

## SEANCE 1

**Objectifs :** Rappeler les notions élémentaires de chimie et de pratique chimique : définition des concentrations, des types des réactions chimiques, savoir calculer les concentrations et appliquer les méthodes de préparation des solutions

**Consignes/Activités d'introduction :** cherchez da la documentation sur les notions de la chimie minérale, le système périodique et les différents types de concentration

**Contenu : Pratique chimique, bases. Une séance en question réponses**

Définition, identification et classification : Définition des types de concentration, Classification des réactions chimiques, Préparation des solutions

**Activités :**

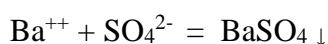
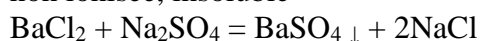
1. Faire la classification des réactions chimiques et donnez des exemples,
2. Définir les concentrations des solutions et faire des calculs,
3. Savoir préparer des solutions,
4. Faire des dosages,
5. Présenter un exemple de rapport de TP.

### Type d'équations chimiques

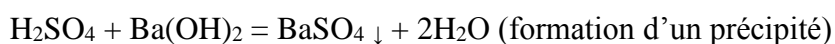
On représente le phénomène chimique par une équation dans laquelle on fait figurer les atomes ou les ions par leurs symboles et les molécules ou les ions polyatomiques par leurs formules brutes.

Il existe plusieurs types d'équations :

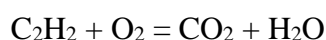
1. équation de précipitation : deux espèces d'ions se combinent pour former une molécule non ionisée, insoluble



2. équation de neutralisation : toute équation mettant en jeu un acide et une base



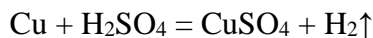
3. équation de combustion : toute réaction avec de l'oxygène



4. équation d'oxydo-réduction : réaction mettant en présence un oxydant (capteur des électrons) et un réducteur (libérateur des électrons) et conduisant à des transferts d'électrons.

### **oxydant + ne<sup>-</sup> = réducteur Couple RED/OX**

Une réaction d'oxydoréduction consiste en un transfert d'électrons entre un oxydant d'un couple et un réducteur d'un autre couple.

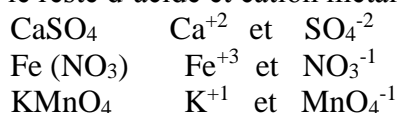


Pour étudier les équations d'oxydo-réduction on procède de la façon suivante:

- On détermine les degrés d'oxydation de tous les atomes des éléments chimiques présents
- On identifie ceux dont les degrés changent,
- les atomes ou les groupes d'atomes contenant les atomes qui changent leurs degrés d'oxydation donneront les couples d'oxydo-réduction (consulter le tableau des couples RED/OX).

L'atome qui change son degré d'oxydation figure dans l'équation :

- soit en état libre (Ca, Fe, Na, Cr....) ou sous forme de molécule formée d'atomes identiques (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>....), alors on applique le terme oxydant ou réducteur à l'atome ou à la molécule,
- soit il appartient à un composé, alors le terme oxydant ou réducteur s'applique à un ensemble d'atomes :
  - oxyde CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>.....,
  - hydroxyde Ca(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> ..... sauf NaOH et KOH (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>),
  - acide : le reste d'acide : SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-1</sup>.....,
  - sel : le reste d'acide et cation métallique Me<sup>+n</sup> :



Méthode d'écriture des demi-équations électroniques :

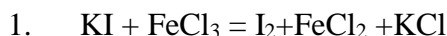
- Oxydant + e<sup>-</sup> = réducteur
- Equilibrer tous les atomes autres que O et H.
- Equilibrer les O en ajoutant des molécules d'eau.
- Equilibrer les H en ajoutant des protons H<sup>+</sup>.
- Compléter le nombre d'électrons pour respecter les charges électriques.

Méthode pour écrire les réactions d'oxydoréduction :

- On écrit les deux demi équations :  
réducteur 1 = oxydant 1 + n1 é  
oxydant 2 + n2 é = réducteur 2
- On s'arrange pour avoir le même nombre d'électrons transférés dans les deux équations : pour cela, on multiplie par n2 la première et par n1 la seconde :  
n2 \* réducteur 1 = n2 \* oxydant 1 + n2 \* n1 é  
n1 \* oxydant 2 + n1 \* n2 é = n1 \* réducteur 2
- On additionne alors les deux demi équations, les électrons n'apparaissent plus :  
n1 \* oxydant 2 + n2 \* réducteur 1 = n2 \* oxydant 1 + n1 \* réducteur 2

- d. On remet les coefficients stœchiométriques dans la réaction initiale et on équilibre la réaction.

Exemples des équations :

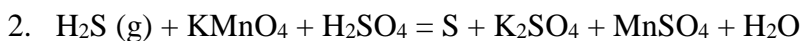


Couples OX/RED:  $\text{I}_2/\text{I}^-$   $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$

Réactions des couples:  $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$   $\text{Fe}^{+3} + 1\text{e}^- = \text{Fe}^{+2} \times 2$

La somme de deux réactions de couples :  $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{+3} = 2\text{Fe}^{+2} + \text{I}_2$

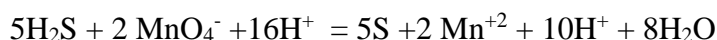
Réaction équilibrée :  $2\text{KI} + 2\text{FeCl}_3 = \text{I}_2 + 2\text{FeCl}_2 + 2\text{KCl}$



Couples OX/RED :  $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$   $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$

Réactions des couples:  $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} \times 5$   $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O} \times 2$

La somme de deux réactions de couples :



Réaction équilibrée :  $5\text{H}_2\text{S} (\text{g}) + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

## Equivalent-gramme

Les réactions entre les atomes ou composés chimiques peuvent être considérées comme résultant de la mise en jeu de particules (électrons, protons...) entre un donneur et un accepteur. Le fait d'accepter ou libérer telle ou telle particule permet de caractériser les familles de composés qui présentent la même fonction.

La famille des acides – émission de protons.

La famille des réducteurs – émission d'électrons.

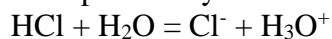
**L'équivalent-gramme d'une substance est la quantité de cette substance qui renferme une (1) mole de fonctions soit  $6.02 \cdot 10^{23}$  fonctions.**

**Ce qui signifie que :**

**1 équivalent donneur neutralise 1 équivalent accepteur ou  
1 mole de particules fixées est équivalente à 1 mole de particules libérées**

A partir d'un équivalent-gramme de substance on définit :

1. Equivalent-gramme acide est la quantité de n'importe quel acide pouvant émettre une mole de protons hydratés.



$$1 \text{ éq-gr de HCl} = 36.5 \text{ g}$$

2. Equivalent-gramme base est la quantité de n'importe quelle base pouvant accepter une mole de protons hydratés.  

$$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$$
 1 éq-gr d'ammoniaque = 17 g
3. Equivalent-gramme hydroxyde est la quantité de n'importe quel hydroxyde pouvant émettre une mole de groupes  $\text{OH}^-$ .  

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{+2} + 2\text{OH}^-$$
 1 éq-gr d'hydroxyde de calcium =  $74/2=37$  g
4. Equivalent-gramme oxydant est la quantité de n'importe quelle substance pouvant fixer une mole d'électrons.  

$$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$$
 1 éq-gr d'iode (oxydant) = 127 g
5. Equivalent-gramme réducteur est la quantité de n'importe quelle substance pouvant céder une mole d'électrons.  

$$\text{Na} = \text{Na}^+ + 1\text{e}^-$$
 1 éq-gr de sodium = 23 g.
6. Equivalent-gramme de sel. Le nombre d'équivalent-gramme d'un sel est défini comme le produit de degrés d'oxydation du métal et du reste acide en valeur absolue.  

$$\text{NaSO}_4 \quad \text{nombre d'éq-gr} = +1 \cdot (-2) = 2 ; 1 \text{ éq-gr de NaSO}_4 = 109/2 = 54.5 \text{ g}$$

### Expressions de la concentration

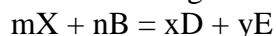
1. pourcentage % en masse, exprime la masse de soluté en gramme dans 100 g de solution.  
 10% en masse en NaOH signifie que 100 g de solution contiennent 10 g de soluté NaOH
2. pourcentage % en volume, exprime la masse de soluté en gramme dans 100 ml de solution.  
 20% en volume en HCl signifie que 100 ml de solution contiennent 20 g de soluté HCl
3. titre exprime la masse de soluté en gramme dans 1 ml de solution.  
 0.1 g/ml en KOH signifie que dans 1 ml de solution vous avez 0.1 g de soluté KOH
4. molarité M (mol/l) exprime le nombre de moles de soluté dans 1 l de solution.  
 2M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  signifie que 1 l de solution contiennent 2 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $98 \times 2 = 196$  g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
5. normalité N (éq-gr/l) exprime le nombre d'équivalent-grammes de soluté dans 1 l de solution.  
 2N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  signifie que 1 l de solution contiennent 2 équivalent-grammes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $49 \times 2 = 98$  g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
6. ion-gramme/l exprime le nombre de moles d'ions libres dans 1 l de solution.  
 10 ion-gramme/l en  $\text{Cl}^-$  signifie que 1 l de solution contiennent 10 moles d'ions  $\text{Cl}^-$
7. fraction molaire d'une solution constituée de plusieurs composants A, B, C ....

$$\chi_A = \text{nombre de moles de A} / \text{nombre de moles total de la solution}$$

## Analyse volumétrique

Volumétrie est une méthode d'analyse quantitative basée sur la mesure précise de volumes de solution.

Pour connaître la quantité (concentration) du composé X contenu dans la solution (solution à titrer) on utilise un composé B soluble qui conduit avec X à une réaction parfaitement connue, dite réaction de titrage :



par définition :

**1 équivalent donneur neutralise 1 équivalent accepteur**

**1 équivalent acide neutralise 1 équivalent base**

Lors d'un titrage, lorsque le point équivalent est atteint il y a égalité entre les équivalents titrants et titrés.

Pour une solution à titrer de concentration  $N_2$  :

$$V_2 \times N_2 \text{ (ml} \times \text{m} \text{éq/ml)} = \text{m} \text{éq}$$

Pour atteindre le point équivalent on utilise le volume  $V_1$  de la solution titrante de concentration  $N_1$  :

$$V_1 \times N_1 \text{ (ml} \times \text{m} \text{éq/ml)} = \text{m} \text{éq}$$

Ainsi on obtient l'équation générale de volumétrie:

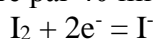
$$V_1 \times N_1 = V_2 \times N_2$$

Les principes généraux de volumétrie son applicables aux réactions d'oxydo-réduction en solution :

**1 équivalent oxydant accepteur oxyde et réduit 1 équivalent réducteur donneur**

Le point équivalent dans la réaction d'oxydo-réduction est signalé soit par la teinte du réactif, soit par un crps en solution (amidon dans les réactions d'iodométrie), soit par des indicateurs spécialement destinés à certains dosages.

Exemple : Combien de gramme d'iode  $I_2$  y a-t-il dans une solution dont le volume totale est titré par 40 ml d'une solution de  $Na_2S_2O_3$  réducteur de concentration 1.12N/10 ?



1éq oxydant iode = 127 g

On a utilisé : 40 ml  $\times$  0.112 . $10^{-3}$  éq/ml = 4.48. $10^{-3}$  éq réducteur pour titrer 4.48. $10^{-3}$  éq oxydant.

La masse d'iode = 4.48. $10^{-3}$  $\times$ 127=0.569 g

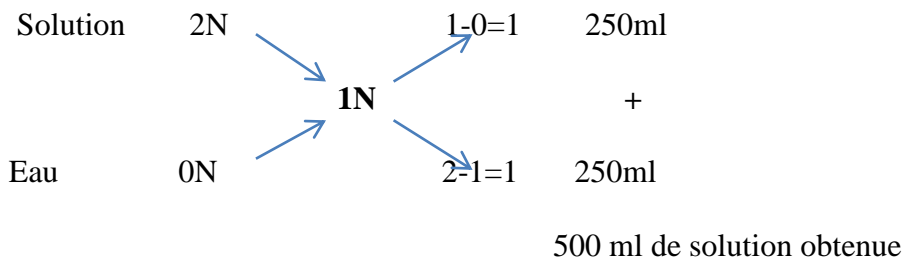
## Dilution et mélange

Pour diluer et mélanger les solutions on utilise la règle de la croix. Cette règle détermine les volumes de solutions utilisés pour préparer les solutions de concentrations voulues.

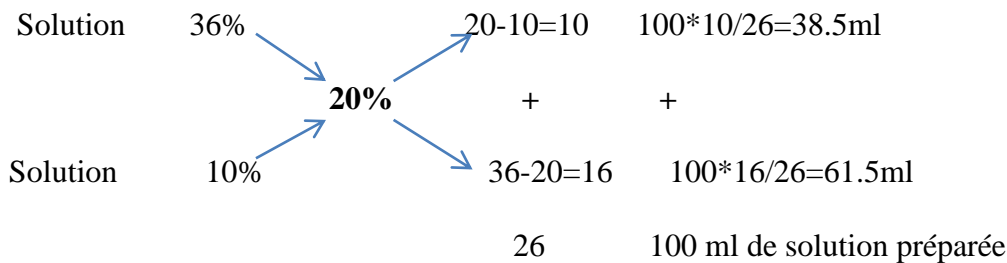
Pour utiliser la règle de la croix, toutes les concentrations doivent être de même type.

La règle de la croix permet de déterminer la quantité d'eau qu'il faut ajouter à une solution pour obtenir une solution de concentration inférieure ou à partir de deux solutions de même nature de concentration connue préparer une quantité de solution de concentration intermédiaire.

**Exemple de dilution** : quel volume d'eau faut-il ajouter à 250 ml d'une solution 2N pour préparer une solution 1N ?



**Exemple de mélange :** préparer 100 ml d'une solution de HCl à 20% volumique à partir des solutions à 36% et 10% de l'acide HCl.

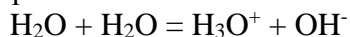


### Le « pH » d'une solution

- Pour une solution acide le pH d'une solution est égal à l'exposant changé de signe de la puissance de 10, qui exprime en iongr/l la concentration des protons  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution.  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$   
 On écrit cette expression sous la forme :  $\text{colog}[\text{H}^+] = \text{pH}$
- Pour une solution basique le pOH d'une solution est égal à l'exposant changé de signe de la puissance de 10, qui exprime en iongr/l la concentration des ions  $\text{OH}^-$  dans la solution.  
 $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$  ou  $\text{colog}[\text{OH}^-] = \text{pOH}$

### Dissociation de l'eau, l'échelle des pH

L'eau pure est dissociée faiblement, selon la réaction :



La probabilité de rencontre de ces ions est proportionnelle à la concentration et donc, on peut écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e$$

La constante  $K_e$  est appelée produit ionique de l'eau.  $K_e$  est fonction de la température ; mais pratiquement on utilise sa valeur à  $24^\circ\text{C}$  qui est de  $10^{-14}$  et on peut écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14} \text{ (ion-gr}^2/\text{l}^2\text{)}$$

Dans l'eau pure, milieu neutre :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

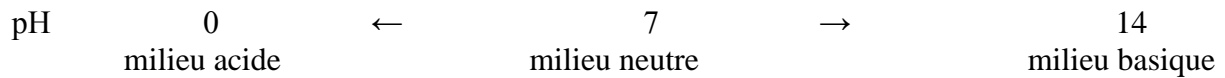
Donc  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$  ;  $\text{pH} = 7$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \quad ; \quad \text{pOH} = 7$$

En outre :  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{plog } 10^{-14} = 14$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Donc l'échelle de pH peut être présentée de façon suivante :



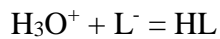
La présence dans une solution d'ion  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  peut se mettre en évidence au moyen d'indicateurs qui ont la propriété de changer de teinte lorsque des concentrations de  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont modifiées.

**Exemple :** indicateur tournesol (HL acide faible).

Dans le milieu aqueux se dissocie :  $\text{HL} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{L}^-$

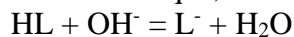
En forme moléculaire HL a la coloration rouge et en forme ionique  $\text{L}^-$  a la coloration bleu.

Dans le milieu acide, lorsque la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  est élevée, la molécule HL sera formée :



et la solution aura la coloration rouge.

Dans le milieu basique, la concentration de  $\text{OH}^-$  est élevée, la forme ionique  $\text{L}^-$  sera formée :



et la solution aura la coloration bleu.

Dans le milieu neutre :  $[\text{HL}] = [\text{L}^-]$  la coloration de la solution sera violette.

## SEANCE 2

**Objectifs :** Rappeler les notions élémentaires de chimie. Savoir identifier les différents composés chimiques, savoir nommer les composés, déterminer les degrés

**Consignes/Activités d'introduction :** cherchez de la documentation sur les notions de la chimie minérale, le système périodique, proposer les composés chimiques pour des différentes classes des composés, faire leur nomenclature, définir les notions de valence et de degrés d'oxydation.

### Contenu : Structure de la matière

Définition, identification, classification et nomenclature.

#### Activités :

1. Faire la classification des composés chimiques, donnez des exemples,
2. Déterminer les degrés d'oxydation,
3. Donner les noms aux composés.

## STRUCTURE DE LA MATIERE

La matière est constituée des espèces chimiques et des mélanges.

Les mélanges sont constitués de deux sortes de particules au moins à l'état ultime de division physique. Les mélanges se subdivisent en mélanges homogènes et hétérogènes.

On considère un mélange comme étant homogène lorsque les différentes particules qui constituent ce mélange ne sont pas visibles ni à l'œil nu, ni au microscope et les propriétés chimiques et physiques sont les mêmes dans tous les points ou varient de façon continue (air, eau salée).

On considère un mélange comme étant hétérogène lorsque les différentes particules qui constituent ce mélange sont visibles, au moins au microscope (suspension, fumée, brouillard, minerais).

Les espèces chimiques se subdivisent en éléments ou corps simples et corps composés.

Les éléments ou corps simples sont formés d'une seule sorte d'atomes (symbole) et sont constitués soit par des atomes identiques isolés (Fe, Mn...), soit par des molécules formées d'atomes (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ....).

Les corps composés sont formés par des particules identiques mais constitués d'au moins deux atomes différents.

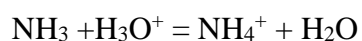
Les corps composés forment deux familles : substances minérales et substances organiques (composés de carbone). Une substance est déterminée par sa formule chimique.



Les substances minérales se subdivisent en plusieurs classes de composés : oxydes, bases, acides, sels, complexes...

<b>Oxydes</b> <b>Composés des corps simples avec de l'oxygène</b>		
Oxydes basiques  $\text{Me} + \text{O}$	Anhydrides  $\text{non Me} + \text{O}$	Oxydes indifférents  Les métaux ayant des valences  $\text{III et IV} + \text{O}$

Les bases se sont des corps composés pouvant fixés des protons hydratés ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ou libérés des ions  $\text{OH}^-$  (hydroxydes) :



Les acides se sont des corps composés pouvant cédés des protons hydratés ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) :



Exemples:

<b>Sels</b> <b>Composés des Métaux avec les restes acides</b>		
Sels ordinaires sont formés par remplacement intégral des groupes $\text{OH}^-$ dans les hydroxydes par le reste acide ou des ions $\text{H}^+$ dans l'acide par le Métal	Sels acides contiennent dans leur formule des ions $\text{H}^+$	Sels doubles contiennent dans leur formule des ions $\text{OH}^-$ ou $\text{O}^{2-}$

## Définitions :

**Valence :** Nombre d'électrons qu'utilise un atome lors de la formation d'une molécule donnée.

**Degré d'oxydation :** Nombre d'électrons qu'un atome attire vers lui lors de la formation d'une molécule donnée.

Elément monovalent	Degré d'oxydation
H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	+1
Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	+2
O	-2
F	-1
Zn	+2
Al	+3

Exemples : Déterminez les degrés d'oxydation des atomes dans les composés suivants :

## NOMENCLATURE

### 1. Composés avec de l'oxygène (oxydes)

#### 1. Oxyde basique et oxyde amphotère

Me + oxygène

Nomenclature : oxyde + nom du métal + valence du métal si le métal est polyvalent

Na<sub>2</sub>O

CaO

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2. Oxyde acide

Non Me + oxygène

Nomenclature : anhydride + nom du non métal + valence du non métal

#### 3. Nomenclature des oxydes utilisant les nombres d'atomes d'oxygène et de d'élément chimique.

Rapport O/X	Préfixe	Rapport O/X	Préfixe
1/2	hémi	5/1	pent
1/1	mono	6/1	hexa
2/1	di	7/1	hept
3/1	tri	3/2	hémitri
4/1	tétra	5/2	hémipent
		7/2	hémihept

## Composés avec de l'hydrogène

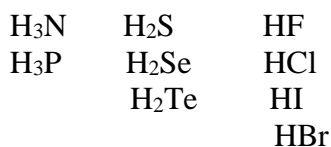
1. Me + hydrogène  
Nomenclature : hydruire + nom du métal + valence si le métal est polyvalent  
NaH  
BaH<sub>2</sub>
2. Non Me + hydrogène (gaz)  
Nomenclature : .....ure d'hydrogène  
HCl  
H<sub>2</sub>S

## Hydroxydes

L'hydroxyde est formé par un métal et les groupes OH<sup>-</sup>.  
Nomenclature : hydroxyde + nom du métal si le métal est polyvalent  
KOH  
Mn(OH)<sub>2</sub>  
Fe(OH)<sub>3</sub>  
Zn(OH)<sub>2</sub>

## Acides

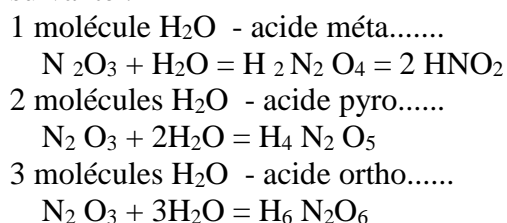
1. Hydracides sont formés par le non métal et l'hydrogène dans un milieu aqueux. Les hydracides sont formés par les éléments des colonnes V, VI, VII.



2. Acides oxygénés

Les acides oxygénés sont formés par l'addition d'eau à un anhydride. La nomenclature des acides oxygénés tient compte du degré d'oxydation de l'élément à partir duquel l'acide est formé et du nombre de molécules d'eau ajoutées à l'anhydride lors de la formation de l'acide.

En fonction de nombre de molécules d'eau ajoutées la nomenclature est la suivante :



Le tableau suivant présente les degrés d'oxydation des éléments et les noms des acides correspondants :

IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	Nom de l'acide	III	IV	V	VI	VII
					Fe	Co	Ni								
			+4	+4						Hypo .....eux			+1	+2	+1
	+3	+4	+5	+5	+3			+2		....eux	+1	+2	+3	+4	+3
+3	+4	+5	+6	+6	+6	+3	+3	+3	+2	...ique	+3	+4	+5	+6	+5
				+7						Per....ique					+7

## Sels

La nomenclature des sels se forme à partir du nom de l'acide et du nom du métal. Lorsque le nom de l'acide se termine par :

..... hydrique

.....eux

.....ique

le nom du sel se terminera par :

.....ure

.....ite

.....ate

1. Sels ordinaires, composés du métal et du reste acide.

Nomenclature : nom de l'acide changé de terminaison + nom du métal + valence du métal si le métal est polyvalent

NaCl

K<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>

CaSO<sub>3</sub>

2. Sels acides contiennent dans leur formule les ions H<sup>+</sup>. Lorsque le sel contient :

1 H<sup>+</sup> on ajoute au nom du sel le préfixe **hydrogéo...**

2 H<sup>+</sup> on ajoute au nom du sel le préfixe **dihydrogéo...**

3 H<sup>+</sup> on ajoute au nom du sel le préfixe **trihydrogéo...**

Nomenclature : préfixe indiquant le nombre H<sup>+</sup> + nom de l'acide changé de terminaison + nom du métal + valence du métal si le métal est polyvalent.

Ca(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Na (H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

3. Sels doubles contiennent dans leur formule les ions OH<sup>-</sup> ou O<sup>-2</sup>. Lorsque le sel contient :

1 OH<sup>-</sup> on ajoute au nom du sel le préfixe **hydroxy...**

2 OH<sup>-</sup> on ajoute au nom du sel le préfixe **dihydroxy....**

3 OH<sup>-</sup> on ajoute au nom du sel le préfixe **trihydroxy....**

Lorsque le sel contient :

1 O<sup>-2</sup> on ajoute au nom du sel le préfixe **oxy....**

2 O<sup>-2</sup> on ajoute au nom du sel le préfixe **dioxy....**

Nomenclature : préfixe indiquant le nombre OH<sup>-</sup> ou O<sup>-2</sup> + nom de l'acide changé de terminaison + nom du métal + valence du métal si le métal est polyvalent.

FeOHNO<sub>2</sub>

[CaOH]<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

VOCl<sub>2</sub>

Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## SEANCE 3

**Objectifs :** Savoir déterminer la structure de l'atome et du noyau, distinguer et interpréter les réactions nucléaires

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, connaître la structure de l'atome et du noyau, les différentes particules, écrire les réactions nucléaires et appliquer les lois des réactions nucléaires.

### Contenu : Chapitre 1 Structure de l'atome et du noyau

Structure du noyau, les réactions nucléaires artificielles et les désintégrations, les effets thermiques des réactions nucléaires, la loi de décroissances et ses applications

#### Activités :

1. Déterminez les constituants des noyaux proposés,
2. Complétez les réactions nucléaires,
3. Application de la loi de désintégration aux réactions nucléaires,
4. Calculez les effets thermiques des réactions nucléaires.

### 1.1. Constituants de l'atome

Dans l'atome on distingue un noyau autour duquel gravitent les électrons.  
Le noyau est constitué de protons et de neutrons appelés **nucléons**.

Proton  $m_p = 1.67265 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.00727 \text{ u}$ .  $q = +1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

Neutron  $m_n = 1.67495 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.00867 \text{ u}$ .  $q = 0$ .

Electron  $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 0.00055 \text{ u}$ .  $q = -1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .  
 $1 \text{ u} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

Chaque noyau, atome, élément chimique est caractérisé par deux nombres:

**Z** numéro atomique qui représente le nombre de protons

**A** nombre de masse qui représente le nombre total de nucléons dans le noyau.

Les noyaux ayant :

- le même nombre de neutrons sont appelés noyaux isotones ;
- le même nombre de nucléons sont appelés noyaux isobares ;
- le même nombre de protons mais le nombre de neutrons différents sont appelés noyaux isotopes.

A l'état naturel les atomes d'un même élément chimique sont un mélange d'isotopes. La masse atomique d'un élément chimique est la moyenne pondérée des masses atomiques des différents isotopes, dont le pourcentage relatif est appelé abondance isotopique.

Ex. :  ${}^1_1\text{H}$  = Protium ;

${}_1^2\text{H} = \text{D Deuterium}$

${}_1^3\text{H} = \text{T Tritium.}$

## 1.2. Caractéristiques du noyau

Le noyau est caractérisé par :

- les dimensions. On considère un noyau comme une sphère chargée de matière nucléaire de rayon

$$R = 1.4 \cdot 10^{-15} A^{1/3} \text{ [m]}$$

La masse volumique de matière nucléaire est de l'ordre  $10^{12} \text{ kg/cm}^3$

- les forces nucléaires. Ces forces s'exercent entre les nucléons et assurent la cohésion du noyau. Ce sont des forces :
  1. d'attraction ;
  2. de courte portée, la distance entre les nucléons ne dépasse  $10^{-15} \text{ m}$  ;
  3. qui ne dépendent pas de la charge électrique, les forces entre n-n, p-n, p-p sont les mêmes ;
  4. qui s'exercent entre les nucléons voisins ;
  5. qui dépendent de l'orientation de spin (moment cinétique intrinsèque nucléaire) des nucléons en interaction ;
  6. qui ne sont pas centrales.
- le défaut de masse. La masse du noyau d'un atome est inférieure à la somme des masses des protons et des neutrons qui le constituent ; car la masse d'une particule isolée est supérieure à la masse d'une particule liée. Cette différence est appelée le défaut de masse :

$$\Delta m = \text{masse réelle du noyau} - Zm_p - (A-Z)m_n$$

$\Delta m$  se transforme en énergie lors de la formation du noyau :

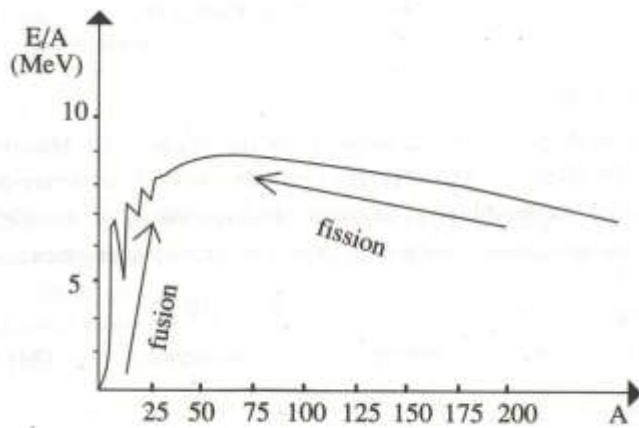
$$\Delta E = \Delta m c^2 \text{ [J]}$$

$$\Delta E = 931.2 \Delta m \text{ [MeV]}$$

$\Delta E$  représente l'énergie de cohésion du noyau et toujours négative.

$$1u = 1.66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Pour un noyau contenant A nucléons on définit une énergie moyenne par nucléon. La courbe d'Aston représente la variation de l'énergie de cohésion des noyaux en fonction de leurs nombres de masse.



Les noyaux les plus stables sont ceux dont l'énergie de cohésion par nucléons est maximale, environ 8MeV/nuc.

### 1.3. Transformations nucléaires

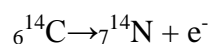
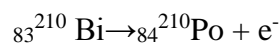
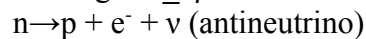
#### A. Transformations nucléaires spontanées.

**On appelle transformation spontanée une transformation d'un isotope instable en un isotope stable avec l'émission ou l'absorption de particules élémentaires, de noyaux ou de l'énergie.**

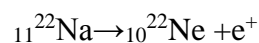
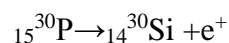
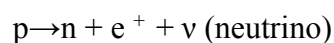
On distingue plusieurs types de transformations spontanées :

- transformations isobariques (le nombre de nucléons est conservé) :

1. désintégration  $\beta^-$

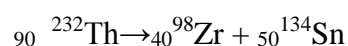


2. désintégration  $\beta^+$

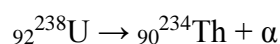


- Transformation par partition (variation du nombre de masse A et du nombre de proton Z) :

1. Fission d'un noyau lourd en deux noyaux plus légers

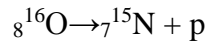


2. Emission des particules  ${}_2^4\text{He}$  ( $\alpha$ )

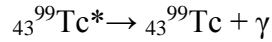




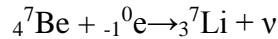
- Radioactivité protonique ; les noyaux légers peuvent émettre un ou deux protons



- Transformation isomérique (émission des photons)



- Capture électronique. Un noyau peut capturer un électron du nuage électronique.



#### 1.4. Loi de décroissance

On considère un nombre de noyaux  $N$  pouvant se désintégrer à l'instant  $t$ . Pendant un temps  $\Delta t$ ,  $\Delta N$  de noyaux se sont désintégrés.  $\Delta N$  est proportionnelle aux  $\Delta t$  et  $N$ .

$$dN = -\lambda N dt$$

Où :

$\lambda$  – constante de radioactivité [ $\text{s}^{-1}$ ]

$$A = -dN/dt = \lambda N$$

$A$  activité de l'élément radioactif, exprime la vitesse de désintégration en désint/s [Bq]

$$1 \text{ Curie} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ désint/s.}$$

$$dN/dt = -\lambda N$$

$$\ln N = -\lambda t + \text{Const}$$

Posons  $N = N_0$  pour  $t = 0$

$$C = \ln N_0$$

$$\ln(N/N_0) = -\lambda t$$

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \text{ loi de décroissance}$$

Pour comparer les vitesses de désintégration on utilise la notion de période.

La période (demi-vie) est le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux d'une substance se désintègrent. La période peut varier de fraction de seconde à  $10^9$  années.

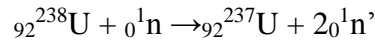
#### B. Transformations artificielles

Les transformations artificielles sont obtenues lors des bombardements des noyaux par des particules, des noyaux ou par action des rayons X,  $\gamma$ , etc.

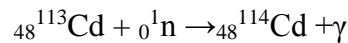
Les transformations artificielles sont classées selon le type de particules utilisées lors des bombardements des noyaux :

1. neutrons, particules neutres qui pénètrent facilement dans les noyaux. Les neutrons, en fonction de leur énergie, sont partagés en neutrons :

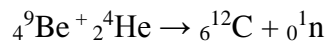
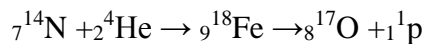
- rapides  $E=10^4 - 10^{10}$  eV. Les neutrons rapides provoquent les réactions nucléaires type (n,2n'), (n,p), (n,  $\alpha$ ), (n, particules inexistantes) ;



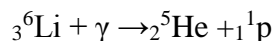
- lents  $E < 10^4$  eV. Les neutrons lents produisent les réactions type (n,n), (n, $\gamma$ )



2. particules chargées : p, $\alpha$

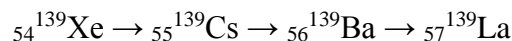
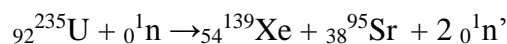


3. action du rayonnement  $\gamma$ . Le rayonnement  $\gamma$  produit les réactions type ( $\gamma$ ,n), ( $\gamma$ ,p), ( $\gamma$ ,2n), ( $\gamma$ ,np).



Les transformations artificielles sont classées également selon le type de transformation nucléaire :

1. réaction de fission, un noyau lourd sous l'action de neutrons ou d'autres particules se désintègre en deux ou plusieurs noyaux légers. Dans le cas de bombardement de noyaux par des neutrons, la désintégration peut se poursuivre en chaîne, s'il y a émission de neutrons.



2. réaction de fusion, formation à partir des noyaux légers de noyaux lourds. Cette réaction est accompagnée par le dégagement considérable de l'énergie



**Remarque :** Les réactions nucléaires s'accompagnent du dégagement ou de l'absorption de l'énergie, appelée effet énergétique :

$$\Delta E_r = \sum E(\text{produits}) - \sum E(\text{réactifs})$$

où :

$\sum E(\text{produits})$  – somme des énergies de produits de la réaction ;

$\sum E(\text{réactifs})$  – somme des énergies de réactifs de la réaction ;



## SEANCE 4 (6)

**Objectifs :** Faire la classification des réactions nucléaires, savoir calculer les effets thermiques des réactions nucléaires, appliquer la loi de décroissance pour déterminer l'âge de la matière.

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours

### Contenu : TD

Classification des réactions nucléaires, les effets énergétiques des réactions nucléaires, la loi de désintégration

### Activités :

1. Déterminer les constituants des noyaux,
2. Ecrire les réactions nucléaires,
3. Appliquer la loi de désintégration,
4. Calculer les effets thermiques des réactions nucléaires.

### TD 1

- I. On considère les noyaux symbolisés par les couples  $(Z, A)$  suivants :  $(8, 16)$ ,  $(16, 32)$ ,  $(8, 18)$ ,  $(4, 8)$ ,  $(4, 9)$ ,  $(8, 17)$ .

- a. Combien d'éléments différents sont représentés par ces couples ?

- b. Quels sont les noyaux isotopes, écrire leurs symboles  ${}^A_ZX$ .

- II. Vrai ou faux ? Une réaction nucléaire provoquée suit les memes lois qu'une réaction nucléaire spontanée.

- III. Citez sous quelle forme s'effectue la libération d'énergie lors d'une réaction nucléaire

- a.
- b.
- c.
- d.....

IV. Que traduit le signe « - » dans la loi de désintégration radioactive ?

V. Vrai ou faux. Après un temps double du temps de demi-vie les noyaux radioactifs disparaissent.

VI. a. L'isotope du potassium radioactif  $^{40}_{19}\text{K}$  est radioactif. Il se désintègre pour donner de l'argon  $^{40}_{18}\text{Ar}$ . Ecrire la réaction de désintégration.

b. La demi-vie du noyau  $^{40}_{19}\text{K}$  est  $1.5 \cdot 10^9$  ans. Calculer sa constante de radioactivité

c. Un échantillon de 1g de roche contient  $82 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$  d'argon et  $1.66 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$  de potassium 40. Les volumes de gaz sont calculés dans les conditions normales (volume molaire  $m=22.4 \text{ l/mol}$ ). Calculez l'âge de la roche.

VII. Vrai ou faux. Dans un échantillon radioactif, le nombre moyen de désintégrations par seconde est indépendant de la taille de l'échantillon.

VIII. La première désintégration de l'uranium 238 est de type  $\alpha$  et conduit à un noyau de thorium.

a. Ecrire la réaction nucléaire

b. Ecrire le bilan énergétique de cette réaction sachant que les noyaux sont immobiles et la particule  $\alpha$  est mobile.

c. En admettant que toute l'énergie libérée au cours de la réaction nucléaire est transmise à la particule  $\alpha$  sous forme d'énergie cinétique, calculer la valeur de la vitesse d'émission  $v$  des particules  $\alpha$ .

d. En réalité, cette désintégration s'accompagne de l'émission d'un rayonnement  $\gamma$ . La détermination expérimentale de la vitesse des particules  $\alpha$  montre qu'elle est égale à  $1.4 \cdot 10^7 \text{ m/s}$ . En déduire la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement  $\gamma$  émis.

On donne : masse du noyau d'uranium 238 :  $m_1 = 238.086 \text{ u}$  ;

Masse de particule  $\alpha$  :  $m_2 = 4.0026 \text{ u}$  ;

Masse du noyau de thorium :  $m_3 = 234.0781 \text{ u}$  ;

Constante de Planck :  $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$  ;  
 Célérité de lumière :  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$  ;  
 Unité de masse atomique :  $1 \text{ u} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .  
 $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ MeV}$

## TD 2

- Indiquer le nombre de protons, de neutrons et d'électrons présents dans chacun des atomes suivants :

$^{40}_{20}\text{Ca}$      $n =$      $p =$      $e =$                        $^{132}_{54}\text{Xe}$      $n =$      $p =$      $e =$

- Parmi les réactions des réactions nucléaires suivantes, quelles sont celles qui sont impossibles ?

- $^{18}_8\text{O} (p, \alpha) ^{15}_7\text{N}$ ,
- $^9_4\text{Be} (\alpha, ^3_1\text{H}) ^{10}_4\text{Be}$ ,
- $^6_3\text{Li} (p, d) \alpha$ ,
- $^{27}_{13}\text{Al} (p, \gamma) ^{28}_{14}\text{Si}$    
d-deutérium

- L'isotope  $^{11}_6\text{C}$  a une période T égale à 20.4 minutes.

- Ecrire la relation entre la période et la constante radioactive  $\lambda$

- Calculer  $\lambda$  et préciser son unité

- Combien de noyaux y a-t-il dans un échantillon de 6.2  $\mu\text{g}$  de cet isotope

- Déduire son activité

- Combien de noyaux reste-il une heure plus tard

- Quelle est alors l'activité de l'échantillon à cet instant

- Lors de son passage d'un état excité à l'état fondamental le noyau  $^{60}_{27}\text{Co}$  émet un photon  $\gamma$  égale à 1.33 MeV.

- Si l'on affecte une énergie zéro à l'état fondamental, quelle est l'énergie de l'état excité ?

- Quelle est la masse atomique du  $^{60}_{27}\text{Co}$  dans cet état excité :

On donne : la masse atomique du  $^{60}_{27}\text{Co}$  dans son état fondamental : 59.933820 u

- Les roches volcaniques contiennent du potassium dont un isotope, le  $^{40}_{19}\text{K}$  est radioactif. 10.72 % du  $^{40}_{19}\text{K}$  se désintègre en  $^{40}_{18}\text{Ar}$  par capture électronique, le reste de potassium  $^{40}_{19}\text{K}$  subit une désintégration  $\beta^-$  en  $^{40}_{20}\text{Ca}$ . La période du  $^{40}_{19}\text{K}$  résultant de ces deux modes de désintégration est  $T = 1.3 \cdot 10^9 \text{ ans}$ .

Lors d'une éruption volcanique, la lave au contact de l'air perd l' $^{40}_{18}\text{Ar}$  (c'est le dégazage). A la date de l'éruption, la lave ne contient plus d'argon, celui-ci réapparaissant dans le temps, suivant le mécanisme de capture décrit plus haut.

L'analyse d'un échantillon de basalte de masse 1kg montre qu'il contient 1.4900mg de  $^{40}_{19}\text{K}$  et 0.0218 mg de  $^{40}_{18}\text{Ar}$ .

- a. Quelle était la masse totale de  $^{40}_{19}\text{K}$  par kg de basalte à la date de l'éruption volcanique ?

- b. Quelle est la date approximative de l'éruption ?

6. Dans une centrale nucléaire, les noyaux d'uranium  $^{235}_{92}\text{U}$  subissent la fission sous le choc d'un neutron lent. Un des nombreux processus possibles conduit à la formation d'un noyau de lantane  $^{144}_{57}\text{La}$ , d'un noyau de brome  $^{88}_{35}\text{Br}$  et de plusieurs neutrons.

- a. L'énergie de liaison d'un noyau  $^{235}_{92}\text{U}$  en MeV est :

1. 1772    2. 8324    3. 52    4. Autre

- b. L'énergie de liaison par nucléon de ce noyau est :

1. 7.54    2. 90.48    3. 0.221    4. Autre

- c. La valeur de l'énergie libérée par la fission d'un noyau  $^{235}_{92}\text{U}$  en fonction des énergies de liaison en MeV est :

1. 254    2. 174    3. 311    4. Autre

- d. Ecrire le bilan énergétique de la réaction, sachant que les noyaux sont immobiles et l'énergie libérée est transformée en l'énergie cinétique des neutrons :

## SEANCE 5 (8)

**Objectifs :** Savoir déterminer la structure électronique des atomes et la répartition des électrons selon les couches, sous couches et les orbitales, identifier les électrons externes et établir la forme activée

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, comprendre les principes de détermination de la structure électronique des atomes, proposez des exemples de détermination.

### Contenu : Chapitre 1 suite. Structure électronique des atomes

Répartition des électrons selon les couches, sous couches et les orbitales, électrons externes et forme activée des atomes

#### Activités :

1. Comparez les modèles des atomes existants,
2. Expliquez l'importance des nombres quantiques,
3. Apprendre les règles de remplissage de la structure électronique,
4. Déterminez la structure électronique des atomes,
5. Déterminez la structure des atomes à l'état activé.

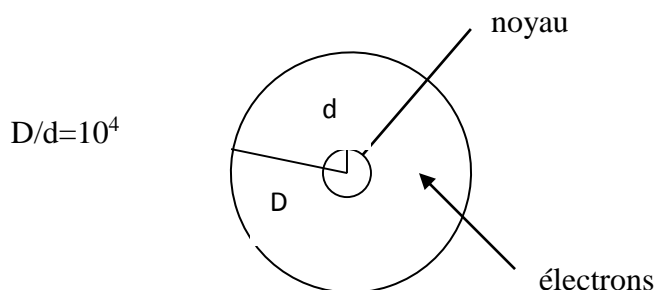
#### 1.4. Modèles de l'atome

##### Modèle de Tompson

Le premier modèle sur la structure de l'atome fut proposé par Tompson en 1898. Selon ce modèle l'atome est conçu comme une sphère dont la surface est chargée positivement et les électrons sont placés à l'intérieur de la sphère pour compenser les charges positives de manière que l'atome soit électriquement neutre.

##### Modèle de Rutherford

Selon ce modèle la charge positive est concentrée en un très petit volume, et les électrons étant trop légers, la masse est également concentrée dans ce petit volume au centre de l'atome.



La théorie de Rutherford présente un seul point faible, car elle est en contradiction avec la théorie classique de rayonnement électromagnétique. Les charges positives et négatives étant



séparées dans l'atome, les électrons doivent subir la force coulombienne du noyau qui devait les attirer. Par conséquent, ils devraient être soumis à une force de compensation, qui s'oppose à l'attraction et qui les maintient éloignés du noyau. Rutherford leur attribua un mouvement de rotation. Or les lois d'électrodynamique prévoient qu'une particule animée d'un mouvement de rotation circulaire doit émettre un rayonnement dont la fréquence est égale à celle du mouvement de rotation de la particule. On devrait assister alors à une diminution de l'énergie de l'électron qui finirait par heurter le noyau.

### Modèle de Bohr

Selon le modèle de Bohr :

- seules certaines orbites électroniques sont possibles ;
- sur une orbite donnée l'électron n'émet aucune radiation ;
- un rayonnement est émis ou absorbé lorsqu'un électron passe d'une orbite à une autre. Ce passage est accompagné de l'émission ou de l'absorption de l'énergie

$$E_q = h\nu = E_a - E_b$$

$E_q$  énergie du rayonnement,

$h$  constante de Planck,  $h = 6.62618 \cdot 10^{-31}$  J.s

$E_a$  et  $E_b$  énergie de l'électron sur une orbite respectivement a et b.

Pour déterminer les niveaux énergétiques des orbites Bohr admet que l'orbite de l'électron est circulaire et que le moment angulaire de l'électron ( $m_e v r$ ) sur cette orbite est un multiple de  $h/2\pi$  tel que :

$$m_e v r = n h/2\pi \quad (n > 0)$$

La théorie de Bohr a permis de retrouver le spectre d'hydrogène, elle a confirmé les hypothèses de Planck sur la quantification de l'énergie, cependant dès que le système comporte plus d'un électron la théorie de Bohr est limitée.

### Modèle de Schrödinger

En 1924 De Broglie proposa une nouvelle conception de l'électron et par suite de la matière basée sur nouvelle mécanique : mécanique ondulatoire qui est à l'origine de la théorie atomique actuelle. Il a associé aux électrons une onde.

Postulat 1: un flux d'électrons, du point de vue énergétique, est équivalent à un flux de photons. L'énergie d'un photon  $E_{ph}$  associée à un rayonnement de fréquence  $\nu$  ou de longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par la relation :

$$E_{ph} = h\nu = hc/\lambda$$

D'autre part, Einstein avait établi que toute énergie est équivalente, en quantité, au produit d'une certaine masse  $m$  par le carré de la vitesse de lumière  $C$  :

$$E = mC^2$$

Ceci revient à dire qu'on peut associer une masse imaginaire  $m_{ph}$  au photon tel que :

$$E_{ph} = m_{ph} c^2$$

Et la longueur d'onde associée au photon :

$$\lambda = h/m_{ph}C$$

Par analogie, on peut associer aux électrons une longueur d'onde  $\lambda$  :

$$\lambda = h/m_e V$$

Où :  $m_e$  masse d'électron,  $V$  vitesse d'électron.

De Broglie a généralisé ce résultat, et associa à tout flux de particules identiques (électrons, neutrons, protons...) de masse  $m$  en mouvement avec une vitesse  $V$ , une longueur d'onde  $\lambda$  :

$$\lambda = h/mV$$

En mécanique ondulatoire on ne parle plus de la trajectoire de l'électron mais on détermine la densité de probabilité de présence de l'électron dans une certaine région de l'espace entourant le noyau : c'est ce qu'on appelle une orbitale.

Un volume de l'espace dans lequel la probabilité de présence de l'électron ou de la paire d'électrons est de 95-99% est appelé l'orbitale atomique.

## 1.5. Nombres quantiques

Il existe un système de caractéristiques quantique de l'électron qui sert à définir l'état de l'électron suivant l'orbitale occupée dans l'atome : se sont les nombres quantiques.

- Nombre quantique principal **n**. Il peut prendre toutes les valeurs entières positives. A un état défini par **n** correspondent au maximum  $2n^2$  électrons. **n** définit une couche électronique :

1	2	3	4	5	6	7
K	L	M	N	O	P	Q

- Nombre quantique secondaire ou orbital **l**. Le niveau énergétique **n** se compose de plusieurs sous niveaux.

Le nombre quantique **l** caractérise les sous couches correspondant aux sous niveaux d'énergie, et donne surtout la forme du volume occupé par l'électron : orbitale.

<b>s</b>	<b>l</b> =0 : l'orbitale est sphérique
<b>p</b>	<b>l</b> =1 : l'orbitale à la forme d'un haltère
<b>d</b>	<b>l</b> =2 : l'orbitale à la forme de deux haltères croisés
<b>f</b>	<b>l</b> =3

Pour une valeur donnée de **n**, le nombre quantique **l** peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre zéro et **n-1**

$$0 \leq l \leq n-1$$

- Nombre quantique magnétique **m**. L'énergie de l'électron est fonction de l'orientation de l'orbitale par rapport au champ magnétique l'extérieur. Elle est déterminée par interaction de ce champ avec celui induit par le mouvement de l'électron. C'est une grandeur quantifiée. Le nombre quantique **m** est la projection des différentes orientations du moment cinétique sur la direction du champ magnétique prise arbitrairement suivant l'axe oz.

Pour une valeur donnée de **l**, le nombre quantique **m** peut prendre toutes les valeurs entières allant de **-l** à **+l** en passant par zéro.

$$-l \leq m \leq +l$$

- Spin **s**. L'électron est toujours en rotation autour de lui-même, ce mouvement est dit spin. Il confère à l'électron son deuxième moment cinétique. D'une façon simpliste, le spin électronique peut être perçu comme une rotation de l'électron autour de son axe dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens inverse. La quantité d'énergie

associée à ce mouvement est quantifiée. A ces deux rotations sont associées deux valeurs de spin :  $-1/2$  et  $+1/2$

Les quatre nombres quantiques définissent un électron.

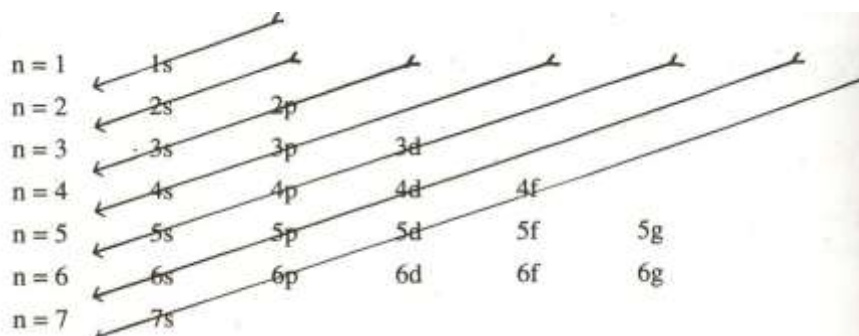
## 1.6. Règles de remplissage

Dans chaque couche définie par nombre quantique **n** les électrons se répartissent sur des sous couches **s, p, d, f**. Sur les sous couches les électrons se groupent par paires dans des orbitales. On schématise une orbitale atomique par un carré appelé case quantique □. Chaque orbitale peut contenir deux électrons – une paire ou un électron - électron célibataire.

Il existe trois règles pour établir la structure électronique de l'atome.

### Règle 1 (Klechkowski)

Dans l'état fondamental on commence à remplir les orbitales de plus basse énergie puis en suivant celles qui ont des énergies croissantes. Cependant du fait de certains recouvrements l'ordre de remplissage est celui indiqué par le schéma à quelques exceptions :



### Règle 2 (Hund)

Une orbitale d'une sous-couche donnée ne peut recevoir deux électrons avant que toutes les orbitales de cette même sous couche n'aient reçu un électron

### Règle 3 (règle d'exclusion de Pauli)

Un état électronique caractérisé par les nombres quantiques **n, l, m, s**, peut être occupé au maximum par un seul électron

On distingue les électrons externes qui participent à la formation des liaisons.

**Pour les éléments des colonnes principales (I, II,...VIII), on appelle électrons externes ceux de la dernière couche contenant encore des électrons**

**Pour les éléments de transition (colonnes Ib, IIb,...VIIIb), on appelle électrons externes ceux de la dernière couche plus ceux des sous couches incomplètes des couches internes.**

Pour augmenter le nombre d'électrons célibataires les électrons **s, p, d** peuvent passer sur des orbitales des sous couches supérieures **p, d, f** libres **dans la même couche**. L'atome dans un tel état est appelé atome activé ou excité.



## SEANCE 6 (10)

**Objectifs :** Savoir déterminer la structure électronique des atomes et la répartition des électrons selon les couches, sous couches et les orbitales, identifier les électrons externes et établir la forme activée

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, comprendre les principes de détermination de la structure électronique des atomes, proposez des exemples de détermination.

### Contenu : TD Structure électronique des atomes

Répartition des électrons selon les couches, sous couches et les orbitales, électrons externes et forme activée des atomes

#### Activités :

1. Attribuez les valeurs des nombres quantiques aux électrons,
2. Déterminez la structure électronique des atomes dans leur état fondamental,
3. Identifiez les électrons externes,
4. Faire la répartition des électrons externes selon les couches, sous couches et les orbitales,
5. Déterminez les formes activées des atomes,
6. Déterminez la structure électronique des anions et des cations.

#### TD 1

1. Quelles sont les valeurs possibles :
  - a. De  $l$  lorsque  $n=4$
  - b. De  $m$  lorsque  $l=2$
2. Quel est le nombre maximal d'orbitales sur le niveau d'énergie  $n=5$  ?
3. Quelles sont les valeurs possibles :
  - a. De  $l$  lorsque  $n=3$  ?
  - b. De  $n$ ,  $l$  et  $m$  pour une orbitale  $4s$  ?
  - c. De  $m$  lorsque  $l=2$  ?
4. Quelle orbitale est représentée par les nombre quantiques  $n=4$ ,  $l=2$ ,  $m=-1$  ?
5. Quel est le nombre maximal d'orbitales sur le niveau d'énergie  $n=5$
6. Combien d'orbitales  $f$  existe-t-il ?

7. Laquelle des combinaisons suivantes est permise :

a.  $n=2, l=2, m=0$

b.  $n=3, l=0, m=-2$

c.  $n=6, l=5, m=-1$

8. Parmi les configurations électroniques suivantes, donner celles qui sont fausses en indiquant la (les) règle (s) non respectée (s) :

a.  $1s^3 2s^2 2p^6$


b.  $1s^2 2s^2 2p^5$

--

c.  $1s 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

--

9. Compléter les tableaux

Atome	Structure électronique pour les atomes à l'état fondamental ou les électrons externes pour les atomes à l'état activé ou ionique à l'état fondamental	Electrons externes à l'état demandé	Répartition des électrons externes à l'état demandé
I(53)			
Pr*(59)			
Hg*(80)			

Ac*(89) Max él. célibataires			
Os <sup>+3</sup> (76)			

Atome	Structure électronique pour les atomes à l'état fondamental ou les électrons externes pour les atomes à l'état activé ou ionique à l'état fondamental	Electrons externes à l'état demandé	Répartition des électrons externes à l'état demandé
Te(52)			
Rh*(45)			
Pm*(61)			

Fe*(26) Max él. célibataires			
Pt <sup>+</sup> 2 (78)			

Atome	Structure électronique pour les atomes à l'état fondamental ou les électrons externes pour les atomes à l'état activé ou ionique à l'état fondamental	Electrons externes	Répartition des électrons externes
La(57)			
Po*(84)			
Ni*(28)			
Ir*(77) Max él. célibataires			



$\text{Zr}^{+3}(40)$			
----------------------	--	--	--

## **SEANCE 7 (12)**

**Objectifs :** Savoir faire la classification des éléments chimiques, relier la structure électronique des atomes avec leurs propriétés physiques et chimiques.

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, comprendre les principes de organisation du système périodique.

### **Contenu : Chapitre 1 suite Structure de l'atome. Système Périodique**

Structure du système périodique, répartition des éléments chimiques selon les blocs s, p, d et f, propriétés des éléments chimiques en fonction de leur position dans le système périodique et la structure électronique.

#### **Activités :**

1. Comprendre les principes d'organisation du système périodique,
2. Caractérisez les éléments chimiques en fonction de leur position dans le système périodique.

### **1.7. Système périodique**

**Les propriétés des éléments chimiques dépendent de la structure électronique des atomes et varient périodiquement avec leurs numéros atomiques.**

Le système périodique est constitué de rangées horizontales appelées périodes, dans lesquelles sont disposés les éléments de gauche à droite selon l'ordre de leur numéro atomique  $Z$ .

I période très courte, 2 éléments ;

II et III périodes courtes, 8 éléments chacune ;

IV et V périodes longues, 18 éléments chacune ;

VI et VII périodes très longues, 32 éléments.

Deux rangés sont placés hors du tableau : les lanthanides, 14 éléments faisant suite à Lanthane (51-74), les actinides, 14 éléments faisant suite à Actinium, parmi lesquels on distingue les uranides (92-95) et curides (96-103).

Les colonnes verticales correspondent à des familles ou des groupes chimiques, dont les éléments possèdent la même configuration électronique de leur couche externe.

Il est possible de considérer le tableau périodique comme un assemblage de 4 blocs correspondant au remplissage des sous couches **s, p, d, f**.

## Description des blocs

### Bloc s

**I<sub>a</sub>** métaux alcalins, présentent un seul état d'oxydation : +1, possèdent la configuration électronique  $ns^1$ , peuvent facilement céder leur électron externe et former un ion positif  $M^{+1}$ , sont les éléments les plus électropositif et des réducteurs énergétiques.

**II<sub>a</sub>** métaux alcalino-terreux, présentent un seul état d'oxydation : +2, possèdent la configuration électronique  $ns^2$ , ont tendance à céder deux électrons externes et former un ion positif  $M^{+2}$ , à l'exception de Be, forment des composés ioniques.

### Bloc p

Ce bloc est constitué de 6 groupes (**III<sub>a</sub>.....VII<sub>a</sub>** et **O**). Les éléments de ce bloc manifestent plusieurs degrés d'oxydation.

<b>III<sub>a</sub></b>	<b>IV<sub>a</sub></b>	<b>V<sub>a</sub></b>	<b>VI<sub>a</sub></b>	<b>VII<sub>a</sub></b>	<b>0 (VIII<sub>a</sub>)</b>
<b>B</b> 3	<b>C</b> 2,4	<b>N</b> 1,2,3,4,5	<b>O</b> -2,2	<b>F</b> -1	<b>Ne</b> 0
<b>Al</b> 1,3	<b>Si</b> 2,4	<b>P</b> 2,4,5	<b>S</b> -2,2,4,6	<b>Cl</b> -1,1,3,4,5,6,7	<b>Ar</b> 0
<b>Ga</b> 1,3	<b>Ge</b> 2,4	<b>As</b> 3,5	<b>Se</b> -2,2,4,6	<b>Br</b> -1,1 ;3,4,5,6,7	<b>Kr</b> 0
<b>In</b> 1,3	<b>Sn</b> 2,4	<b>Sb</b> 3,5	<b>Te</b> -2,2,4,6	<b>I</b> -1,1,2,3,4,5,6	<b>Xe</b> 0
<b>Tl</b> 1,3	<b>Pb</b> 2,4,	<b>Bi</b> 3,5	<b>Po</b> -2,2,4,6	<b>At</b> -1,1,3,5,7	<b>Rn</b> 0

Les éléments des groupes de gauche III<sub>a</sub> et IV<sub>a</sub> forment surtout des composés covalents. Les éléments du groupe V<sub>a</sub>, qui possèdent 5 électrons de valence, forment généralement des composés covalent AB<sub>3</sub>, ce qui leur confère la structure des gaz rares. Mais on observe déjà l'apparition du cation M<sup>+3</sup> pour certains d'entre eux.

Les deux groupes :chalcogènes VI<sub>a</sub> et halogènes VII<sub>a</sub> ont tendance à former des anions par gain respectivement de 2 électrons et 1 électron. Les éléments de ces groupes sont électro-négatifs et oxydants, surtout les halogènes.

Les gaz rares, de couche électronique externe saturée, sont très stables avec un état d'oxydation nul. Ils sont monoatomiques. C'est à partir des années soixante que les premiers composés à base de gaz rares ont été obtenus (XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub> XeF<sub>6</sub>) dans des conditions particulières.

## Bloc d

Les éléments de ce bloc sont de configurations électroniques externes (n-1)d<sup>x</sup>ns<sup>2</sup> avec 1≤x≤10. Ils sont connus sous le nom d'éléments de transition, puisqu'une fois l'orbitale ns est remplie, la sous couche (n-1)d est progressivement occupée avant d'entamer le remplissage du niveau np.

L'ensemble de ces éléments présente des propriétés semblables.

Tous les éléments sont des métaux et possèdent des degrés d'oxydation variables

Elément	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Structure électronique	d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	d <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	d <sup>3</sup> s <sup>2</sup>	d <sup>5</sup> s <sup>1</sup>	d <sup>5</sup> s <sup>2</sup>	d <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	d <sup>7</sup> s <sup>2</sup>	d <sup>8</sup> s <sup>2</sup>	d <sup>10</sup> s <sup>1</sup>	d <sup>10</sup> s <sup>2</sup>
Degrés d'oxydation	2 3	2 3 4	2 3 4 5	1 2 3 4 5 6	2 3 4 5 6 7	2 3 4 5 6	2 3 4 5	2 3 4	1 2 3	2

Les éléments de transition peuvent recevoir des doublets sur des orbitales libres et former des complexes ou des composés de coordination.

## Bloc f

Il est constitué de deux séries de 14 éléments. Les lanthanides correspondent au remplissage de la couche 4f et les actinides à celui de la couche 5f.

L'ensemble de ces éléments présente le degré d'oxydation usuel +II. Mais certains d'entre eux présentent en plus le degrés +II et +IV s'il conduit à une sous couche f totalement pleine ou à moitié remplie avec des spins parallèles.

<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
3,4	3,4	2,3	3	2,3	2,3	3	3,4	3,4	3	3	2,3	2,3	3
<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lw</b>
3,4	3,4,5	3,4,5,6	3,4,5,6	3,4,5,6	3,4,5,6	3,4	3,4	3	3	3	3	?	?

## 1.8. Variation des propriétés physiques et chimiques des éléments du système périodique

### 1.8.1. Etat standard des éléments

On définit l'état standard par une température de 298.3°K et une pression de 1 atmosphère. 92 éléments sont naturellement solides, 11 sont gazeux (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, He, Ne, Cl<sub>2</sub>, Ar, Kr, Xe, Rn) et 2 sont liquides (Hg, Br<sub>2</sub>) parmi 105 éléments.

### 1.8.2. Rayon atomique

La notion de rayon atomique est très arbitraire. Le rayon ne peut être défini que si l'atome est engagé dans une molécule. Il dépend de la nature des liaisons et du nombre de proches voisins.

Dans les composés on appelle rayon covalent la moitié de la distance séparant les deux noyaux liés par une seule liaison covalente simple.

Le long d'une période le rayon diminue par suite de l'augmentation de la charge nucléaire.

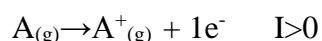
Le long d'une colonne le rayon augmente. Le phénomène d'augmentation de la charge est négligeable devant l'accroissement considérable du rayon dû au passage d'une couche d'ordre  $n$  à une couche d'ordre  $(n+1)$ .

Un cation est plus petit que l'atome neutre et d'autant plus petit que la charge est élevée.

Un anion est plus grand que l'atome neutre et d'autant plus grand que la charge est élevée.

### 1.8.3. Energie d'ionisation

Energie d'ionisation **I** est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome gazeux.

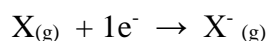


Le long d'une période l'énergie de la première ionisation augmente, car la force d'attraction augmente avec la charge du noyau.

Le long d'une colonne l'énergie d'ionisation diminue. Cette variation est due à la forte augmentation du rayon. Les électrons sont moins retenus par le noyau : effet d'écran.

### 1.8.4. Affinité électronique

Affinité électronique **A** est l'énergie mise en jeu lorsqu'un atome gazeux capte un électron : c'est l'énergie de formation d'un anion gazeux



Une forte affinité électronique signifie que l'anion  $X^-_{(g)}$  est plus stable que l'élément  $X_{(g)}$ . L'affinité électronique dépend d'un nombre important de paramètres :

- la charge nucléaire qui attire l'électron,

- la taille de l'atome, la distance à laquelle se trouve l'électron ajouté,
- le nombre d'électrons de l'atome receveur qui vont faire l'écran,
- la nature de l'orbitale s, p, d, ou f où logera l'électron.

L'ensemble de ces facteurs fait de l'affinité électronique une propriété complexe.

### 1.8.5. Electronégativité

L'électronégativité est la mesure de l'aptitude d'un atome engagé dans une molécule à attirer le doublet de liaison. Elle est liée à la nature des liaisons et des voisins d'un atome.

Mulliken a considéré l'électronégativité comme une moyenne arithmétique de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique :

$$X = 1/2(I + A)$$

Le long d'une période l'électronégativité croît.

Le long d'une colonne l'électronégativité décroît.

L'élément fluor F est le plus électronégatif,  $x=4.0$  et l'élément francium Fr est le plus électropositif,  $x=0.86$ .

## SEANCE 8 (14)

**Objectifs :** Répertorier les types de liaisons, identifier le type de liaison dans les composés chimiques, déterminer les formules développées des différents composés

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, comprendre les principes de formation des liaisons chimiques.

### Contenu : Chapitre 2 Liaisons chimiques

Liaisons chimiques classiques : liaisons covalente, ionique, coordinative et métallique ; détermination des formules développées des composés chimiques (oxydes, hydroxydes, acides, sels, complexes)

#### Activités :

1. Comparer les différents types de liaisons,
2. Illustrer les liaisons,
3. Regrouper les types de liaison par type de composés,
4. Déterminer les formules développées des composés minérales.

## CHAPITRE II LIAISON CHIMIQUE

### 2.1. Liaison chimique intramoléculaire

#### 2.1.1. Liaison covalente

Liaison covalente se forme entre deux atomes par la mise en commun d'une paire d'électrons, chaque atome fournit un électron célibataire – liaison simple ou de deux ou trois paires - liaison covalente multiple

On distingue deux types de liaison covalente : liaison covalente non polaire et liaison covalente polaire :

- Liaison covalente non polaire se forme entre deux atomes identiques  
 $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,.....
- Liaison covalente polaire se forme entre deux atomes ayant des électronégativités différentes. La paire de liaison est attirée plus fortement par l'atome plus électronégatif. Ce qui implique l'apparition d'une charge partielle négative sur l'atome plus électronégatif et d'une charge partielle positive sur l'atome moins électronégatif.  
 $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,.....

#### 2.1.2. Liaison ionique

La liaison ionique est considérée comme la limite d'une liaison covalente polaire. Elle s'établit entre deux atomes dont la différence d'électronégativité est supérieure ou égale à 2.

On considère qu'il y a transfert d'un ou plusieurs électrons célibataires d'un élément moins électronégatif vers un élément plus électronégatif.

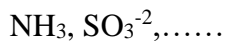
$\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,.....

La liaison ionique est formée par attraction électrostatique des ions qui s'associent soit à des molécules polaires dans les solvants soit entre eux dans les cristaux ioniques.

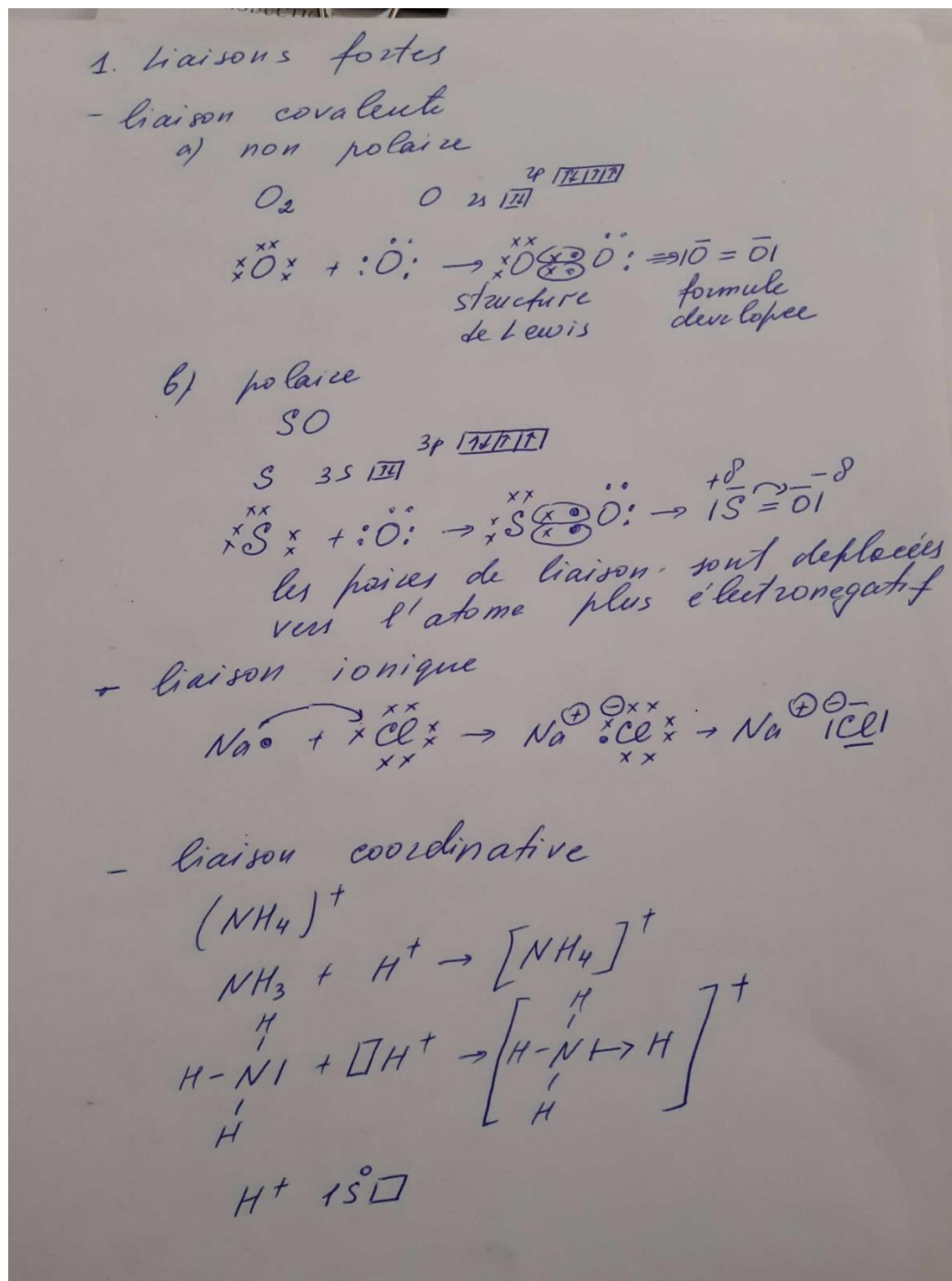
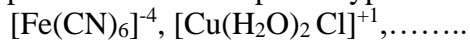


### 2.1.3. Liaison de coordination

La liaison de coordination se forme par une paire d'électrons fournie par un seul partenaire, le deuxième fournit une orbitale libre.



Les complexes sont formés par ce type de liaison.

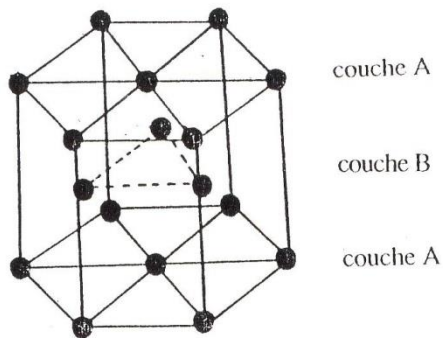


### 2.1.4. Liaison métallique

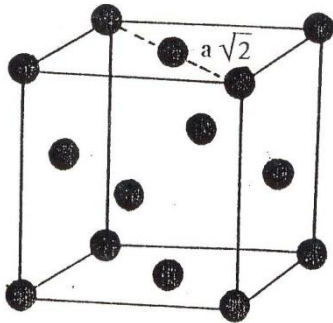
La liaison métallique est formée par les cations métalliques et l'ensemble des électrons (gaz électronique). Les cations forment une structure compacte appelée empilement.

Les métaux se cristallisent selon trois types d'empilements :

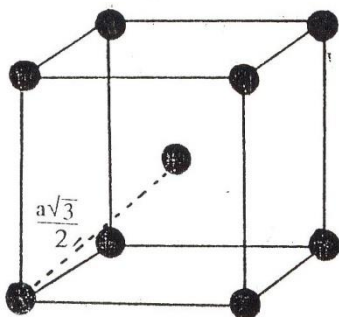
- Empilement hexagonal compact (H.C.). Les métaux qui cristallisent dans le système H.C. sont Li, Be, Na, Mg, Ca, Sc, Ti, Fe, Co, Zn, Sr, Zr, Tc, Ru, Hf, Re, Os,.....



- Empilement cubique faces centrées (C.F.C.) . Les métaux qui cristallisent dans le système C.F.C. sont Li, Na, K, Sc, Ti, Fe, V, Cr, Mn, Rb, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Hf, Ta.....



- Empilement cubique centré (C.C.). Les métaux qui cristallisent dans le système C.C. sont Li, Na, Al, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, An, Pb,.....



### 2.1.5. Propriétés physiques des métaux

Les métaux sont malléables et ductiles. On peut les tirer et les déformer dans plusieurs directions. Cette caractéristique suppose la possibilité d'un déplacement ou d'un glissement des plans de cations les uns par rapport aux autres sans qu'il y ait rupture du réseau, ce qui explique la stabilité du cristal tant que le gaz électronique tolère la contrainte et continu d'assurer la cohésion de l'ensemble du métal. Cette propriété est à l'origine des fortes densités et des températures de fusion élevée des métaux.

Les métaux ont la conductibilité thermique très importante. Si le métal est chauffé dans un point, la délocalisation des électrons permet le transfert de l'énergie thermique par leur agitation. D'où une propagation de la chaleur dans tout le métal provoquant ainsi une élévation de la température du solide dans sa totalité.

Les métaux sont aussi de bons conducteurs électriques. Sous l'effet d'un champ électrique, même faible, on a le passage d'un courant, ce qui est lié à la facilité qu'ont les électrons à se déplacer dans le solide.

Les métaux sont de bons réflecteurs de la lumière. Les électrons libres sont excités par le champ électromagnétique du rayonnement incident, par désexcitation ils réémettent les radiations lumineuses absorbées sans perte d'énergie.

## 2.2. Liaison faible, intermoléculaire.

C'est une liaison particulière comparée à celle étudiée précédemment par la nature de son énergie relativement faible et son caractère intermoléculaire.

Ce type de liaison, d'origine électrostatique, est issu d'interaction entre :

- dipôles dont la nature de la liaison est étroitement liée au caractère ionique des molécules : liaison de Van Der Waals ;
- molécules contenant une liaison F-H, N-H ou O-H : liaison hydrogène.

### 2.2.1. Liaison de Van Der Waals

L'énergie des liaisons de Van Der Waals est très faible 1-10 kJ/mol. D'où les basses températures de fusion des composés moléculaires.

On distingue trois types :

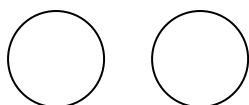
- Liaison de Keesom, elle se forme entre deux dipôles permanents, les dipôles interagissent les uns sur les autres comme des charges électriques ordinaires, ces dipôles s'orientent de telle manière que l'extrémité positive de l'un soit dirigée vers l'extrémité négative de l'autre ;



- Liaison de Debye, elle se forme entre les molécules non polaires et les dipôles. Les dipôles créent un champ électrique qui agit sur les molécules neutres conduisant à la polarisation des molécules non polaires, on assiste à la formation d'un dipôle induit ;



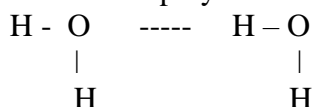
- Liaison de London, elle se forme entre deux molécules non polaires ; les électrons étant en mouvement, même lorsque la molécule est non polaire, à un moment donné, elle peut se transformer en dipôle instantané et donc entrer en réaction avec d'autres molécules.



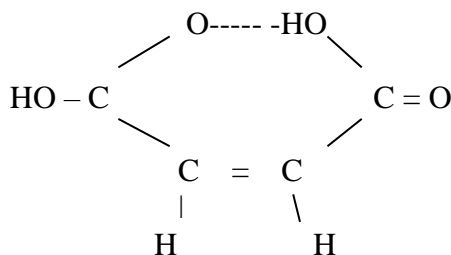
### 2.2.2. Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est formée par attraction électrostatique qui s'établit entre un hydrogène déjà engagé dans une liaison de covalence et un autre atome très électronégatif de petit rayon lui-même déjà engagé dans une liaison de covalence.

C'est l'association d'un groupement HX (HF, HO, HN) avec l'atome porteur d'un doublet libre d'une deuxième molécule qui peut être F, O ou N. Elle conduit à la formation de chaînes moléculaires ou des polymères tels que (HF)<sub>n</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,...



La liaison hydrogène peut se former également à l'intérieur d'une molécule, si la molécule contient les deux groupements H-X et Y. Ce type de liaison est très fréquent dans les molécules organiques. Il conduit à la formation d'un cycle de cinq à six atomes. Il porte le nom de chélation et donne naissance à des composés : les chélates.

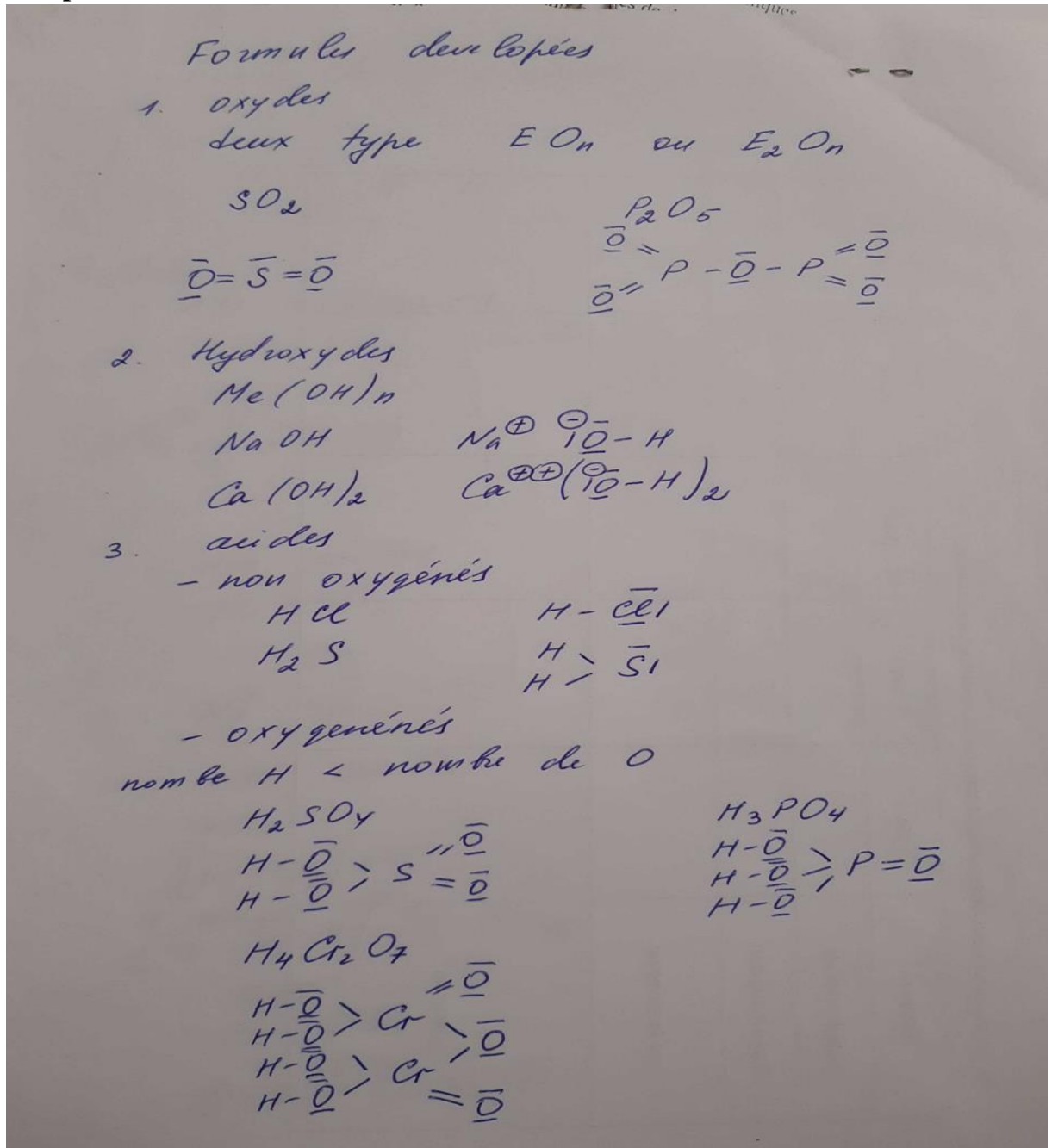


Acide maléique

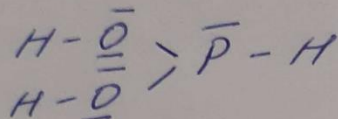
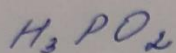
La liaison hydrogène est responsable des températures de fusion et d'ébullition de l'eau élevées, et aussi des basses températures de fusion et d'ébullition des composés chélates.

## 2.3. Formules développées (démonstration en directe)

1. Oxydes,
2. Bases,
3. Acides,
4. Sels :
  - a. Ordinaires,
  - b. Acides,
  - c. Doubles.
5. Complexes

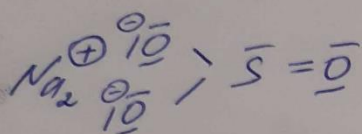
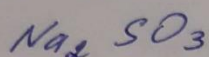


- nombre de H > nombre de O

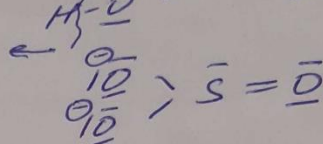
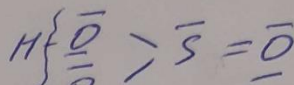


4. sels

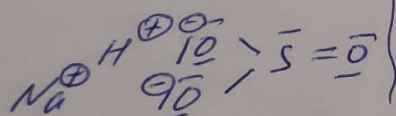
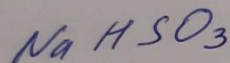
- sels ordinaires



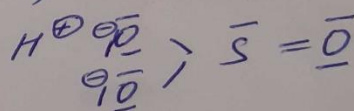
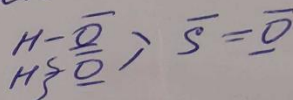
acide  $H_2SO_3$



- sels acides

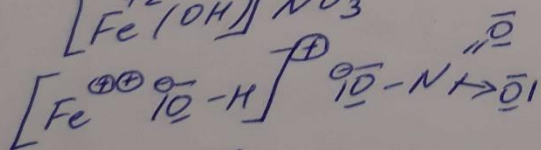
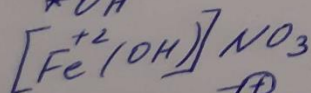


acide  $H_2SO_3$

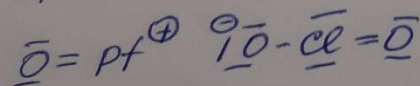
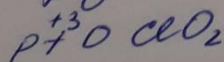


- sels doubles

\*OH<sup>-</sup>



\*O<sup>-2</sup>



## SEANCE 9 (15)

**Objectifs :** Savoir représenter les orbitales hybrides et non hybrides, proposer les types d'hybridation des atomes dans les molécules, former des liaisons et déterminer la forme spatiale de la molécule en fonction du type d'hybridation de l'atome central.

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, comprendre les principes de formation des liaisons chimiques  $\sigma$  et  $\pi$ .

### Contenu : Chapitre 2 Liaisons chimiques, Hybridation des orbitales

Orbitale Atomique : Définition, la forme des orbitale atomique s, p, d ; l'hybridation des orbitales atomique : sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>, sp<sup>3</sup>d<sup>1</sup>, sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> ; la forme des orbitales hybrides et leur disposition dans l'espace.

#### Activités :

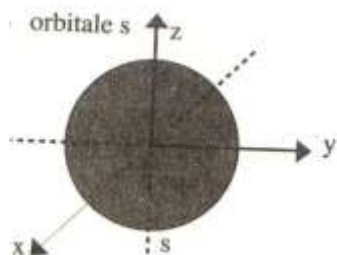
1. Comparer les formes des orbitales,
2. Différencier les liaisons sigma  $\sigma$  et les liaisons  $\pi$ ,
3. Représenter les orbitales, formées par ces liaisons,
4. Etablir les structures hybrides et leurs formes spatiales.

### 2.3. Orbitales moléculaires

#### 2.3.1. Présentation des orbitales atomiques

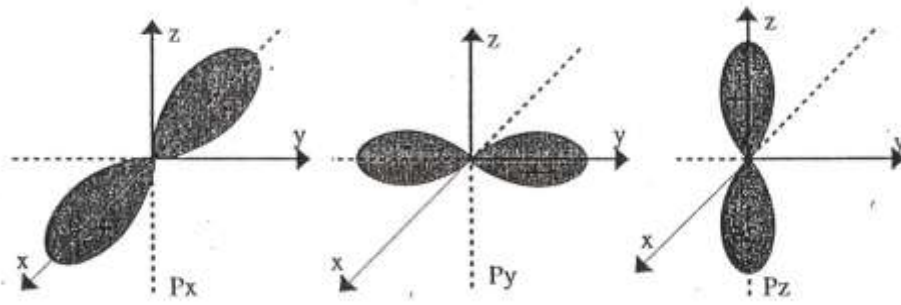
Un volume de l'espace dans lequel la probabilité de présence de l'électron ou de la paire d'électrons est de 90-99% est nommé orbitale atomique. On distingue les orbitales atomiques :

- orbitale s,  $l=0$ ,  $m=0$ . La probabilité de trouver l'électron à une distance « r » du noyau est décrite par une surface sphérique ;

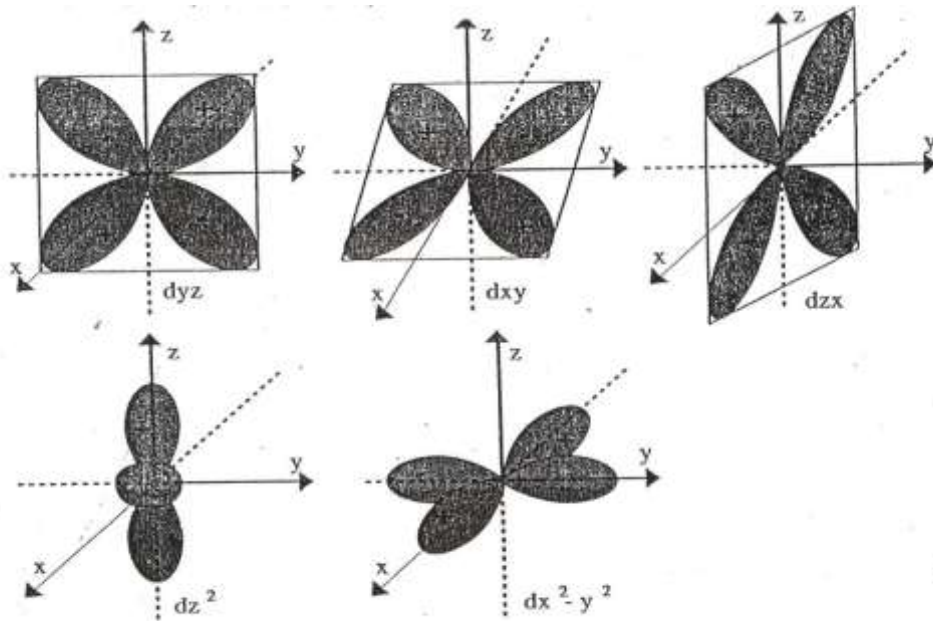


- orbitale p,  $l=1$ ,  $m=(-1, 0, +1)$ . L'orbitale est représentée par deux sphères cotangentes orientées le long des axes (ox, oy, oz) ;





- orbitale **d**,  $l=2$ ,  $m=(-2,-1,0,+1,+2)$ .



### 2.3.2. Hybridation des orbitales

Les orbitales qui interviennent dans la formation des liaisons ne sont pas toujours des OA pures mais souvent des orbitales mixtes ou hybrides, formées par mélange ou combinaison d'orbitales.

Exemple :  $sp^3$  hybridation tétraédrique

Hybridation  $sp^3$  signifie qu'on a combiné une orbitale s avec trois orbitales p. La forme de l'orbitale hybride obtenue présente une forme intermédiaire entre celle d'une orbitale s et celle d'une orbitale p





Les orbitales mixtes sont égales et orientées vers les sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre est le noyau de l'atome.

Il existe plusieurs types d'hybridation présentés dans le tableau ci-dessous :

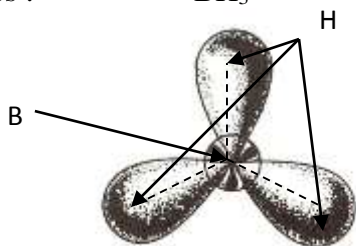
Type d'hybridation	Géométrie	Exemples
<b>sp</b>	diagonale 180°	BeH <sub>2</sub> Be*(4) 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> 2p <sup>1</sup>  H—Be—H
<b>sp<sup>2</sup></b>	trigonale plane, 120°	BF <sub>3</sub> B*(5) 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> 2p <sup>2</sup>  F—B—F   F
<b>sp<sup>3</sup></b>	tétraédrique	CH <sub>4</sub> C*(6) 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> 2p <sup>3</sup> H   H—C—H   H
<b>sp<sup>3</sup>d<sup>1</sup></b>	bipyramidale	PCl <sub>5</sub> P*(15) 3s <sup>1</sup> 3p <sup>3</sup> 3d <sup>1</sup> Cl   Cl—P—Cl /  \ Cl    Cl
<b>sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup></b>	octaédrique	SF <sub>6</sub> S*(16) 3s <sup>1</sup> 3p <sup>3</sup> 3d <sup>2</sup>  F  F  F         S         F  F  F

La présence des paires d'électrons libres qui ne participent pas à la formation des liaisons influence la structure géométrique des molécules.

Exemples :

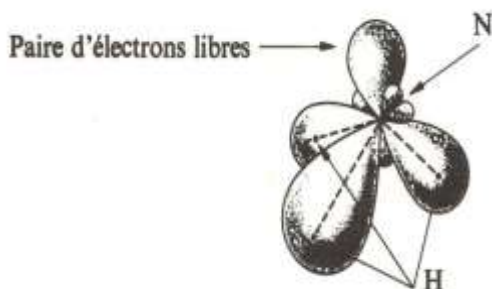
BH<sub>3</sub>

Molécule plane 120°





Molécule pyramidale



### 2.3.3. Liaison chimique et les orbitales moléculaires OM.

Les orbitales moléculaires  $\sigma$ , liaisons  $\sigma$  se forment lors d'un recouvrement maximum des orbitales atomiques pures ou hybrides:

- **s-s** Les orbitales s sont de symétrie sphérique, le recouvrement des orbitales peut se réaliser dans toutes les directions ;

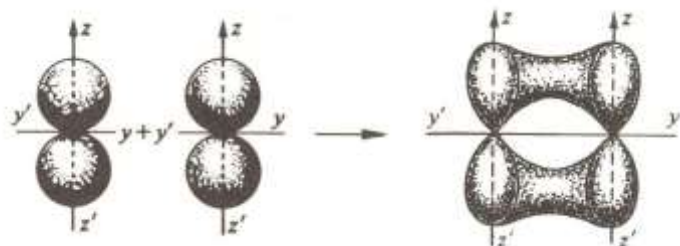


- **s-p** La liaison  $\sigma$  se forme entre une orbitale s et une orbitale p si le centre de l'orbitale s se situe sur l'axe de l'orbitale p ;

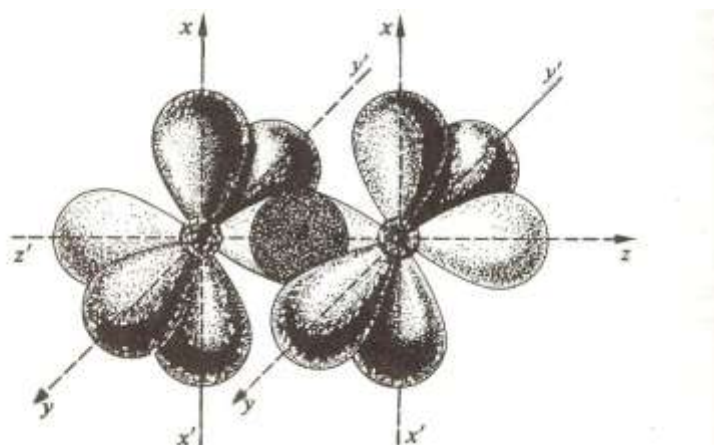


- **p-p** La liaison  $\sigma$  se forme entre deux orbitales p, si leurs axes coïncident ;
- La liaison  $\sigma$  se forme entre des orbitales hybrides, si leurs axes coïncident ;
- La liaison  $\sigma$  se forme entre une orbitale hybride et une orbitale non hybride s, si le centre de l'orbitale s se situe sur l'axe de l'orbitale hybride,
- La liaison  $\sigma$  se forme entre une orbitale hybride et une orbitale p non hybride, si leurs axes coïncident.

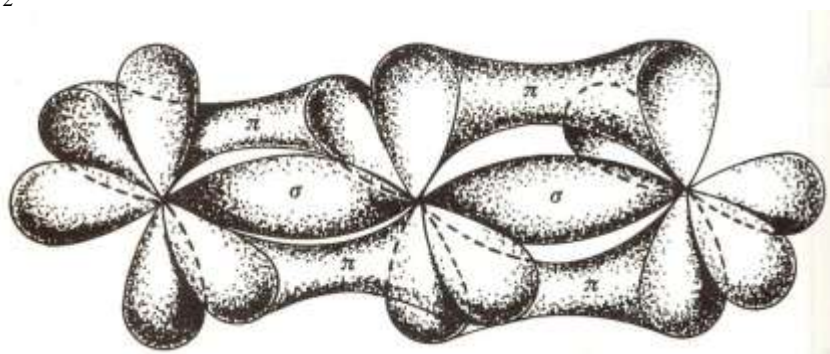
Les orbitales  $\pi$  ou liaisons  $\pi$  se forme par recouvrement latéral de deux orbitales p ayant le même plan nodal



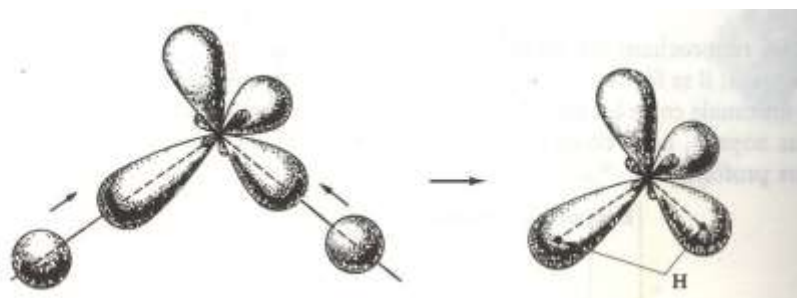
Exemples des molécules :  $F_2$  ,  $CO_2$  ,  $H_2O$ ,  
 $F_2$



$CO_2$



$H_2O$



## SEANCE 10 (16)

**Objectifs :** Déterminer le type de la molécule  $AX_nE_m$ , le type d'hybridation des orbitales et la géométrie de la molécule, représenter la molécule dans l'espace

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, calculer le nombre des doublets liants  $\sigma$ , des paires propres à l'atome central, déterminer le type de la molécule  $AX_nE_m$  type d'hybridation des orbitales et la géométrie de la molécule

### Contenu : Chapitre 2 Liaisons chimiques, méthode des orbitales atomiques

Méthode des orbitales atomiques (Gillespie) : Calcul du nombre des doublets liants  $\sigma$ , des paires propres à l'atome central, type de la molécule  $AX_nE_m$ , type d'hybridation des orbitales et la géométrie de la molécule

#### Activités :

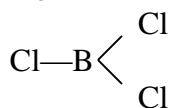
1. Identifier l'atome central,
2. Déterminer les doublets liants et les doublets propres à l'atome central,
3. Déterminer le type d'hybridation de l'atome central,
4. Déterminer le type de la molécule,
5. Déterminer la géométrie de la molécule et faire la représentation.

#### 2.3.4. Méthode des orbitales atomiques (V.S.E.P.R.)

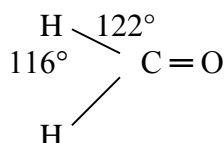
La méthode des OA est basée sur le fait que c'est l'arrangement des « n » doublets liants X et des « m » doublets non liants E autour de l'atome central A qui détermine la forme de la molécule. On cherche la disposition géométrique qui porte au maximum la distance entre les paires qui se repoussent mutuellement. Dans le cas d'une covalence multiple, on ne considère qu'un seul doublet liant. Les doublets liants imposent la direction de la liaison.

Considérons :

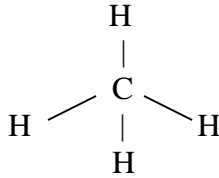
- Atome central n'ait que des paires liantes ( $AX_n$ ) :
  1. 2 paires liantes  $AX_2$ , la molécule a une forme linéaire,  $n=2$  ;  
 $O = C = O$
  2. 3 paires liantes  $AX_3$ , la molécule a une forme angulaire de  $120^\circ$ ,  $n=3$  ;  
 $BCl_3$



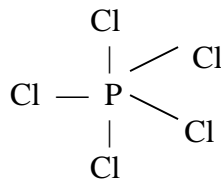
La présence d'une double liaison (un nuage électronique plus volumineux repousse les paires simples) explique les écarts à la valeur de  $120^\circ$  observés dans les molécules  $AX_3$  ayant une liaison  $\pi$ .



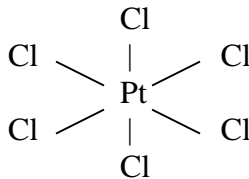
3. 4 paires liantes  $AX_4$ , la molécule a une forme tétraédrique, angle  $109.5^\circ$ ,  $n=4$  ;



4. 5 paires liantes  $AX_5$ , la molécule a une forme d'une bipyramide à base triangulaire,  $n=5$  ;

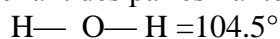


5. 6 paires liantes  $AX_6$ , la molécule a une forme d'un octaèdre,  $n=6$ .  
 $PtCl_6$



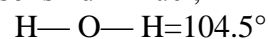
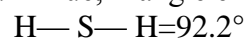
- La molécule est constituée des atomes ayant des paires liantes et non liantes  $AX_nE_m$ . L'ensemble des doublets liants et non liants ( $n+m$ ) se dispose comme précédemment mais on observe des modifications d'angle dues au fait que le doublet non liant est plus volumineux que le doublet liant car il ne subit que l'attraction du noyau central. On observe une diminution de l'angle reliant des paires liantes.

Exemple :  $AX_2E_2$ ,  $H_2O$

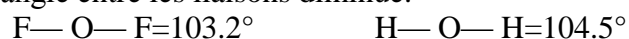


La variation d'angle entre les molécules de même type  $AX_nE_m$  s'explique par la différence d'électronégativité soit de l'atome central, soit des atomes liés :










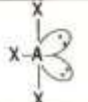



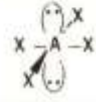
- atomes centraux différents. Lorsque l'électronégativité de l'atome central diminue, l'angle entre les liaisons diminue ;



2. atomes liés différents. Lorsque l'électronégativité des atomes liés augmente, l'angle entre les liaisons diminue.



Dans les deux cas les paires liantes sont repoussées vers les atomes liés et la répulsion entre l'atome central et chaque atome lié diminue, d' l'angle de liaison plus petit.

n	X	E	Type	Géométrie prévue
2	2	0	AX <sub>2</sub>	Linéaire 
3	3	0	AX <sub>3</sub>	Triangle équilatéral 
	2	1	AX <sub>2</sub> E	Forme en V avec un angle voisin de 120° 
4	4	0	AX <sub>4</sub>	Tétraèdre régulier 
	3	1	AX <sub>3</sub> E	Pyramide à base triangulaire 
	2	2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Forme en V avec un angle voisin de 109° 
	1	3	AXE <sub>3</sub>	Linéaire 
5	5	0	AX <sub>5</sub>	Bipyramide à base triangulaire 
	4	1	AX <sub>4</sub> E	Bipyramide triangulaire avec un sommet vide 
	3	2	AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	En forme de T 
	2	3	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Linéaire 
6	6	0	AX <sub>6</sub>	Octaèdre 
	5	1	AX <sub>5</sub> E	Pyramide à base carrée 
	4	2	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Plan carré 

## SEANCE 11 (17)

**Objectifs :** Savoir construire un diagramme de niveaux énergétiques des orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$  ; calculer à l'aide du diagramme l'ordre de liaison ; estimer la possibilité de formation de la molécule et des propriétés paramagnétiques et diamagnétiques

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, comprendre la méthode des orbitales moléculaires : définitions des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  liantes, antiliantes et non liantes, construction des diagrammes des orbitales moléculaires des composés chimiques, détermination de l'ordre de liaison

### Contenu : Chapitre 2 Liaisons chimiques, méthode des orbitales moléculaires

Méthode des orbitales moléculaires : définitions des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  liantes, antiliantes et non liantes, construction des diagrammes des orbitales moléculaires des composés chimiques, détermination de l'ordre de liaison

#### Activités :

1. Comparer la représentation des orbitales atomiques et moléculaires,
2. Représenter les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires,
3. Identifier les orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$ ,
4. Calculer à l'aide du diagramme l'ordre de liaison.

#### 2.4.5. Méthode des orbitales moléculaires (L.C.A.O. Linear Combination of Atomic Orbitals)

On considère que dans une molécule, les électrons sont soumis au champ exercé par tous les noyaux liés entre eux, sont décrit par des fonctions d'onde appelées orbitales moléculaires OM. A chaque OM est associé un niveau énergétique. On admet que l'OM est une combinaison linéaire des orbitales atomiques. Le nombre des OM est égal au nombre des OA combinées. Deux orbitales atomiques seront en interaction si le domaine de probabilité qu'ils définissent peut se recouvrir dans l'espace.

L'OM a les mêmes propriétés que les OA dont elle est issue :

- si elle a une symétrie de rotation par rapport à l'axe internucléaire de la liaison, elle est de type  $\sigma$  (recouvrement frontal) ;  

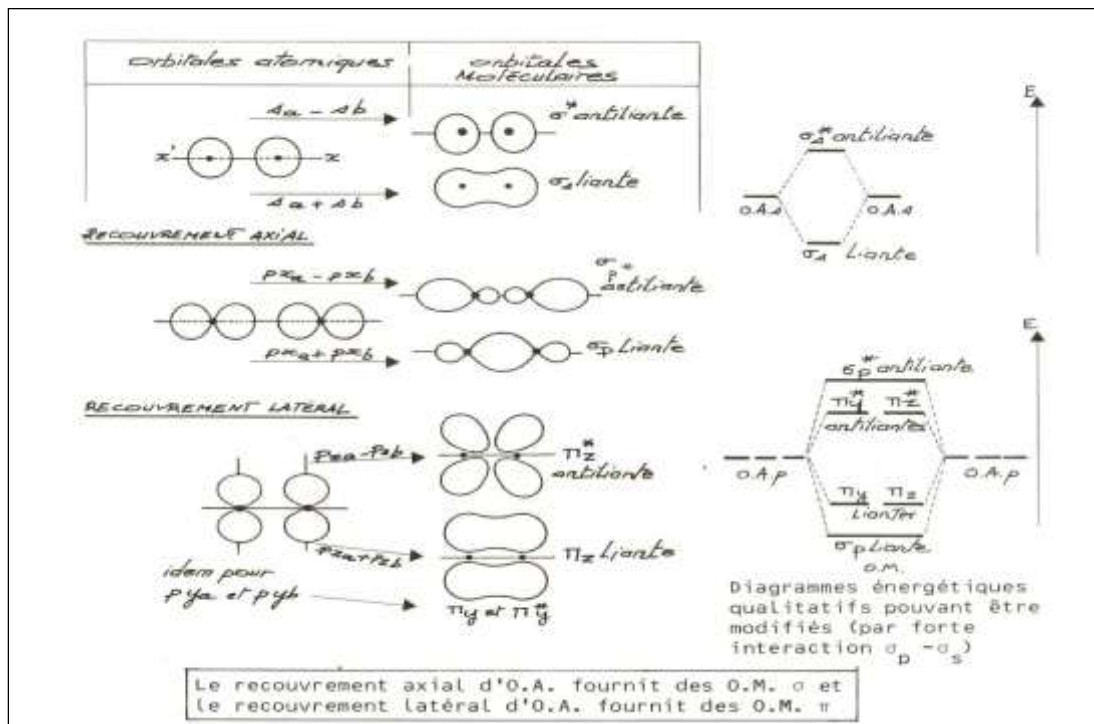
**s-s****s-p****p-p**
- si elle est symétrique par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire, elle est de type  $\pi$  (recouvrement latéral).

**p-p**

La combinaison d'une OA d'énergie  $E(A)$  avec une OA d'énergie  $E(B)$  conduit à la formation de deux orbitales moléculaires :

- une orbitale dont l'énergie est inférieure au niveau initial le plus bas (forte probabilité de présence d'électrons entre deux atomes) – OM liante ;
- une orbitale dont l'énergie est supérieure au niveau initial le plus haut (faible probabilité de présence d'électrons entre deux atomes) – OM antiliante ;

Exemples : Combinaison 1s(A) et 1s(B), [ $E(A) > E(B)$ ] et combinaison des orbitales p de deux atomes A et B, conduisant à la formation de 6 OM.



$(p_z^A, p_z^B)$  – recouvrement frontal  $\sigma_z^l$   $\sigma_z^*$

$(p_y^A, p_y^B)$  - recouvrement latéral  $\pi_y^l$   $\pi_y^*$

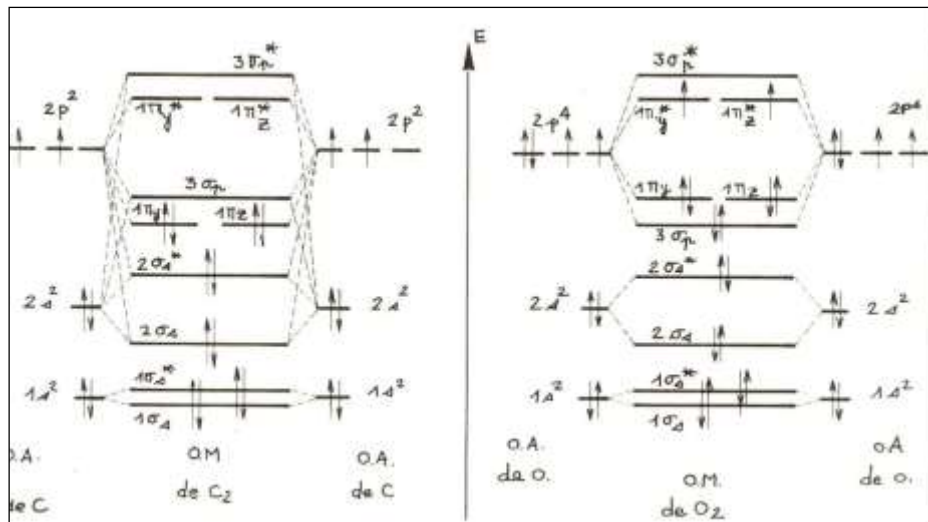
$(p_x^A, p_x^B)$  – recouvrement latéral  $\pi_x^l$   $\pi_x^*$

- une orbitale liante est toujours plus stable qu'une orbitale antiliante ;
- une orbitale liante  $\sigma$  est toujours plus stable qu'une orbitale liante  $\pi$  sauf dans le cas où il y a mélange notable s-p ;
- une orbitale antiliante  $\pi$  est plus stable qu'une orbitale antiliante  $\sigma$ .

Considérons des différentes molécules :

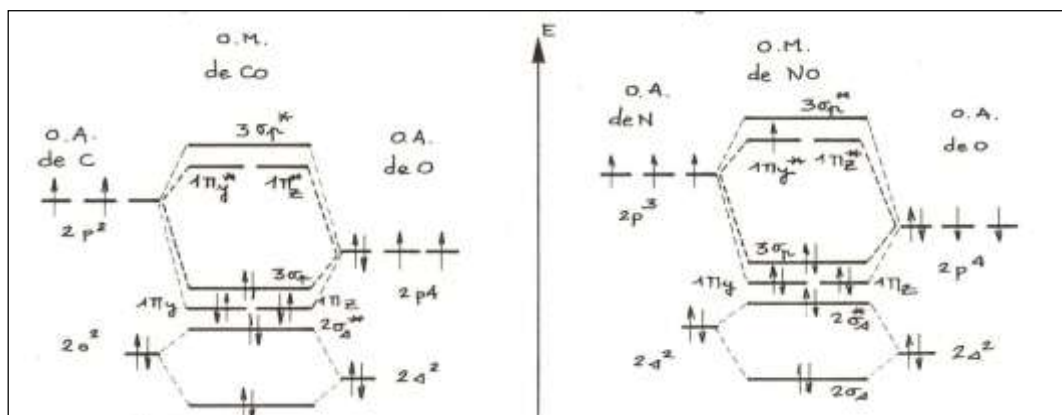
- cas des molécules diatomiques homo nucléaires de la deuxième période





On distingue deux types de diagrammes d'énergie qui dépendent de la différence d'énergie entre les niveaux des OA 2s et 2p ;

- cas des molécules diatomiques hétéronucléaires



#### 2.4.5.1. Remplissage des orbitales moléculaires, ordre de liaison OL

Le remplissage des OM par les électrons initialement décrits par les OA de valence combinée suit les mêmes règles que celles du remplissage des OA :

- une OM ne peut décrire que 2 électrons de spin opposés ;
- principe de stabilité : les OM de plus basse énergie sont d'abord occupées ;
- règle de Hund : si plusieurs OM de même énergie sont disponibles on en utilise un nombre maximum (électrons découplés à spin parallèle).

Ordre de liaison indique les principales densités électroniques (liaisons) :

$$OL = (\text{nombre d'électrons des OM liantes} - \text{nombre d'électrons des OM antiliantes}) / 2$$

Si OL est égal à 0, la molécule ne peut pas exister.

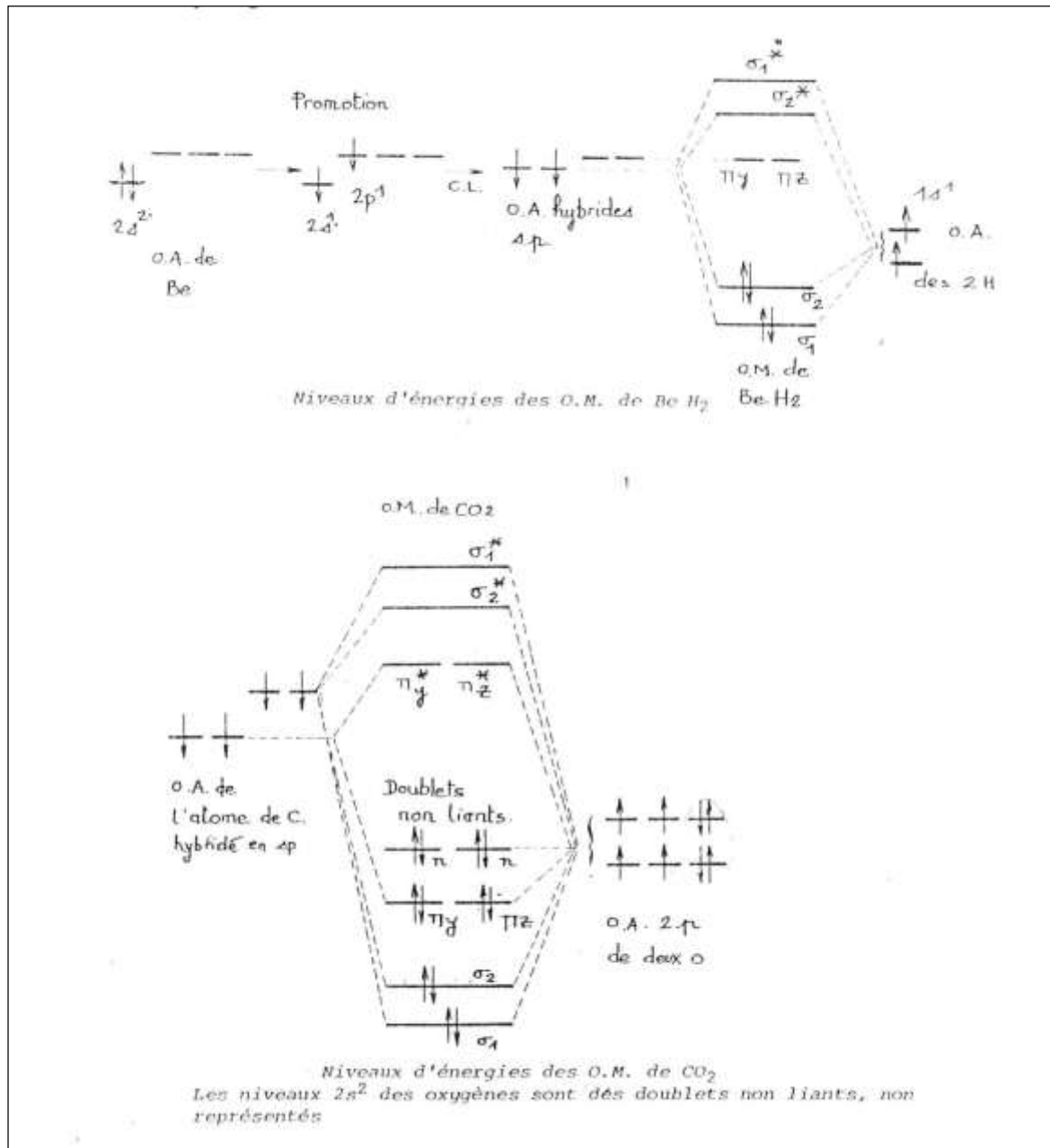
#### 2.4.5.2. Exemples des molécules polyatomiques

Pour décrire les molécules à l'aide des OM il est nécessaire d'utiliser les OA hybrides de l'atome central qui par combinaison linéaire avec les OA des autres atomes va fournir des OM contenant des doublets de liaison et des doublets non liant.

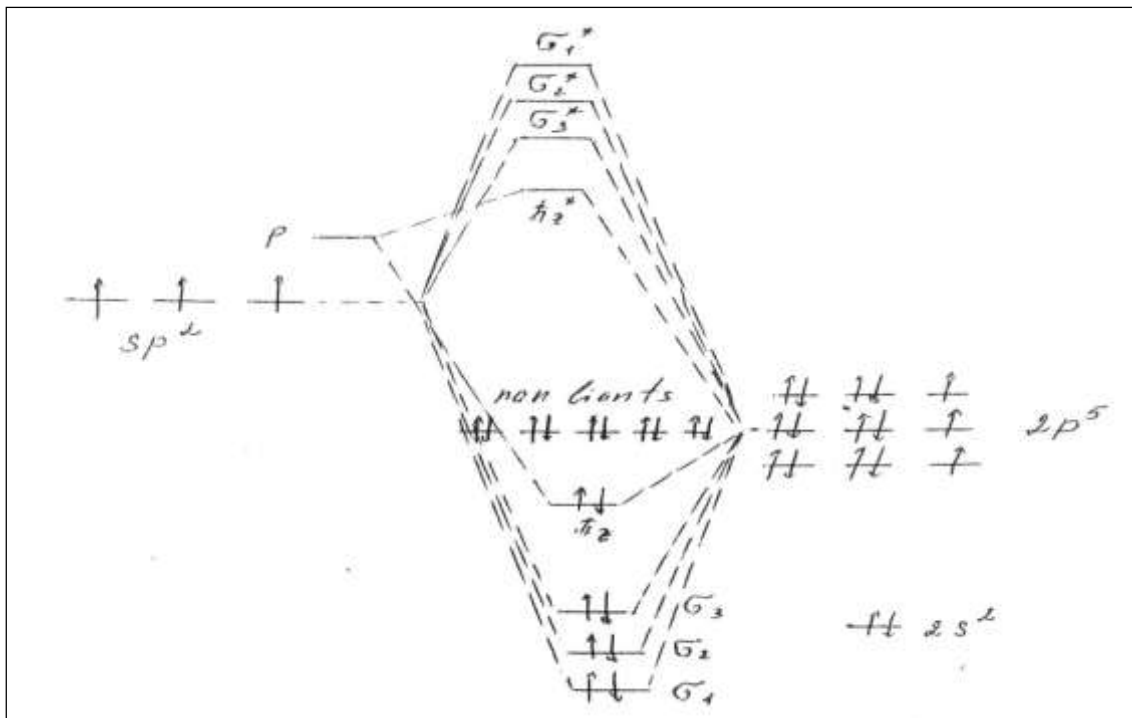
II La molécule  $AX_2$ , atome central hybridé en  $sp$  ;

$BeH_2$

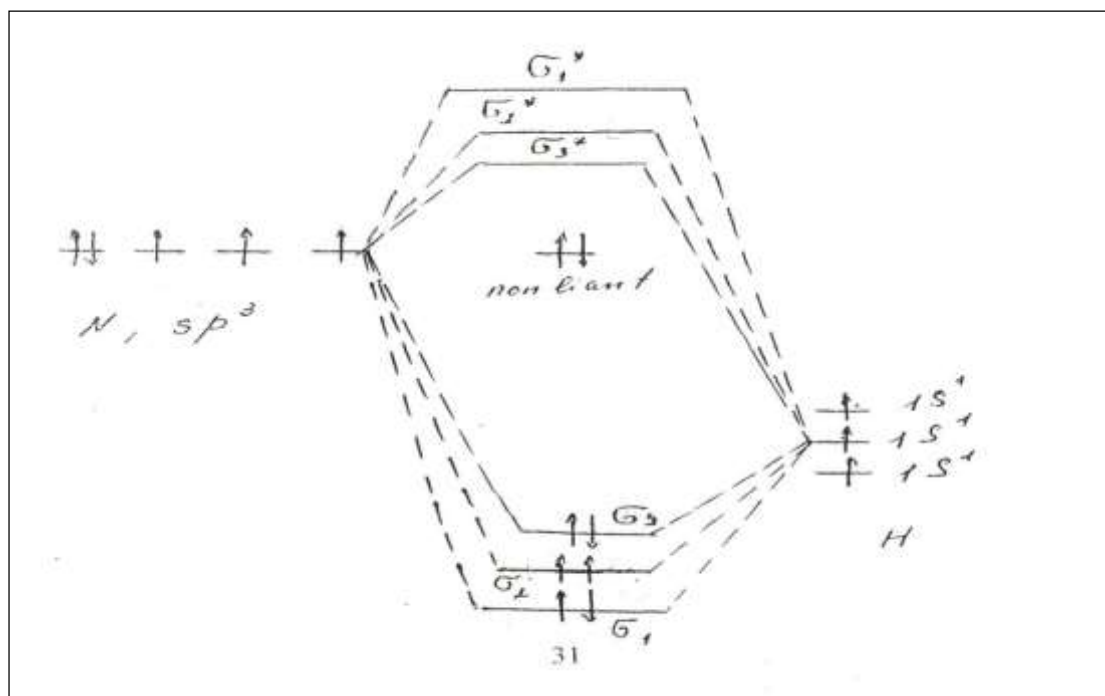
Le recouvrement axial des deux OA hybrides de Be par des OA pures  $1s$  des deux atomes d'hydrogène fournissent deux OM d'énergie voisine notées  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$



- la molécule  $AX_3$ , l'atome central est hybridé en  $sp^2$   
 $BF_3$



- les molécules  $AX_4$ ,  $AX_3E$ ,  $AX_2E_2$ , l'atome central est hybridé en  $sp^3$   
 $NH_3$



## **SEANCE 12 (18)**

**Objectifs :** Savoir déterminer les structures spatiales des molécules en utilisant la Méthode de Gillespie et construire des diagrammes énergétiques des orbitales moléculaires et prédire la forme et la possibilité de formation des molécules.

**Consignes/Activités d'introduction :** lire les notes de cours, déterminer les structures spatiales des molécules, construire un diagramme de niveaux énergétiques des orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$  ; calculer à l'aide du diagramme l'ordre de liaison, estimer la possibilité de formation de la molécule et des propriétés paramagnétiques et diamagnétiques.

### **Contenu : Travaux dirigés. Méthode de Gillespie, méthode des orbitales moléculaires**

Méthode des orbitales moléculaires : définitions des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  liantes, antiliantes et non liantes, construction des diagrammes des orbitales moléculaires des composés chimiques, détermination de l'ordre de liaison

### **Activités : Méthode de Gillespie**

1. Identifier l'atome central,
2. Déterminer les doublets liants et les doublets propres à l'atome central,
3. Déterminer le type d'hybridation de l'atome central,
4. Déterminer le type de la molécule,
5. Déterminer la géométrie de la molécule et faire la représentation,

### **Activités : Méthodes des orbitales moléculaires**

1. Représenter les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires,
2. Identifier les orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$ ,
3. Calculer à l'aide du diagramme l'ordre de liaison.

I. En utilisant la méthode des orbitales atomiques complétez le tableau suivant

Composé	$(\text{CO}_3)^{2-}$	$(\text{BrF}_4)^-$	$\text{XeOCl}_2$	$(\text{NH}_4)^+$	$\text{O}_3$
Type de molécule					
Typé d'hybridation					
Type de géométrie					
Présentation					

Composé	$(\text{SO}_3)^{2-}$	$(\text{SbF}_5)^{-2}$	$\text{XeO}_2 \text{Cl}_2$	$(\text{PF}_3)^+$	$\text{NOBr}$
Type de molécule					
Typé d'hybridation					
Type de géométrie					
Présentation					

- II. En utilisant la méthode des orbitales moléculaires, construire le diagramme des orbitales, calculez l'ordre de liaison.
- Préciser la configuration des OM de  $O_2^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ . On définira pour chacune de ces espèces l'ordre de liaison et on les classera : par distance intermoléculaire décroissante et par énergie de liaison croissante.
  - Parmi les espèces suivantes :  $N_2$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ,  $C_2$ ,  $F_2$ ,  $CN$ , quelles sont celles qui sont vraisemblablement stabilisées : par addition d'un électron pour former  $AB^-$ , par ionisation en  $AB^+$  ?

ENSI UL

**PRATIQUE CHIMIQUE**

**Master professionnel**

**CHIMIE**

*2020-2021*



## **TP 1 Dosage de bioxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2$ par permanganate de potassium $\text{KMnO}_4$**

### **1.1 Généralités**

La manganimétrie comprend tous les dosages qui peuvent être faits à l'aide du permanganate de potassium, oxydant énergique en milieu neutre, acide ou alcalin. Les produits de réaction diffèrent suivant le pH du milieu. En milieu neutre ou alcalin, il se forme de l'oxyde de manganèse, de couleur brune, qui trouble la solution et empêche de voir nettement la fin de la réaction (changement de couleur). En milieu acide (sulfurique), il se forme le sulfate de manganèse II et la fin de la réaction est remarquée par la disparition de la coloration rose violacée de la solution.

### **1.2 Réactifs :**

- bioxyde d'hydrogène de titre inconnu ;
- permanganate de potassium, 0.05N ;
- acide sulfurique, 2N.

### **1.3 Manipulations :**

- prélever 2.5 ml d'une solution  $\text{H}_2\text{O}_2$  ;
- introduire la substance dans un ballon jaugé de 100 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ;
- remuer la solution ;
- verser la solution de  $\text{KMnO}_4$  dans la burette ;
- verser dans l'erlenmeyer, à l'aide d'une pipette graduée, 20 ml de solution préparée de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et ajouter 10 ml de la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2N ;
- effectuer le dosage de la solution  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{KMnO}_4$  en versant goutte à goutte la solution de  $\text{KMnO}_4$  jusqu'à l'apparition de la coloration rose ;
- déterminer la quantité de  $\text{KMnO}_4$  versée ;
- faire trois essais et prendre la moyenne.

### **1.4 Résultats :**

- écrire la réaction d'oxydoréduction de titrage ;
- calculer la concentration en bioxyde d'hydrogène de la solution étudiée (2.5ml) et la masse de bioxyde d'hydrogène dans cette solution.

## TP 2 Préparation et dosage d'une solution de l'acide sulfurique

### 1.1 Généralités

Toutes les méthodes volumétriques de dosage des solutions acides ou basiques sont désignées sous le nom d'acidimétrie ou d'alcalimétrie.

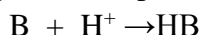
L'ensemble d'acidimétrie et d'alcalimétrie est désigné sous le nom de protométrie.

A l'aide de protométrie on détermine la quantité d'ions d'hydrogène (protons) qu'on met en jeu dans une réaction.

Comme l'acide est capable de céder des protons, en déterminant la quantité de protons qui ont été cédés, et on dose ainsi l'acidité.



Une base étant capable de capter des protons, est donc antagoniste d'un acide.



Pour doser une solution acide, on ajoute une solution de base de titre connu, et, inversement, une solution alcaline est titrée au moyen d'une solution acide de titre connu (concentration connue).

Dans les dosages acidimétrique ou alcalimétrique, on ajout toujours un indicateur coloré, substance qui, par changement de couleur, marque la fin de la réaction.

### 1.2 Réactifs :

- acide sulfurique à 10% massique ;
- acide sulfurique, 2N ;
- hydroxyde de sodium, 0.1N ;
- indicateur méthylorange.

### 1.3 Manipulations :

- préparer 50 ml d'acide sulfurique 0.1N à partir d'une solution de l'acide sulfurique à 10% massique (masse volumique  $\rho = 1.069 \text{ g/ml}$ ) dans une fiole jaugée ;
- verser dans une éprouvette N°1, 2 ml d'une solution de l'acide sulfurique 0.1N et dans une éprouvette N°2, 2 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium, 0.1N ;
- mettre dans deux éprouvettes une goutte d'indicateur méthylorange et remarquer la couleur des solutions ;
- remplir la burette d'acide sulfurique préparé de titre voisin de 0.1N jusqu'au niveau zéro ;
- mettre dans erlenmeyer 5 ml de solution 0.1N de NaOH et ajouter 5 ml d'eau distillée et une goutte de méthylorange ;
- ajouter dans erlenmeyer à l'aide de la burette à chaque fois 0.5 ml d'acide sulfurique jusqu'au moment de changement de la coloration ;
- déterminer la quantité de l'acide sulfurique versée ;
- faire trois essais et prendre la moyenne.

### 1.4 Résultats :

- écrire la réaction de titrage ;
- calculer la normalité, la molarité et le titre (g/l) de la solution de l'acide sulfurique.

## **TP 3 Réactions d'oxydoréduction**

### **1.1 Généralités**

Réaction d'oxydoréduction est une réaction mettant en présence un oxydant (capteur des électrons) et un réducteur (libérateur des électrons) et conduisant à des transferts d'électrons :



### **1.2 Réduction des ions du cuivre par le fer métallique**

#### **1.2.1 Manipulations :**

- mettre dans une éprouvette un morceau de fil de fer et ajouter 2 ml d'une solution 0.5N de sulfate de cuivre ;

#### **1.2.2 Résultats :**

- décrire vos observations ;
- indiquer les réactions des couples RED-OX ;
- mettre en évidence le transfert d'électrons ;
- équilibrer la réaction globale.

### **1.3 Oxydation des ions de fer $\text{Fe}^{+2}$ par permanganate de potassium $\text{KMnO}_4$**

#### **1.3.1 Manipulations :**

- verser dans une éprouvette 2 ml d'une solution 0.001N de  $\text{KMnO}_4$  ;
- ajouter 2-3 gouttes de solution 2N de l'acide sulfurique ;
- ajouter goutte par goutte une solution 0.5N de sulfate de fer II jusqu'à la décoloration complète de la solution

#### **1.3.2 Identique à 1.2.2.**

### **1.4 Réduction de l'acide nitrique par le cuivre métallique**

#### **1.4.1 Manipulations :**

- mettre dans une éprouvette un morceau de fil de cuivre et ajouter 2 ml de solution de l'acide nitrique.

#### **1.4.2 Identique à 1.2.2.**

### **1.5 Réaction d'auto oxydoréduction**

#### **1.5.1 Manipulations :**

- mettre dans une éprouvette 2-3 cristaux d'iode et ajouter 2 ml de solution de NaOH (2N) ;
- ajouter à la solution obtenue 2 ml de solution 2N de l'acide sulfurique.

#### **1.5.2 Résultats :**

- décrire vos observations ;
- indiquer les réactions des couples RED-OX des deux réactions;
- mettre en évidence le transfert d'électrons dans les deux réactions;
- équilibrer les réactions globales.

### **1.6 Oxydation de l'alcool éthylique par $\text{KMnO}_4$ en milieu acide et basique**

#### **1.6.1 Manipulations :**

- mettre dans une éprouvette N°1, 1 ml de solution de  $\text{KMnO}_4$  et ajouter 1 ml de solution 2N de l'acide sulfurique;

- mettre dans une éprouvette N°2, 1 ml de solution de  $\text{KMnO}_4$  et ajouter 1 ml de solution 2N de  $\text{NaOH}$  ;
- mettre dans les deux éprouvettes 2 ml d'alcool éthylique ;
- chauffer l'éprouvette N°1.

#### 1.6.2 Résultats :

- décrire vos observations ;
- indiquer les réactions des couples RED-OX des deux réactions;
- mettre en évidence le transfert d'électrons dans les deux réactions;
- équilibrer les réactions globales.

## TP 4 Protométrie

### 1.1 Généralités

Toutes les méthodes volumétriques de dosage des solutions acides ou basiques sont désignées sous le nom d'acidimétrie ou d'alcalimétrie.

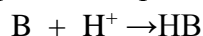
L'ensemble d'acidimétrie et d'alcalimétrie est désigné sous le nom de protométrie.

A l'aide de protométrie on détermine la quantité d'ions d'hydrogène (protons) qu'on met en jeu dans une réaction.

Comme l'acide est capable de céder des protons, en déterminant la quantité de protons qui ont été cédés et on dose ainsi l'acidité.



Une base étant capable de capter des protons, est donc antagoniste d'un acide.



Pour doser une solution acide, on ajoute une solution de base de titre connu, et, inversement, une solution alcaline est titrée au moyen d'une solution acide de titre connu (concentration connue).

Dans les dosages acidimétrique ou alcalimétrique, on ajout toujours un indicateur coloré, substance qui, par changement de couleur, marque la fin de la réaction.

**Ajustage :** l'ajustage d'une solution à un titre  $t'$ , s'effectue toujours à partir d'une solution de titre plus élevé que celui qu'on désire obtenir.

$$t > t'$$

Il faut calculer le volume  $n$  de solution de titre  $t$ , qu'il faut diluer, pour obtenir un volume  $n'$  de solution de titre  $t'$ .

Pour préparer  $n'$  ml de solution de titre  $t'$ , il faut prélever un volume de solution à diluer contenant  $n't'$  mEq.

$$nt = n't' \quad n = n't' / t$$

Car  $n't'$  mEq seront contenu dans  $n't'/t$  ml de solution de titre  $t$ .

**Exemple :** Préparer 1000 ml de solution 0.1N ( $t'$ ), à partir d'une solution de titre 0.16N ( $t$ ).

La solution que nous voulons préparer doit contenir 0.1 mEq x 1000, soit 100 mEq.

100 mEq correspondent à  $100/0.16 = 625$  ml solution de titre  $t$ , qu'on complétera avec 375 ml d'eau distillée pour obtenir 1000 ml.

### 1.2 Réactifs :

- acide oxalique pur 0.6303 g;
- acide sulfurique de titre voisin de 1N ;
- hydroxyde de sodium de titre voisin de 0.1N ;
- hydroxyde de sodium 1N ;
- indicateur phénolphthaléine à 1%.

### 1.3 Préparation d'une solution de soude 0.1N

#### 1.3.1 Manipulations :

- préparation de la solution standard d'acide oxalique 0.1N.

Prendre 0.6303 g d'acide oxalique et introduire la substance dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter environ 80 ml d'eau distillée et agiter jusqu'à la dissolution complète. Compléter avec de l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge ;

- dans une fiole conique, introduire 10 ml (pipette) de solution standard de l'acide oxalique ;
- ajouter 2 à 3 gouttes de solution de phénolphthaléine ;
- titrer avec la solution de NaOH, approchée de 0.1N jusqu'au virage au rose de l'indicateur ;
- faire 3 essais et prendre la moyenne.

1.3.2 Résultats :

- écrire la réaction de dosage ;
- calculer la normalité de la solution de soude.

## 1.4 Préparation d'une solution normale d'acide sulfurique

1.4.1 Manipulations :

- préparer dans une fiole jaugée de 50 ml, une solution de titre voisin de 1N de l'acide sulfurique à partir de la solution 2N ;
- faire la vérification du titre de la solution de l'acide sulfurique préparé à l'aide d'une solution de soude 1N. Introduire dans une fiole conique 10 ml (pipette) de solution de NaOH 1N et 4 gouttes de solution de phénolphthaléine ;
- titrer avec la solution acide jusqu'à décoloration du rose de l'indicateur ;
- faire 3 essais et prendre la moyenne.

1.4.2. Résultats :

- écrire la réaction de dosage ;
- calculer la normalité de l'acide sulfurique ;
- effectuer l'ajustage. Pour obtenir 1000 ml de solution normale, calculer en fonction du titre trouvé et de l'équivalent gramme de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  les quantités respectives d'acide et d'eau distillée (voir technique de l'ajustage) ;
- présenter la courbe de neutralisation d'un acide fort par une base forte.

## TP 5 Détermination du pH des solutions à l'aide de des indicateurs

### 1.1 Généralités

La présence dans une solution d'ions  $\text{OH}^-$  ou d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  peut se mettre en évidence au moyen d'indicateurs qui ont la propriété de changer de teinte lorsque des concentrations de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou de  $\text{OH}^-$  sont modifiées. Le tableau 1 indique les indicateurs colorés les plus utilisés ainsi que les concentrations en iongr/l d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$  qui correspondent à leur changement de teinte (nommé zone de virage ou seuil de sensibilité de l'indicateur).

### 1.2 Réactifs :

- solution de NaOH, 0.1N ;
- solution de HCl, 0.1N ;
- solution inconnue ;
- indicateurs : rouge de méthyle, phénolphtaléine, méthylorange, BTB (bromothymol bleu).

### 1.3 Coloration des indicateurs dans les milieux différents

#### 1.3.1 Manipulations :

- prendre deux éprouvettes ;
- mettre dans l'éprouvette N° 1, 2 ml d'une solution 0.1N de NaOH ;
- mettre dans l'éprouvette N°2, 2 ml d'une solution 0.1N de HCl ;
- mettre dans chaque éprouvette une goutte de méthylorange ;
- faire la même expérience avec les indicateurs : rouge de méthyle, phénolphtaléine et BTB ;
- observer les teintes.

#### 1.3.2 Résultats :

- présenter vos observations sous forme de tableau :

Indicateur	pH de zone de virage	Teinte de l'indicateur		
		Sous forme acide	Dans la zone de virage	Sous forme basique
Méthylorange	3.1-4.4			
Rouge de méthyle	4.4-6.2			
BTB	2.0-6.0			
Phénolphtaléine	8.2-10.0			

- indiquer l'indicateur dont la zone de virage se trouve proche du milieu neutre ;
- quels sont les indicateurs ayant la zone de virage dans un milieu acide ; basique ;
- expliquer le fonctionnement des indicateurs dans les milieux acide et basique ;
- calculer le pH de la solution 0.1N de HCl ;
- calculer le pH de la solution 0.1N de NaOH.

### 1.4 Détermination de l'intervalle du pH d'une solution inconnue à l'aide des indicateurs

#### 1.4.1 Manipulations :

- prendre 3-4 ml d'une solution donnée et déterminer l'intervalle du pH de la solution à l'aide des indicateurs suivants : BTB, rouge de méthyle, méthylorange.

#### 1.4.2 Résultats :

- expliquer le procédé de l'analyse et calculer la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  contenue dans la solution.

## TP 6 Dosage de l'acide orthophosphorique par l'hydroxyde de sodium

### 1.1 Généralités

L'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) est un triacide, contenant 3 fonctions acides de forces différentes (forte, moyenne, faible). La saturation de l'acide par la soude donne trois éthers-sels différents. La formation de ces trois sels correspond aux pH suivants :

- la fonction acide forte à pH voisine de 4.4 pour la formation du phosphate monosodique :
$$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- la fonction acide moyenne à pH voisine de 9.6 pour la formation du phosphate disodique :
$$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- la fonction acide faible à pH voisine de 12.6 pour la formation du phosphate trisodique :
$$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$

Cette dernière fonction est trop faible pour être dosée.

L'acide orthophosphorique peut donc être titré:

- comme monoacide, à pH=4.4 ; l'acide intervenant dans la réaction avec une acidité ;
- comme diacide, à pH=9.6 ; l'acide intervenant dans la réaction avec deux acidités.

On utilisera la technique de dosage avec deux indicateurs. La première acidité est mise en évidence par le méthylorange : le virage est net du rouge au jaune. Il y a formation de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . La deuxième acidité est mise en évidence par la phénolphthaléine ; pour la neutralisation complète, l'indicateur doit virer au rouge orangé. Il y a donc formation de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

### 1.2 Réactifs :

- solution de NaOH 1N ;
- solution de méthylorange ;
- solution de phénolphthaléine ;
- solution de l'acide orthophosphorique 85%.

### 1.3 Manipulations :

- préparer dans une fiole jaugée de 100 ml, une solution de l'acide orthophosphorique à 5% volumique à partir d'une solution de l'acide à 85% volumique ;
- dans une fiole conique introduire 10 ml de solution acide à titrer à 5% (pipette) et ajouter 2-3 gouttes de méthylorange. Titrer avec NaOH 1N jusqu'à ce que le méthylorange vire du rouge au jaune ;
- on ajoute à la solution du dosage de la première acidité 2-3 gouttes de phénolphthaléine et on verse la soude de la burette jusqu'au virage de l'indicateur au rouge ;
- faire 3 essais et prendre les moyennes.

### 1.4 Résultats :

- calculer le poids au litre (g/l) en acide orthophosphorique ;
- présenter la courbe de neutralisation de l'acide orthophosphorique par une base forte NaOH.



## **TP 7 Iodométrie**

### **1.1 Généralités**

L'iodométrie est une méthode de dosage d'un corps oxydable à l'aide d'une solution d'iode de titre connu, ou de dosage de l'iode libéré (réduction) à partir de l'oxydation d'un iodure.

### **1.2 Préparation d'une solution de thiosulfate de sodium 0.1N**

#### **1.2.1 Réactifs :**

- thiosulfate de sodium de titre voisin de 0.1N ;
- solution titrée d'iode 0.1N ;

#### **1.2.2 Manipulations :**

- dans une fiole conique introduire 10 ml (pipette) de solution de thiosulfate de sodium de titre voisin de 0.1N et ajouter 1 ml d'empois d'amidon;
- à l'aide de la burette verser la solution d'iode 0.1N jusqu'à l'obtention d'une coloration jaune claire ;
- faire 3 essais et prendre la moyenne.

#### **1.2.3 Résultats :**

- écrire la réaction de dosage ;
- calculer le titre, en normalité, de la solution de thiosulfate de sodium ;
- effectuer l'ajustage de la solution de thiosulfate de sodium en vue de son utilisation dans 1.3.

### **1.3 Dosage d'une solution d'iode**

#### **1.3.1 Réactifs :**

- solution d'iode de titre inconnu ;
- solution de thiosulfate de sodium 0.1N ajustée ;

#### **1.3.2 Manipulations :**

- dans une fiole conique introduire 10 ml (pipette) de solution d'iode de titre inconnu et ajouter 1 ml d'empois d'amidon;
- verser à l'aide de la burette la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à la disparition de la coloration jaune claire ;
- faire 3 essais et prendre la moyenne.

#### **1.3.3. Résultats :**

- écrire la réaction de dosage ;
- calculer le titre, en normalité, de la solution d'iode.

## Potentiels standard

### de quelques couples oxydant-réducteur

1) à pH = 0

Demi-équation d'échange électronique	E <sup>0</sup> /V	
$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF$	+ 3,06	
$F_2 + 2e = 2F^-$	+ 2,85	
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+ 2,01	
$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	+ 1,82	
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+ 1,77	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	+ 1,695	
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	+ 1,70	dans HClO <sub>4</sub> à 1 mol · L <sup>-1</sup>
	+ 1,44	dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1 mol · L <sup>-1</sup>
$2HClO + 2H^+ + 2e = Cl_2 + 2H_2O$	+ 1,63	
$NaBiO_3 + 6H^+ + 2e = Na^+ + Bi^{3+} + 3H_2O$	+ 1,6	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e = IO_3^- + 3H_2O$	+ 1,5	
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O$	+ 1,52	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51	
$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	+ 1,51	
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,455	
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+ 1,359	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33	
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23	
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+ 1,299	
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e = I_2 + 6H_2O$	+ 1,195	
$Br_2(aq) + 2e = 2Br^-$	+ 1,087	
$Br_2(l) + 2e = 2Br^-$	+ 1,065	
$2ICl_2^- + 2e = I_2 + 4Cl^-$	+ 1,06	
$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	+ 1,00	
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+ 0,96	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	+ 0,94	
$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	+ 0,87	
$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	+ 0,920	
$Cu^{2+} + I^- + e = CuI(s)$	+ 0,86	
$Ag^+ + e = Ag(s)$	+ 0,7994	
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg(l)$	+ 0,789	
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+ 0,771	
	+ 0,674	dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1 mol · L <sup>-1</sup>
$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	+ 0,682	
$I_2(aq) + 2e = 2I^-$	+ 0,6197	
$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+ 0,564	
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = H_3AsO_3 + H_2O$	+ 0,559	

$[\text{I}_3]^- + 2\text{e} = 3\text{I}^-$	+ 0,536	
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	+ 0,5355	
$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	+ 0,521	
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,45	
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{e} = 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$	+ 0,446	
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,40	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+ 0,356	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}(\text{s})$	+ 0,337	
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} = 2\text{Hg}(\ell) + 2\text{Cl}^-$	+ 0,2680	
	+ 0,2412	dans KCl en solution saturée
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+ 0,2224	
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,17	
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	+ 0,153	
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15	
$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2\text{e} = [\text{SnCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,14	dans HCl à 1 mol · L <sup>-1</sup>
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$	+ 0,141	
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-$	+ 0,095	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0,08	
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0,01	
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,000	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{s})$	- 0,126	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}(\text{s})$	- 0,136	
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$	- 0,151	
$\text{CuI}(\text{s}) + \text{e} = \text{Cu}(\text{s}) + \text{I}^-$	- 0,185	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}(\text{s})$	- 0,250	
$\text{V}^{3+} + \text{e} = \text{V}^{2+}$	- 0,255	
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}(\text{s})$	- 0,277	
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{CN}^-$	- 0,31	
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,356	
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}(\text{s})$	- 0,403	
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$	- 0,41	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}(\text{s})$	- 0,440	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{s})$	- 0,74	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}(\text{s})$	- 0,763	
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}(\text{s})$	- 1,18	
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}(\text{s})$	- 1,66	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}(\text{s})$	- 2,37	
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}(\text{s})$	- 2,71	
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}(\text{s})$	- 2,87	
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sr}(\text{s})$	- 2,89	
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ba}(\text{s})$	- 2,90	
$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}(\text{s})$	- 2,92	
$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}(\text{s})$	- 3,04	