau, il peut se former des molécules ou des ions complexes, soit par réaction d'hydrolyse, soit par addition d'un réactif qui est un agent complexant.

Cette complexation agit sur la solubilité du sel.

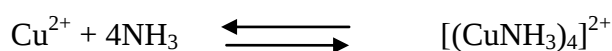
4. Notion sur les complexes

4.1. Définition

Un complexe (molécule ou ion) est constitué de groupements d'atomes formant un édifice stable.

En solution aqueuse, les cations métalliques peuvent s'entourer d'ions ou de molécules neutres pour donner une molécule ou un ion complexe.

Exemple : En solution aqueuse, les ions Cu^{2+} donnent avec NH_3 un complexe de formule $[(\text{Cu NH}_3)_4]^{2+}$



Les liaisons qui s'établissent pour former le complexe sont de type covalent datif.

Elles lient le cation métallique (appelé centre coordinateur accepteur de doublets d'électrons, à des molécules ou ions ayant des doublets disponibles et appelés coordinats ou ligands) tels que $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{ClOH}^- \dots$

Le nombre de paires d'électrons échangées s'appelle " nombre de coordination " ou " indice de coordination ". La caractéristique essentielle d'un complexe est sa dissociation :

Exemple : pour le complexe précédent



On définit la constante de dissociation, ou d'instabilisation, du complexe par :

$$K_i = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

Et la constante de formation du complexe par :

$$K_c = \frac{1}{K_i} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

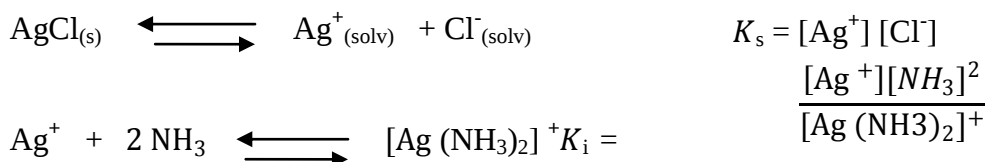
K_i ou K_c sont caractéristiques du complexe.

On utilise également la grandeur : $\text{p}K_i = -\text{Log } K_i$

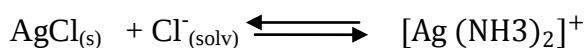
4.2. Complexation et solubilité

Prenons, à titre d'exemple, le cas du chlorure d'argent (AgCl) en milieu ammoniacal.

Les deux équilibres suivants ont lieu en solution :



D'où la réaction globale :



Ainsi, il est possible de dissoudre un précipité par d'ions complexe. On peut écrire :

$$\begin{aligned} \text{AgCl}_{(s)} &= [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \\ &= [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} \right) \end{aligned}$$

D'après les relations donnant K_s et K_i , on peut écrire :

$$S(\text{AgCl}) = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i} \right) \frac{K_s}{S} = \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i} \right)$$

$$\text{Soit : } K_s = S^2(\text{AgCl}) = K_s \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i}\right)$$

$$\text{et : } S = \sqrt{K_s} \sqrt{1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i}}$$

Cette expression peut être généralisée à n'importe que halogénure d'argent en présence d'un complexant X :

$$S = \sqrt{K_s} \sqrt{1 + \frac{[X]^2}{K_i}}$$

Cette relation montre que la solubilité d'un sel augmente avec la complexation. On peut donc dissoudre un précipité par formation d'un complexe.

Exemple : pour le chlorure d'argent : $K_s = 10^{-10}$ et $s = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

En milieu ammoniacal, il se forme le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ dont $K_s = 10^{-7,2}$

Si, la concentration de l'ammoniac introduit est $2,72 \text{ mol L}^{-1}$, la nouvelle solubilité S' de AgCl

$$\text{sera : } S'(\text{AgCl}) = \sqrt{10^{-10}} \cdot \sqrt{\frac{2,72^2}{10^{7,2}}} \approx 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ au lieu de } 10^{-5} \text{ mole L}^{-1}$$

Donc, AgCl se dissout presque totalement par complexation.

5. Aspect thermodynamique de la solubilité

5.1. Energie réticulaire et énergie de solvation

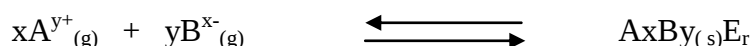
Il a été vu précédemment que le phénomène de dissolution d'un sel correspondait à la destruction de son édifice cristallin, suivie d'une solvation des ions libérés.

Ces deux phénomènes mettent en jeu des variations d'énergie appelées respectivement :

- Energie réticulaire
- Energie de solvation

5.2. Energie réticulaire (E_r) ou énergie (énergie d'un cristal ionique)

C'est l'énergie nécessaire pour former une "mole" d'un cristal à partir de ses ions gazeux.

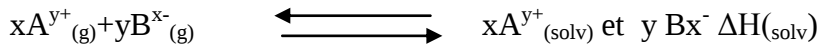


La solubilité de l'édifice cristallin est donc directement liée à la valeur de l'énergie réticulaire. Ainsi, certains sels seront plus ou moins solubles selon la stabilité de leur édifice cristallin.

5.3. Energie de solvation $\Delta H_{(solv)}$

C'est l'énergie mise en jeu au cours de la transformation suivante, dans le cas des ions

$x A^{y+}_{(solv)}$ et $y B^{x-}_{(solv)}$:



Remarque

Dans le cas où le solvant est l'eau, on parle d'énergie d'hydratation.

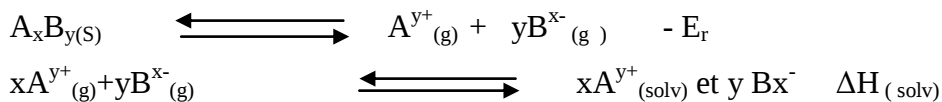
5.4. Energie de dissolution $\Delta H_{(dissol)}$

La dissolution d'un sel $A_x B_y$ correspond à l'équilibre :



Solvant

qui est la somme des deux équilibres suivants :



L'énergie de dissolution :

$$\Delta H_{(dissol)} = - E_r + x \Delta H_{(solv)}(A^{y+}) + y \Delta H_{(solv)}(B^{x-})$$

$$- E_r + \Delta H_{(solv)}(A_x B_y)$$

Remarques

La dissolution est un phénomène qui peut être exothermique ou endothermique. En général,

$\Delta H_{(dissol)} < 0$.

Plus $\Delta H_{(dissol)}$ est petite en valeur algébrique, plus le sel est soluble.

La solvation est toujours exothermique : $\Delta H_{(dissol)} < 0$.

La destruction de l'édifice cristallin est un phénomène endothermique :

$- E_r > 0$ et donc $E_r < 0$.

On peut donc envisager deux cas :

- $\Delta H_{(dissol)} < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{(solv)} < E_r \text{ et } |\Delta H_{(solv)}| > |E_r|$
- $\Delta H_{(dissol)} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{(solv)} = E_r \text{ il y a équilibre}$
- $\Delta H_{(dissol)} > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{(solv)} > E_r \text{ et } |\Delta H_{(solv)}| < |E_r|$

6. Applications de la solubilité et de la précipitation

6.1. Analyse qualitative des ions

Un ion peut être recherché et identifié par formation d'un précipité.

Exemple : les ions Cd^{++} peuvent être précipités sous forme de sulfure et le précipité CdS est jaune. Les conditions de précipitation sont choisies de façon à ce que la caractérisation soit spécifique. Une séparation des ions peut être faite en opérant une précipitation sélective en fonction de solubilités de sels.

6.2. Analyse quantitative

Le dosage gravimétrique d'un échantillon peut être réalisé à partir d'un précipité dans lequel il est engagé. Le précipité est séparé de la solution par filtration. Il est ensuite séché puis calciné et pesé.

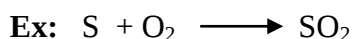
Chapitre V- Oxydoréduction

1. Définition

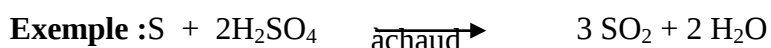
1.1. Historique

Initialement, une oxydation correspondait à une fixation d'oxygène :

*Soit par action du gaz oxygène :



*Soit par action d'un corps capable de fournir de l'oxygène et appelé oxydant :



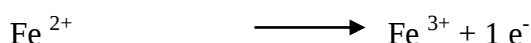
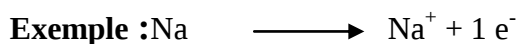
Une réduction correspondait à un enlèvement d'oxygène au moyen d'un corps capable d'enlever de l'oxygène et appelé réducteur :



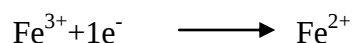
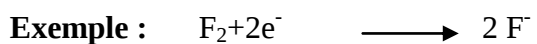
1.2. Extension de la notion d'oxydation et de réduction

A l'heure actuelle, la notation d'oxydation et de réduction est plus vaste :

Une oxydation correspond à une *perte d'électrons*.

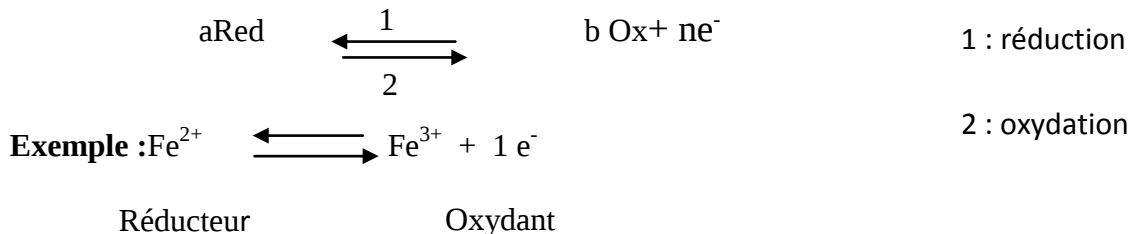


Une réduction correspond à un *gain d'électrons*.



1.3. Couple d'oxydant – réducteur (ou couple rédox)

L'oxydation et la réduction sont deux phénomènes qui se produisent simultanément au cours d'une même réaction. Ils mettent en jeu une forme réduite et une forme oxydée d'un corps.



On parle alors de couple rédox et de demi-équation rédox



- Forme oxydée et forme réduite

Plutôt que de réducteur et oxydant, on parle généralement de forme réduite et de forme oxydée : $a(\text{forme réduite}) \xrightleftharpoons{\quad} b(\text{forme Oxydée}) + n\text{e}^-$

En effet, selon la réaction dans laquelle il intervient, un composé peut être réducteur ou oxydant.

Par exemple, H_2O_2 . La forme réduite fournit des électrons alors que la forme oxydée capte des électrons.

1.4. Réaction d'oxydoréduction (couple rédox)

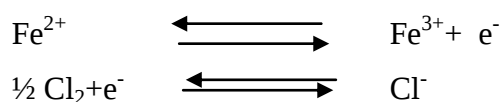
Une réaction d'oxydoréduction résulte du couplage des deux demi – réactions (ou demi – équations) rédox.

Toute réaction chimique qui fait apparaître un transfert d'électrons est une réaction d'oxydoréduction.

En effet, la forme réduite Red_1 d'un couple Ox_1/Red_1 ne peut libérer des électrons que si elle se trouve en présence de la forme oxydée Ox_2/Red_2 susceptible de capter ces électrons. Les électrons n'existeront pas à l'état libre, en solution aqueuse.



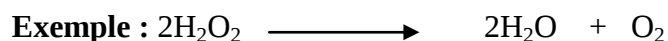
Cette réaction rédox résulte des demi- réactions :



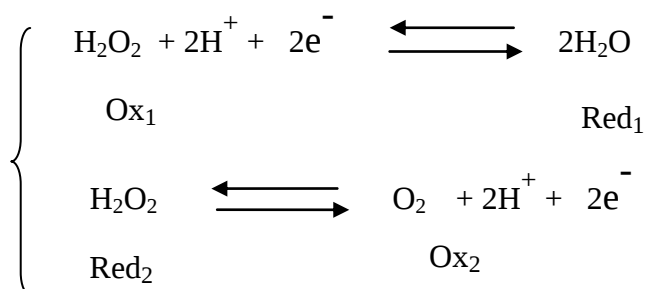
1.5. Cas particuliers de réactions rédox

• La dismutation

La dismutation est une réaction rédox au cours de laquelle un même composé est à la fois oxydant et réducteur. C'est le cas lorsqu'un élément présente plus de deux degrés d'oxydation.



Cette réaction est la somme de deux demi-réactions :



H_2O_2 joue donc le rôle d'oxydant et de réducteur.

• L'amphotérisation (ou rétro dismutation ou média mutation)

C'est la réaction inverse de la dismutation.

2. Degrés d'oxydation ou nombre d'oxydation (n.o.) d'un élément

2.1. Définition

Pour caractériser l'état d'oxydation d'un élément dans une combinaison, on définit un nombre appelé nombre d'oxydation (on parle aussi de degré d'oxydation).

Le nombre d'oxydation représente en fait la charge que prendrait l'élément si toutes les liaisons de la combinaison dans laquelle il est engagé étaient brisées.

Un même élément peut avoir des nombres d'oxydation différents selon la combinaison dans laquelle il intervient.

En tout état de cause, les nombres d'oxydation que peut avoir un élément sont toujours compatibles avec sa structure électronique et varient dans un domaine bien déterminé. Ce sont toujours des nombres entiers.

Si x est le nombre d'électrons de la couche externe, le nombre d'oxydation peut varier de $(x - 8)$ à x .

Certaines valeurs de cet intervalle peuvent ne pas correspondre à un nombre d'oxydation connu pour l'élément.

Exemple : * H ($Z = 1$) n.o. $\in [-1, +1]$

* N ($Z = 7$) n.o. $\in [-III, +V]$

En pratique, les nombres d'oxydation les plus courants de N sont les suivants : $\pm III, V, IV, II$

Remarques

Les chiffres arabes sont utilisés pour les charges des ions

Les chiffres romains sont utilisés pour les nombres d'oxydation.

Un certain nombre de règles permettent de déterminer les valeurs des nombres d'oxydation des éléments dans une combinaison donnée.

2.2. Détermination du nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un élément dans un corps simple est nul.

Exemple : Na, O₂, le n. o. = 0

Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est égal à +I, sauf dans les hydrures où il est égal à -I.

Exemple : LiH n.o.(H) = -I

Le nombre d'oxydation de l'oxygène est égal à -II sauf dans les peroxydes où il est égal à -I.

Exemple: H₂O₂ no(O) = -I
n.o. (H) = +I

Dans une molécule, la somme des nombres d'oxydation des différents éléments est nulle.

Exemple : NO₂ n.o. (O) = -II

n.o. (N) = +IV

Dans un composé ionique, le n.o. d'un ion simple est égal à sa charge électrique.

Exemple : NaCl n.o. (Na⁺) = +I

n.o. (Cl⁻) = -1

Dans un ion composé, la somme des n.o. des différents éléments est égale à la charge de l'ion.

Exemple : Cr₂O₇²⁻ -2 = 2 n.o.(Cr) + 7 n.o. (O) $\implies$ 2 n.o.(Cr) = +VI

2.3. Variation du nombre d'oxydation au cours d'une réaction rédox

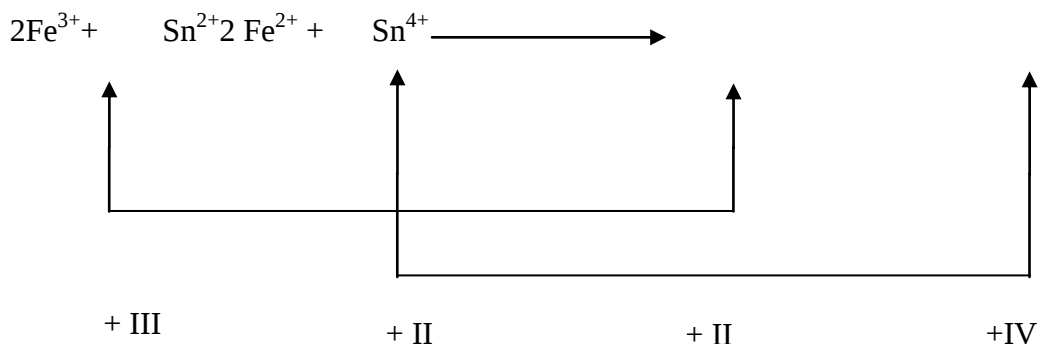
Au cours d'une réaction rédox :

- le n. o. de l'oxydant diminue.

- le n. o. du réducteur augmente.

L'augmentation du n. o. d'un des atomes du réducteur (pour un corps composé) est égale à la diminution du n. o. d'un des atomes de l'oxydant.

Exemple :



$$\Delta n.o. = 2 \cdot (-I) + II = II$$

Fe^{3+} a été réduit. Le n.o. de Fe^{3+} passe de III à II (il diminue), c'est l'oxydant.

Sn^{2+} a été oxydé. Le n.o. de Sn^{2+} passe de II à IV (il augmente), c'est le réducteur.

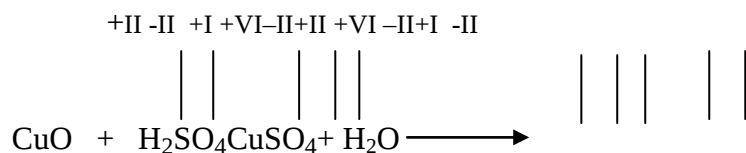
2.4. Intérêt du nombre d'oxydation

Il permet de reconnaître une réaction rédox (il y a réaction rédox quand il y a variation des nombres d'oxydation des éléments entrant en jeu) et de savoir quel est le réducteur et quel est l'oxydant. On Utilise le nombre d'oxydation pour équilibrer les réactions comme suit :

1. Attribuer les nombres d'oxydation à tous les éléments de la réaction
2. A partir des différences des n.o., identifiez les espèces oxydées et les espèces réduites.
3. Calculer le nombre d'électrons perdus dans l'oxydation et le nombre d'électrons gagnés à partir des changements de n.o.
4. Multiplier l'un ou les deux nombres par les facteurs appropriés pour faire en sorte que tous les électrons perdus soient égaux aux électrons gagnés et utiliser ces facteurs comme coefficients pour équilibrer la réaction.
5. Compléter l'équilibre en vérifiant, ajoutant les états de la matière.



Etape 1 : Attribution des nombres d'oxydation à tous les éléments



Etape 2 : Identification des espèces oxydées et les espèces réduites

Cu : n.o. n'a pas changé (+II à +II).

H : n.o. n'a pas changé (+I à +I)).

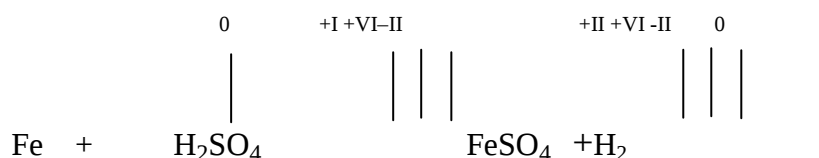
O : idem

S : idem

Donc ce n'est pas une réaction d'oxydoréduction.



Etape 1 : Attribution des nombres d'oxydation à tous les éléments



Etape 2 : Identification des espèces oxydées et les espèces réduites

Fe : n.o. a augmenté de 0 à +II (il a été oxydé). Fe = réducteur

H : n.o. a diminué de +I à 0 (il a été réduit). H^+ = oxydant

S : n.o. n'a pas changé (de +VI à +VI).

O : n.o. n'a pas changé (de -II à -II).

Etape 3 : Calcul du nombre d'électrons perdus et gagnés

Dans l'oxydation, le fer a perdu $2 e^-$.

Dans la réduction, l'hydrogène a gagné $1 e^-$.

Etape 4 : Multiplication par les facteurs pour que le nombre d'électrons perdus soit égal à celui des électrons gagnés et utilisation des facteurs comme coefficients

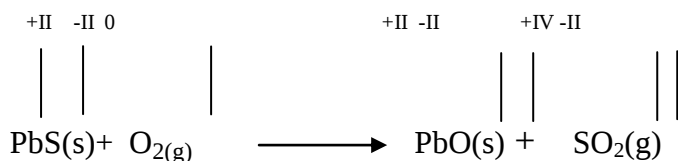
Fe a perdu $2 e^-$. H a gagné $1 e^-$. comme il y a 2 H, le nombre d'électrons perdu est égal au nombre d'électrons gagnés, la réaction est équilibrée.

La forme oxydée est H^+ : son n.o. diminue, il passe de I à 0. La forme réduite est Fe : n.o. augmente de 0 à II. Il y a oxydation du fer par H^+ .

Exemple : Utiliser le nombre d'oxydation pour équilibrer la réaction :



Etape 1 : Attribution des nombres d'oxydation à tous les éléments



Etape 2 : Identification des espèces oxydées et les espèces réduites

PbS(s) a été oxydé. n.o. de S : de -II à +IV

O₂ a été réduit n.o. de O : de 0 à -II

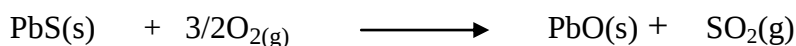
Etape 3 : Calcul du nombre d'électrons perdus et gagnés

Dans l'oxydation : S a perdu 6 e⁻.

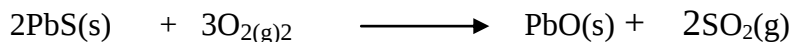
Dans la réduction : 2 e⁻ ont été gagnés par chaque O.

Etape 4 : Multiplication par les facteurs pour que le nombre d'électrons perdus soit égal à celui des électrons gagnés et utilisation des facteurs comme coefficients

S a perdu 6 e⁻, O a gagné 4 e⁻ (2 pour chaque O). Donc on va multiplier par 3/2 devant O₂.



Etape 5: Vérification de l'équilibre de la réaction par inspection



Remarque

Les propriétés chimiques d'un composé diffèrent selon le n.o. d'un de ses éléments.

2.5. Règles pour quelques atomes spécifiques ou groupes du tableau périodique

- Pour le groupe 1(A) (1) : n.o. = + I dans tous les composés.
- Pour le groupe 2(A) (2) : n.o. = + II dans tous les composés.
- Pour l'hydrogène : n.o. = + I lorsqu'il est combiné avec tous les non métaux.
n.o. = -I lorsqu'il est combiné avec tous les métaux et le bore.

- Pour le fluor n.o. = -I dans tous les composés.
- Pour l'oxygène n.o. = -I dans tous les peroxydes.
n.o. = -II dans tous les autres composés (excepté le fluor).
- Pour le groupe 7 (A) (17), n.o. = -I dans tous les métaux, les non métaux (excepté O), et d'autres halogènes plus bas dans le groupe.

2.6. Méthode des demi-réactions rédox

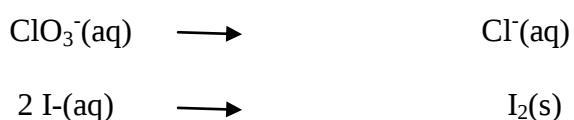
Il doit y avoir neutralité électrique du milieu.

1. Diviser la réaction en deux demi-réactions, chacune d'entre elles contient les formes oxydées et réduites de chaque espèce
2. Equilibrer les atomes et les charges dans chaque demi-réaction
3. Les atomes sont équilibrés dans l'ordre suivant : les atomes autres que O et H, ensuite O puis H
4. Les charges sont équilibrées en ajoutant des électrons
5. A gauche, dans des demi-réactions de réduction
6. A droite dans des demi-réactions d'oxydation
7. Si nécessaire, multiplier une ou les demi-réactions par un nombre entier pour que le nombre d'électrons gagnés soit égal au nombre d'électrons perdus
8. Additionner les demi-réactions équilibrées et inclure les états de la matière
9. Vérifier que tous les atomes sont et toutes les charges sont équilibrées

Exemple :



Etape 1 Diviser la réaction en demi-réactions



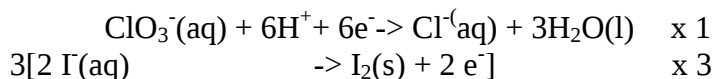
Etape 2 Equilibrer les atomes et les charges dans chaque demi-réaction

- Atomes autres que O et H
 $\text{ClO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq})$ Cl est équilibré.
 $2 \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$ est maintenant équilibré. (x2)
- Equilibrer les atomes O en ajoutant des molécules H_2O .

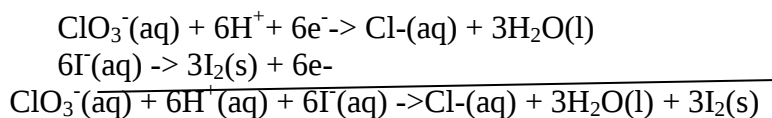


- $2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s})$ pas de changement
- Equilibrer les atomes H en ajoutant des ions H^+
- $\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ Ajouter 6H^+
- $2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s})$ Pas de changement
- Equilibrer les charges en ajoutant des e^-
- $\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ Ajouter 6e^-
- $2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^-$ Ajouter 2e^-

Etape 3 Multiplier chaque demi-réaction par un entier pour égaliser le nombre d'électrons



Etape 4 Additionner les deux demi-réactions



Etape 5 Vérifier l'équilibre des atomes et des charges

Réactifs (Cl, O, 6H, 6I, -1) → produits (Cl, O, 6H, 6I, -1)

ClO_3^- est l'oxydant ; I^- est le réducteur.

3. Normalité d'une solution oxydo- réductrice

3.1. Equivalent – gramme (éq.g)

Un équivalent – gramme d'un oxydant ou d'un réducteur est le rapport de sa masse molaire sur le nombre de moles d'électrons mis en jeu dans la réaction rédox dans laquelle il intervient.

3.2. Normalité

La normalité d'une solution est dans ce cas le nombre d'éq.g de soluté par litre de solution.

Exemple : $\text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

1eq.g de $\text{K}_2\text{CrO}_4 = \frac{1}{3}$ de mole de K_2CrO_4

Une solution de K_2CrO_4 contenant 1mol L^{-1} est donc 3 N. Une solution de K_2CrO_4

1N contient $= \frac{1}{3} \text{mol L}^{-1}$.

4. Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction est également appelé potentiel rédox ou « potentiel d'électrode ».

4.1. Formule de Nernst

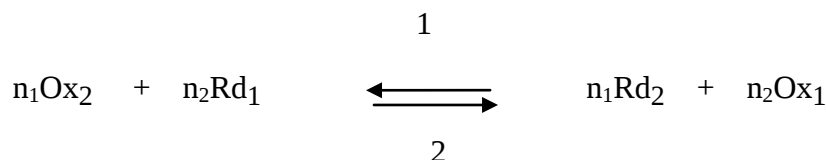
4.1.1. Notion d'électrode

Une réaction d'oxydoréduction est caractérisée par un transfert d'électrons.

Afin de pouvoir comparer le pouvoir oxydant (tendance à capter des électrons) des couples rédox, on définit une grandeur appelée " potentiel d'oxydoréduction " ou " potentiel rédox " ou " potentiel d'électrode ".

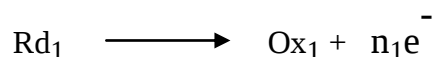
Cette dernière appellation fait apparaître la manière dont la grandeur en question est mesurée.

En effet la réaction rédox :

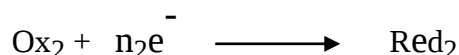


qui peut avoir lieu chimiquement, peut aussi être provoquée par la réalisation d'une pile pour la réaction spontanée sens (1) ou d'un électrolyseur pour la réaction inverse sens(2), de telle sorte que chacun des couples Ox_1/Rd_1 et Ox_2/Rd_2 intervient respectivement au niveau d'une lame métallique plongeant dans une solution appelée "électrode". Le transfert d'électrons a lieu par l'intermédiaire d'un fil conducteur. La migration des ions se fait par l'intermédiaire d'une " jonction saline" (KCl gélifié par exemple) qui empêche également la diffusion des deux solutions.

Ainsi, une électrode est le siège d'une oxydation :



Et l'autre électrode est le siège d'une réduction :



La force électromotrice d'une pile permet de mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes métalliques car on ne peut déterminer la valeur exacte du potentiel d'électrode.

Pour fixer le potentiel d'une électrode, on utilise une électrode de référence dont on fixe le potentiel par convention, par exemple, l'électrode standard (ou normale) à hydrogène E.S.H. (ou E.N.H.). Les autres potentiels d'électrodes sont mesurés par rapport à elle.

4.1.2. L'électrode standard à hydrogène

C'est une électrode en platine plongeant dans une solution d'acide dans laquelle l'activité en ions hydronium est égale à 1. Le dihydrogène gazeux barbote à la pression de 1 atmosphère dans la solution en contact avec l'électrode de platine.

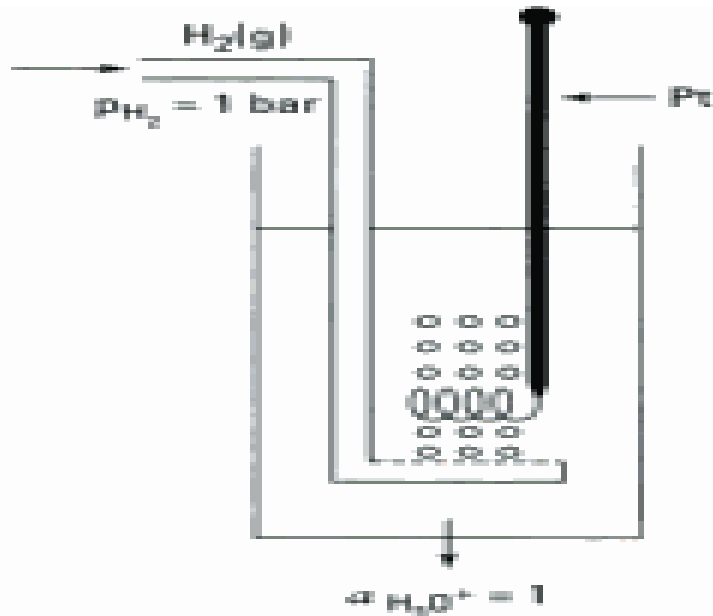


Figure 5.1. Electrode standard à hydrogène

La réaction électronique qui peut avoir lieu est : $2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Pour l'E.S.H. ($a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$; $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$) : $E_{\text{Pt}} = 0,0000 \text{ V}$ à 25°C

4.1.3. Potentiel standard

Le potentiel standard caractérise un couple oxydant-réducteur. Symbole : $E^0_{\text{Ox/Red}}$

Pour déterminer le potentiel standard d'un couple d'oxydant-réducteur, on réalise une pile constituée d'une E.S.H. et une autre électrode associant ce couple pour lequel toutes les activités sont égales à 1.

Exemple : Potentiel du couple oxydant-réducteur Cu^{2+}/Cu . On peut l'obtenir en faisant le montage suivant :

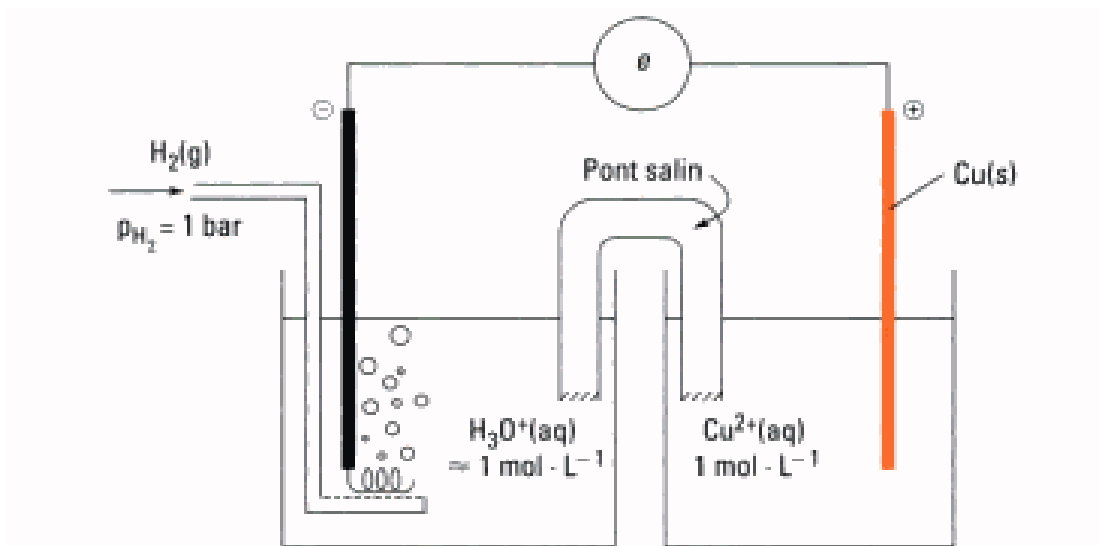


Figure 5.2. Montage pour la mesure des potentiels d'électrode

Chacune des électrodes prend un potentiel $E^\circ \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}$ pour l'électrode de cuivre et $E^\circ \text{ H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ pour l'E.S.H. La force électromotrice de cette pile ainsi constituée est :

f.e.m. = $E_{\text{Cu}} - E_{\text{E.S.H.}} = 0,337 \text{ V}$. Comme le potentiel de l'E.S.H. est pris égal à zéro, il vient :

$E^\circ \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,337 \text{ V}$. Le pont salin a pour rôle de relier les deux demi-piles en fermant le circuit, d'apporter les ions nécessaires et d'assurer l'électroneutralité des deux solutions par migration des ions d'une solution à l'autre. On peut ainsi mesurer le potentiel d'électrode de la manière en remplaçant l'électrode de cuivre par une autre (par exemple, Ag^+/Ag ; Al^{3+}/Al , etc.).

Chacune des électrodes précédentes possède un certain potentiel E dont l'expression est donnée par la formule de Nernst :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Pour une réaction $a \text{ Ox} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Red}$ (le potentiel ci-dessus est donc un potentiel de réduction) où :

E° = potentiel standard d'électrode

R = constante des gaz parfaits

T = température absolue

n = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

F = 1 Faraday = 96500 Cb

a_{Ox} = activité de l'oxydant (pour les solutions diluées, on remplace l'activité par la concentration.)

a_{Red} = activité du réducteur

Remarque

$$25\text{ }^{\circ}\text{C} \quad 2,3 \cdot \frac{RT}{F} \approx 0,059 \text{ ou } 2,3 = \ln 10$$

La formule de Nernst s'écrit alors :

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

4.1.4. Autres électrodes de référence

Pour des raisons pratiques, d'autres électrodes de référence peuvent être utilisées, par exemple, l'électrode au calomel pour laquelle du mercure (Hg) est recouvert de calomel (Hg_2Cl_2) et chlorure de potassium (KCl).

La réaction rédox a lieu au niveau de cette électrode est :



4.2. Série électrochimique

On appelle également échelle de potentiels standards ou "potentiels normaux d'oxydoréduction »

Le potentiel standard de l'électrode à hydrogène correspond au couple H^+/H_2 est donc égal à zéro par convention.

Selon le type de couple rédox que l'on oppose au couple $2\text{H}^+/\text{H}_2$, on obtient une série de potentiel standard d'oxydoréduction inférieure à zéro si le couple considéré est plus réducteur que le couple $2\text{H}^+/\text{H}_2$ (réduction non spontanée) et supérieurs à zéro si le couple considéré est moins réducteur que le couple $2\text{H}^+/\text{H}_2$ (réduction spontanée).

Tableau 5.1. Liste de quelques potentiels standards E°

Couples rédox, équation rédox et potentiels standards (E°) des couples oxydoréduction (par ordre alphabétique)

Couple rédox	Equation rédox	Potentiel standard (V)
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7996
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,692
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,087

$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,482
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,423
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,23
ClO^-/Cl^-	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,81
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,342
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
H^+/H_2	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,536
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1,542
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,18
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,1375
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,151
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76

4.3. Exploitation de la liste des potentiels standard (série électrochimique)

4.3.1. Prévision qualitative

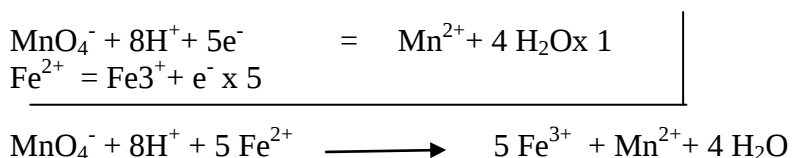
On peut prévoir approximativement de sens de la réaction entre deux couples oxydant-réducteur en comparant leurs potentiels standards E°_1 et E°_2 .

Si $E^\circ_1 > E^\circ_2$ alors l'oxydant Ox_1 du couple Ox_1/Red_1 est plus fort que l'oxydant Ox_2 du couple Ox_2/Red_2 et inversement le réducteur Red_2 est plus fort que Red_1 . On peut donc prévoir qu' Ox_1 va oxyder Red_2 .

Si $E^\circ_1 < E^\circ_2$ alors l'inverse se produirait.

Exemple : $E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ MnO_4^-/Mn^{2+} = 1,507 \text{ V}$

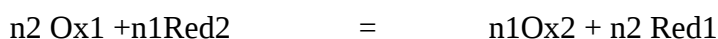
On peut donc dire que MnO_4^- est plus fort que Fe^{3+} et qu'il va oxyder Fe^{2+} :



Le résultat doit être toutefois vérifié par la comparaison des potentiels d'oxydoréduction des couples et non pas seulement leurs potentiels standards.

4.3.2. Analyse quantitative

On peut calculer la constante d'équilibre K_R de l'équation bilan :



mettant en jeu le transfert de n moles d'électrons, par la relation de Guldberg et Waage :

$$K_R = \frac{a_{Ox_2}^{n_1} a_{Red_2}^{n_2}}{a_{Ox_1}^{n_2} a_{Red_1}^{n_1}}. \text{ On peut montrer que } K_R = 10^{\frac{n}{0,059}(E^\circ_1 - E^\circ_2)}$$

La connaissance de K_R permet de déterminer si la réaction d'oxydoréduction est partielle ou totale ($K_R > 10^4$).

BIBLIOGRAPHIE

1. RamdanOuahes, Bernard Dévallez, (1988). « *Chimie générale* », 4 éd ; SNED, Alger
2. Jeannin, Y. (1968). « *Chimie Physique Générale* ». Masson&Cie Editeur
3. Arnaud, P. (1988). « *Cours de Chimie Physique* ». Dunod, Paris.
4. Pannetier, G. (1969), « *Chimie Physique Générale. Atomistique, Liaisons chimiques et Structures Moléculaires* ». Masson & Cie Editeur
5. Lalanne, J. R. (1992). « *Structure électronique et liaison chimique* ». Masson
6. Jacquier, R. (1969). « *Equilibres en solution* ». Dunod, Paris
7. Nikolaev, L. (1974). « *chimie moderne* ». 2 Ed. MIR, Moscou
8. Harvey, K.B., Porter, G.B. (1967). « *Introduction à la chimie physique minérale* ». Dunod Paris
9. Garric, M. (1976). « *chimie générale* ». Dunod université, Paris
10. Drillat, E. Bordier, J. Ducom, H. P. Gervais. Noel Y. (1986). « *La réaction chimique* ». 7éd, Collin, Paris
11. Montel, G., Lattes, A., (1986). « *Introduction à la chimie structurale* ». Dunod Université, Paris
12. Dévoré, G. (1980). « *Cours de chimie-chimie générale II* ». Vuibert
13. Mesplède, J. (2003) « *Chimie- Cours, Méthodes, exercices résolus* » Bréal

Sites web consultés

- a) https://en.wikipedia.org/wiki/General_chemistry
- b) <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/01-Atomistique/deug/pdf/01-Atomistique.pdf>
- c) <https://sites.google.com/site/physmpsi1dijon/cours/chimie-des-solutions-aqueuses>
- d) http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/zCourse/All_Year/Ch201/aMy_FileLec/04_LecNotes_Ch201/15_Equilib_ch201/1504/1504_SolProduct.pdf
- e) (<https://fr.wikihow.com/>).