

Exercices résolus de chimie générale

Les cours de Paul Arnaud

4^e édition

Revue par
Abdou Boucekkine
Gilberte Chambaud
Roland Lissillour
Françoise Rouquérol

Avec la collaboration de
Renaud Bouchet
Florence Boulc'h
Virginie Hornebecq

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage. Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements	d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).
	

© Dunod, 2016
 11 rue Paul Bert, 92247 Malakoff Cedex
www.dunod.com
 ISBN 978-2-10-75475-5

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

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

Table des matières

AVANT-PROPOS	VII
INTRODUCTION	IX
CHAPITRE 1 • ATOME ET ÉLÉMENT	1
CHAPITRE 2 • RÉACTIONS NUCLÉAIRES	7
CHAPITRE 3 • ATOME ET STRUCTURE ÉLECTRONIQUE – CLASSIFICATION PÉRIODIQUE	14
CHAPITRE 4 • LIAISON CHIMIQUE – STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES	32
CHAPITRE 5 • LIAISON CHIMIQUE – GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES – MOMENT DIPOLAIRE	44
CHAPITRE 6 • ÉTATS DE LA MATIÈRE – QUANTITÉ DE MATIÈRE – ÉTAT GAZEUX – ÉTAT LIQUIDE	62
CHAPITRE 7 • STRUCTURE DES CRISTAUX	72
CHAPITRE 8 • CONSERVATION DE L'ÉNERGIE – CHALEUR – TRAVAIL – ÉNERGIE INTERNE – ENTHALPIE	84
CHAPITRE 9 • PRÉVISION DU SENS DES TRANSFORMATIONS SPONTANÉES : ENTROPIE – ENTHALPIE LIBRE	92
CHAPITRE 10 • CARACTÉRISATION THERMO-DYNAMIQUE DES ESPÈCES PURES, DES MÉLANGES ET DES SOLUTIONS	96
CHAPITRE 11 • CHANGEMENTS D'ÉTAT PHYSIQUE DE LA MATIÈRE – DIAGRAMME DE PHASES	115
CHAPITRE 12 • AVANCEMENT DE RÉACTION – ÉQUATION STœCHIMÉTRIQUE	131

CHAPITRE 13 • APPLICATION DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES	166
CHAPITRE 14 • ÉQUILIBRES CHIMIQUES	193
CHAPITRE 15 • TRANSFORMATIONS CHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE – RÉACTIONS ACIDOBASIQUES – DOSAGES ACIDE-BASE	220
CHAPITRE 16 • DISSOLUTION – PRÉCIPITATION – COMPLEXATION EN SOLUTION AQUEUSE	248
CHAPITRE 17 • RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION ET RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE	273
CHAPITRE 18 • APPLICATION DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE AUX SYSTÈMES BIOLOGIQUES	302
CHAPITRE 19 • CINÉTIQUE CHIMIQUE – RADIOACTIVITÉ – MÉCANISMES RÉACTIONNELS	311
ANNEXE A • CALCULS, CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET VALEUR ARRONDIE	343
ANNEXE B • SYMBOLES RECOMMANDÉS PAR L'IUPAC	345
ANNEXE C • UNITÉS ET GRANDEURS FONDAMENTALES SI	349
ANNEXE D • MASSES VOLUMIQUES	355
ANNEXE E • NUMÉROS ATOMIQUES Z ET MASSES ATOMIQUES RELATIVES DES ÉLÉMENTS	355
ANNEXE E' • MASSES ATOMIQUES RELATIVES DE QUELQUES NUCLÉIDES PARTICULIERS	357
ANNEXE F • RAYONS ATOMIQUES ET IONIQUES	357
ANNEXE G • ÉLECTRONÉGATIVITÉS (SELON PAULING)	358
ANNEXE H • PRESSION DE VAPEUR SATURANTE DE L'EAU	359
ANNEXE I • DONNÉES THERMODYNAMIQUES	359
ANNEXE J • COMPOSITION DE L'AIR (% EN VOLUME)	362
ANNEXE K • CONSTANTES D'ACIDITÉ ET PKA (DANS L'EAU, À 298 K)	362
ANNEXE L • PRODUITS DE SOLUBILITÉ	363
ANNEXE M • CONSTANTES DE COMPLEXATION	363
ANNEXE N • POTENTIELS D'ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE, À 298 K	364
ANNEXE O • PÉRIODES RADIOACTIVES	365
INDEX	366
CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS	2 de couverture

AVANT-PROPOS DE LA 4^e ÉDITION

L'équipe de rédaction a actualisé cette 4^e édition des Exercices Résolus pour mieux suivre le plan et la présentation du cours : les chapitres consacrés à l'atomistique ont été revus en profondeur, trois chapitres ont été transformés (« Structure des cristaux », « Caractérisation thermodynamique des espèces pures, des mélanges et des solutions » et « Réactions électrochimiques et réactions d'oxydoréduction ») et un nouveau a été ajouté (« Applications des principes de la thermodynamique aux systèmes biologiques »).

Nous avons continué à respecter le cheminement pédagogique de Paul Arnaud qui n'hésitait pas à prendre des exemples très simples faisant appel au sens physique de ses lecteurs.

Nous restons disponibles pour celles et ceux qui souhaiteraient approfondir l'un des points abordés dans cet ouvrage.

Françoise Rouquérol (francoise.rouquerol@univ-provence.fr)

Gilberte Chambaud (gilberte.chambaud@univ-mlv.fr)

Roland Lissillour (roland.lissillour@wanadoo.fr)

Abdou Boucekkine (abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr)

Renaud Bouchet (renaud.bouchet@univ-provence.fr)

Florence Boulc'h (florence.boulc'h@univ-provence.fr)

Virginie Hornebecq (virginie.hornebecq@univ-provence.fr)

AVANT-PROPOS DE LA 1^{RE} ÉDITION

Certains des exercices ou problèmes proposés dans ce livre proviennent, plus ou moins directement, d'archives de sujets d'examen constituées au fil des ans. Ces sujets avaient souvent été élaborés en commun, au sein d'équipes enseignantes, et il ne m'est pas possible aujourd'hui de rendre à chacun ce qui lui est peut-être dû.

J'espère que les collègues qui se reconnaîtraient dans tel ou tel exercice voudront bien me pardonner cet emprunt, et je les remercie pour un consentement que je me suis permis de supposer acquis.

Je mesure tout ce qu'un ouvrage comme celui-ci doit aux étudiants avec lesquels il m'a été donné de travailler, en Cours, en Travaux Dirigés et en Travaux Pratiques.

J'espère que l'expérience acquise auprès d'eux, m'aura permis d'apporter à leurs camarades d'aujourd'hui et de demain un outil de travail utile, répondant à leurs attentes.

Paul Arnaud



INTRODUCTION

POURQUOI APPRENDRE À RÉSOUDRE DES PROBLÈMES ?

Vous voulez vous entraîner à faire des exercices et résoudre des problèmes en Chimie physique ? C'est une louable intention, mais savez-vous vraiment pour quelle raison vous êtes prêt(e) à consentir les efforts nécessaires ?

Une réponse assez probable serait « C'est pour réussir à l'examen que je prépare ». Mais cette perspective utilitaire (bien légitime !) ne dispense pas de se demander précisément pourquoi l'activité de résolution de problème tient une place aussi importante dans l'enseignement des sciences, et dans les examens ou concours. Pourquoi, en définitive, impose-t-on aussi fréquemment ce type d'épreuve aux candidats, alors qu'il en existe bien d'autres.

Plusieurs raisons peuvent être invoquées :

- On pourrait penser qu'il y correspond un intérêt pratique, une utilité réelle : le chercheur, l'ingénieur, le technicien ont effectivement à résoudre des problèmes, dont la solution importe vraiment, et un savoir uniquement théorique et livresque ne répondrait pas aux exigences de leur pratique professionnelle.

Mais tous les étudiants auxquels cet apprentissage est imposé, par exemple dans les premiers cycles scientifiques, ne deviendront pas des professionnels de la chimie. D'autre part, les problèmes qui peuvent leur être posés ne sont pas de la même nature que ceux qui se posent dans la réalité. Ils sont nécessairement simplifiés ; leurs énoncés sont rédigés de telle sorte que la résolution fasse appel uniquement à des connaissances contenues dans Le Cours. Ils comportent généralement toutes les informations nécessaires à la résolution, et seulement elles, à l'exclusion de toute information ou donnée parasite. Ils concernent souvent des situations assez artificielles, dans lesquelles des approximations ont été implicitement introduites, de façon à constituer des cas d'application de procédures de résolution plus ou moins standard. Ainsi l'apprenti résolveur est accoutumé à considérer que les problèmes soumis à sa sagacité ont toujours une solution, et une seule, ce qui est loin d'être le cas des problèmes réels.

Il ne s'agit donc pas d'acquérir un savoir-faire utilisable dans des situations réelles.

- On peut aussi considérer la pratique de la résolution de problème comme un moyen d'apprentissage de la discipline concernée (donc, pour nous, de la chimie).

Pour acquérir des connaissances solides, durables, et utilisables, il ne suffit pas d'emmagasiner, même avec beaucoup de soin, des savoirs dans sa mémoire, surtout si on les a reçus tout organisés, en provenance par exemple d'un cours ou d'un livre. Il est indispensable de se les approprier, de les faire siens réellement, et pour cela de les organiser et de les structurer selon ses propres modes de pensée, de les relier entre eux et avec ce que l'on sait déjà.

Or l'activité de résolution de problème, qui fait nécessairement interagir les connaissances, est précisément un moyen de favoriser puissamment ce processus d'assimilation. Se battre avec un problème est un excellent moyen d'approfondir la compréhension d'un domaine, d'établir des relations entre les faits, les lois, les concepts, de faire fonctionner d'autres capacités que la mémoire, et d'aboutir ainsi à cette construction personnelle des connaissances. Imposer dans les examens une épreuve de résolution de problème peut donc être considéré comme un moyen d'inciter les apprenants à un travail intelligent et efficace.

- Enfin la valeur formatrice associée à la résolution de problème dépasse en fait l'intérêt propre de la matière étudiée. Il s'y attache une formation de l'esprit, l'acquisition de modes de pensée et d'un comportement devant une situation-problème, qui sont des capacités transférables dans de nombreux domaines. Savoir analyser des données, raisonner de manière logique et rigoureuse, reconnaître l'essentiel et l'accessoire, élaborer et mettre en œuvre une stratégie, évaluer un résultat, sont autant de capacités utiles en des circonstances très diverses, de la vie professionnelle comme de la vie quotidienne.

Dans cette perspective, la chimie possède sans doute une vertu formatrice particulière, par le fait qu'elle est à la fois une science exacte régie par des lois rigoureuses, et une science expérimentale condamnée à des approximations, dans la mesure où la complexité du réel ne peut jamais totalement être prise en compte.

COMMENT APPRENDRE À RÉSOUDRE DES PROBLÈMES ?

À cette question il n'y a malheureusement pas de réponse simple et utilisable, car on ne sait pas vraiment comment se produit le déclic qui donne la solution d'un problème. Souvent il est le fruit d'une intuition et il surgit parfois de manière inopinée, alors qu'on ne pense même plus au problème. Il n'y a aucune recette qui conduise à coup sûr à la solution, et il est donc difficile de prétendre enseigner véritablement la façon de résoudre les problèmes.

Les choses se compliquent encore du fait que nous avons chacun notre forme d'esprit, et nos préférences instinctives quant à la façon de réfléchir. Par exemple, certains pratiquent spontanément plutôt une démarche organisée et méthodique, alors que d'autres sont plutôt portés à explorer diverses voies, dans plusieurs directions, sans véritable plan établi.

BIEN ABORDER UN PROBLÈME

Le terme « problème » désigne ici toute question dont la réponse ne peut être trouvée que par un raisonnement et éventuellement des calculs, posée à propos d'une situation (une expérience, une observation, un événement...). Cette réponse peut être de nature quantitative (une valeur numérique, par exemple celle d'une concentration, d'une pression, d'une quantité de chaleur...) ou qualitative (par exemple la stabilité ou l'instabilité d'un système dans des conditions données, le sens de son évolution prévisible...).

Il n'existe pas de méthode générale, infaillible, pour résoudre les problèmes. La bonne méthode, dans chaque cas, dépend tout autant de la nature du problème que de la forme de raisonnement préférée par le résolveur. Mais, à défaut de règles précises, il est cependant possible de formuler des recommandations, valables pour tous, quant à ce qu'il faut faire ou ne pas faire pour parvenir à la solution. Nous énoncerons en six points l'ensemble de ces recommandations.

1 LECTURE DE L'ÉNONCÉ

Lisez l'énoncé du problème lentement, attentivement, entièrement. Ayez le souci de bien repérer toutes les informations ou données, qualitatives ou quantitatives, qu'il contient : description physique de la situation, grandeurs dont la valeur est donnée (mais sans vous attacher, à ce stade, aux valeurs numériques), conditions particulières... Soyez attentif(ve) aux informations qui peuvent être cachées derrière certains termes (exemples : un mélange équimoléculaire, une transformation adiabatique, une solution normale, un état de référence).

Assurez-vous que vous connaissez avec précision le sens de tous les mots utilisés, et que vous les avez tous parfaitement compris. Sinon, cherchez avant toute chose les explications nécessaires, dans votre cours, un livre ou un dictionnaire, en questionnant quelqu'un. Bien entendu, si vous êtes en situation d'examen, vous ne pourrez compter que sur votre mémoire, et c'est en vous plaçant d'avance par la pensée dans cette situation que vous devez apprendre votre cours.

Assurez-vous aussi qu'il n'y a aucun doute pour vous sur la nature exacte de la (ou des) question(s) posée(s).

Passez tout le temps nécessaire à cette prise de connaissance précise et approfondie de l'énoncé ; souvent des erreurs sont commises à cause d'une mauvaise lecture, trop rapide, inattentive.

2 REPRÉSENTATION MENTALE DU PROBLÈME

Il ne faut pas que le problème reste pour vous des mots sur du papier. Efforcez-vous de vous représenter par la pensée, de voir dans votre tête, *le plus concrètement possible* mais sans détails superflus, la situation, le phénomène, l'expérience servant de support au problème. Faites comme si vous y étiez, comme si c'était vous qui faisiez l'expérience ou viviez la situation : situation initiale, transformations ou interventions ultérieures, situation finale...

Si le cas s'y prête, traduisez ce que vous imaginez par un petit dessin, un croquis, une figure. Faites-le surtout si l'énoncé n'en comporte pas. Même maladroitement ou approximativement, donnez ainsi un support à votre représentation du problème. Vous vous apercevrez peut-être alors que jusque-là vous n'aviez pas vraiment bien vu de quoi il s'agissait, ou qu'un détail important vous avait échappé.

Éventuellement, reformulez le problème, en le simplifiant, avec vos propres mots.

3 SCHÉMATISATION DU PROBLÈME

Examinez de façon critique et raisonnée l'ensemble des données et des informations, explicites ou implicites, contenues dans l'énoncé. Repérez celles qui ont réellement de l'importance et celles qui ne sont à prendre en compte que secondairement, ou même à négliger parce qu'elles ne déterminent pas la situation, ni la solution du problème. Identifiez les variables indépendantes et les variables dépendantes, leurs variations et leurs conséquences, et les contraintes. Reliez les causes à leurs effets.

Cette phase de réflexion doit aboutir à organiser les données et les informations, en reconnaissant le rôle de chacune, et à leur donner du sens (une signification). Clarifiez et résumez le problème dans un schéma, ou un graphe, plus abstrait et réduit à l'essentiel que le dessin précédent.

Mais à ce stade, évitez de penser déjà à des formules, et gardez-vous de chercher immédiatement à combiner des formules, ou à faire des calculs en tâtonnant, pour voir si par hasard ça ne marcherait pas... Il est important d'achever d'abord une approche qualitative complète du problème, pour le clarifier et se l'approprier. En général, les données numériques ne sont pas un bon point de départ.

4 ANALYSE THÉORIQUE DU PROBLÈME

Le moment est venu de situer le problème dans son contexte théorique :

- Quelles sont les connaissances, notions, lois ou relations mathématiques (traduites par des formules) qui sont *a priori* impliquées dans sa résolution ?
- Certaines des relations susceptibles d'être utilisées n'ont-elles pas des conditions ou des limites de validité (par exemple, la relation $pV = \text{Constante}$ suppose que la température ne varie pas).
- Les données nécessaires mais manquantes doivent-elles être recherchées dans des tables (notamment celles qui se trouvent en annexes), ou obtenues par le raisonnement et éventuellement un calcul ? Pour pouvoir les calculer, quelles sont les autres quantités qui doivent être connues ?
- Des approximations, ou des hypothèses simplificatrices, peuvent-elles être faites ? Certaines sont-elles obligatoires ?

Attribuez un symbole et une unité appartenant à un système cohérent (même si l'énoncé en utilise une autre) aux grandeurs qui n'en ont pas encore.

Si vous n'avez pas le sentiment d'être parfaitement au clair à propos de tous les points théoriques soulevés par le problème, faites impérativement, avant de continuer, les révisions nécessaires. Essayez d'autre part de vous souvenir des erreurs que vous avez pu commettre auparavant dans des problèmes analogues, ou à propos des mêmes points théoriques.

5 ÉLABORATION D'UNE STRATÉGIE

Examinez si le problème ne pourrait pas se décomposer en deux ou plusieurs sous problèmes plus simples. La résolution de chacun constituerait alors une étape de la résolution complète (une comparaison : pour faire un puzzle, au lieu de considérer la totalité des pièces, on peut grouper celles qui paraissent appartenir à une même région de l'image, et réaliser d'abord des îlots qui seront ultérieurement reliés pour constituer l'image complète).

L'intérêt de scinder le problème est de réduire le nombre d'informations à prendre en compte simultanément. Un sous-problème typique peut être le calcul d'une donnée intermédiaire, ne faisant intervenir qu'une partie des informations dont on dispose. Ainsi, peut-on parvenir à réduire pas à pas la distance restant à parcourir pour parvenir à la solution..

Enfin, concentrez-vous, réfléchissez... À ce stade, il n'y plus véritablement de conseils à donner, si ce n'est de conserver le plus longtemps possible la forme littérale, et de n'introduire les valeurs numériques qu'à la fin, et aussi n'utiliser qu'avec prudence le souvenir qu'on croit avoir d'un problème analogue.

6 ÉVALUATION DE LA SOLUTION

Parvenu(e) à une solution, soumettez-la à une évaluation critique.

- Si c'est une valeur numérique, son ordre de grandeur est-il raisonnable et vraisemblable ? Est-elle exprimée avec un nombre correct de chiffres significatifs (voir Annexe A). Il est parfois possible de faire une vérification (par exemple, s'assurer que la somme des pressions partielles calculées pour un mélange de gaz est bien égale à la pression totale). Dans ce genre de contrôles, n'attendez cependant pas une exactitude supérieure à celle que permettent les approximations ou les simplifications admises en amont.
- La réponse varierait-elle dans le sens normalement attendu si l'on faisait varier les paramètres dont elle dépend ? L'extrapolation à un cas-limite (par exemple, une dilution infinie) ne conduirait-elle pas à un résultat absurde ?

Cette méthode peut vous paraître bien lourde, et inutilement compliquée. Mais vous auriez tort de ne pas essayer de l'appliquer. De plus, tous les problèmes ne justifient pas sa mise en œuvre stricte et complète.

L'essentiel est de savoir où l'on va, et d'avoir un plan. Ne faites pas un calcul sans savoir pourquoi, sans qu'il ait sa place dans ce plan, et gardez toujours une vue d'ensemble du problème. Vous êtes un peu dans la situation d'un peintre qui veut

réaliser un tableau : il ne commence pas par peindre de façon définitive et achevée un coin de sa toile, sans avoir une idée d'ensemble de son sujet ; il fait d'abord une esquisse, dans laquelle tous les éléments du futur tableau sont présents et organisés les uns par rapport aux autres, et ensuite seulement il commence à peindre.

CONSEILS POUR BIEN UTILISER CE LIVRE

Trois types de questions

Pour être en mesure de résoudre un problème, il est évidemment nécessaire de connaître déjà le domaine dans lequel il se situe et, pour éviter de perdre son temps et sa peine sur un problème dont on ne possède pas les clés, il n'est pas inutile de s'assurer auparavant que ce préalable est satisfait.

C'est pourquoi vous trouverez dans ce livre trois types de questions :

* Vérification de la possession des savoirs de base

Les connaissances supposées acquises sont récapitulées au début de chaque chapitre, et les questions de ce type ont pour objet de vous permettre de vérifier si vous les possédez effectivement. À ce niveau, c'est essentiellement votre mémoire qui est sollicitée. Vous devez pouvoir retrouver en vous et restituer ce que vous avez appris.

Toutes les lacunes que vous pourriez éventuellement constater à ce stade doivent impérativement être comblées avant de continuer. Si les réponses fournies n'y suffisent pas, reportez-vous à un cours, à un livre ou à toute autre source d'information. Ne laissez passer aucune insuffisance.

** Applications simples

Ces questions, que l'on pourrait appeler selon l'habitude des Exercices, supposent de votre part, outre la connaissance du sujet, la capacité d'utiliser correctement, dans un cas particulier, une propriété, une règle, une loi, une formule, un modèle général.

*** Résolution des problèmes

Ces problèmes portent sur des situations plus complexes, peuvent faire appel à plusieurs lois ou principes, et nécessitent plusieurs étapes de raisonnement. Ils requièrent des capacités d'analyse, de jugement, de logique, mais aussi d'intuition, voire d'imagination.

Vous devez savoir, et vous souvenir, que ces problèmes pourront :

- avoir une ou plusieurs réponses, ou (rarement) n'en avoir aucune ;
- ne pas comporter dans leur énoncé toutes les données ou informations nécessaires ; certaines devront être recherchées ailleurs (en particulier dans les Annexes), si vous estimez en avoir besoin. Dans certains cas, il vous appartiendra de donner vous même une valeur vraisemblable à certaines grandeurs ;
- comporter dans leur énoncé des informations redondantes (faisant double emploi entre elles), ou même inutiles (informations parasites).

Travailler efficacement

Pour apprendre, il ne suffit pas de regarder faire, il faut faire soi-même. Pour cette raison vous ne trouverez pas la solution des problèmes sous la forme du classique corrigé-type, entièrement pré-fabriquée, à la fois démobilisante et frustrante dans la mesure où il ignore délibérément (il gomme) les difficultés qui peuvent être rencontrées.

Il est normal que vous deviez être plus ou moins aidé(e), pour vous débloquer, ou pour vous éviter de vous égarer trop longtemps, mais sans vous dispenser de faire seul(e) le plus de chemin possible. C'est la raison pour laquelle les commentaires, explications, éléments de solution, ne vous seront apportés que progressivement. Vous commettrez des erreurs, mais il faut les commettre une fois pour ne plus les faire ensuite.

Les réponses sont rédigées de manière à vous permettre de les utiliser de plusieurs façons.

Commencez par chercher seul(e) la solution. Si vous pensez l'avoir trouvée et être parvenu(e) à une réponse, vous pouvez en vérifier l'exactitude en vous reportant directement à celle qui est donnée, sans commentaires, à la fin de la solution.

Si votre réponse est exacte, votre raisonnement l'est probablement aussi. Mais lisez tout de même, fût-ce rapidement, l'ensemble de la solution proposée. Peut-être n'aviez-vous pas envisagé tous les aspects de la question, ou avez-vous eu de la chance, à la faveur d'une intuition qui ne se renouvellera pas nécessairement.

Si votre réponse est inexacte, ou si vous n'avez pas trouvé de réponse après un temps de réflexion convenable, ne vous découragez pas et, surtout, ne donnez pas trop vite votre langue au chat.

Il est possible que la connaissance de la bonne réponse vous mette sur la voie, et vous permette de trouver par vous-même la façon d'y parvenir. Lisez néanmoins ensuite l'ensemble de la solution.

En résumé

- Jouez le jeu, impliquez-vous réellement et ne méngez pas votre travail. Si vous cherchez des raccourcis, si vous trichez, c'est avec vous que vous tricherez. Vous gagnerez peut-être du temps, mais vous serez perdant(e) sur le résultat final.
- Restez en permanence actif(ve), gardez l'initiative, soyez un acteur de votre formation, non un récepteur passif ou résigné.
- Ne vous lancez pas au hasard dans une voie, dans un calcul notamment, pour voir si par hasard ça ne marcherait pas.
- Cherchez toujours à comprendre l'origine de vos erreurs ; c'est à cette condition qu'elles deviendront profitables.

Introduction

J'espère que tous ces bons conseils vous permettront de travailler de façon fructueuse, et que vous sentirez augmenter votre propre confiance en votre capacité à affronter avec succès ce type d'épreuve. Ce sentiment est aussi un facteur de réussite.

Bon courage, et bon travail !

Paul Arnaud

Typographie utilisée

[Cours 4.5]	Renvoi à la 8 ^e édition du Cours de Chimie Générale (cours de Paul Arnaud, Dunod, éditeur) revu par F. Rouquérol, G. Chambaud, R. Lissillour, A. Boucekkine, R. Bouchet, F. Boulc'h et V. Hornebecq, chapitre 4, paragraphe 4.5.
[Ex. 2.15]	Renvoi à l'exercice 2.15 de ce recueil.

Il est possible de trouver les exercices portant sur un sujet déterminé en utilisant l'index alphabétique qui se trouve à la fin du livre.

Vous trouverez dans les Annexes des données qui vous seront parfois nécessaires à la résolution des problèmes.

ATOME ET ÉLÉMENT

1

PRÉALABLES

- La description des atomes selon le modèle de Rutherford : nucléons et constitution du noyau, électrons, nombre de masse A et numéro atomique Z , notation A_ZX : cas des ions [Cours 1.2.3 ; 1.2.4].
- Le sens des termes « nucléide », « élément », « isotope », « corps simple » et « corps composé » ; « formule moléculaire ».
- Le système des masses atomiques : masse réelle, masse relative, masse apparente des éléments naturels : masse moléculaire relative, l'existence d'un défaut de masse pour les noyaux [Cours 1.3].

SAVOIR-FAIRE

- Déterminer le nombre de protons, neutrons et électrons d'un atome ou d'un ion, connaissant A et Z et inversement.
- Calculer la masse atomique apparente d'un élément naturel à partir de sa composition isotopique et inversement, dans des cas simples, déduire la composition isotopique de la masse atomique apparente.

Remarque : Vous pouvez avoir à utiliser la table des masses et des numéros atomiques (Annexe E) ainsi que la classification périodique des éléments qui se trouvent à la fin de ce livre.

STRUCTURE DE L'ATOME

Exercice 1.1

Quels sont les mots remplacés par les lettres (a), (b) ... (m) dans le texte suivant ? (Écrivez la liste complète de vos réponses avant de prendre connaissance des réponses ci-dessous).

Le nombre de masse A est le nombre de (a) c'est-à-dire la somme des nombres de (b) et de (c). Le numéro atomique Z est le nombre de (d), égal au nombre d'..... (e) dans un atome, mais différent de ce dernier dans un (f).

- N (égal à $A - Z$) est le nombre de (g).
- Un (h) est défini par la valeur de A et de Z .
- Un (i) est défini par la valeur de Z .

- Deux (j) sont deux (k) qui ont même valeur de Z, et appartiennent donc au même(l), mais ont des valeurs différentes de N et de (m)

Solution (a) : nucléons - (b) : protons - (c) : neutrons - (d) : protons - (e) : électrons - (f) : ion - (g) : neutrons - (h) : nucléide - (i) : élément - (j) : isotopes - (k) : nucléides - (l) élément - (m) : A.

Exercice 1.2

Le symbole $^{16}_8\text{O}$ représente un nucléide bien déterminé. Les symboles simplifiés ^{16}O et ${}_8\text{O}$ contiennent-ils les mêmes informations ? Sinon, quelle est l'information perdue dans chaque cas ?

■ Que représentent les nombres 16 et 8 ?

16 est le nombre de masse A (égal à $Z + N$). Il peut varier sans que la nature de l'élément soit modifiée, si c'est N et non Z qui varie. 8 est le numéro atomique Z, caractéristique de l'élément oxygène. Qu'en concluez-vous ?

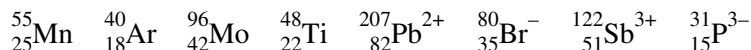
Solution

Dans ^{16}O , le symbole O indique qu'il s'agit de l'élément oxygène et 16 précise qu'il s'agit de son isotope de masse 16 (il en existe d'autres, par exemple ^{18}O). Le nucléide est parfaitement identifié.

Dans ${}_8\text{O}$, l'information sur la nature de l'élément est redoublée, mais l'isotope dont il s'agit n'est pas précisé ; le nucléide n'est pas identifié.

Exercice 1.3

Quel est le nombre de neutrons, de protons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou des ions suivants ?



Il s'agit d'une arithmétique simple, fondée sur la signification des deux nombres A (nombre de masse) et Z (nombre de protons) associés au symbole de l'élément (^A_ZX), et sur la relation $A = N + Z$. Quant au nombre d'électrons, dans un atome il est égal à celui des protons, mais dans un ion il est différent de celui-ci (un électron de moins par charge +, un électron de plus par charge -).

Solution

(n : neutron ; p : proton ; él : électron)

Mn : 30 n, 25 p, 25 él - Ar : 22 n, 18 p, 18 él - Mo : 54 n, 42 p, 42 él - Ti : 26 n, 22 p, 22 él -

Pb^{2+} : 125 n, 82 p, 80 él - Br^{-} : 45 n, 35 p, 36 él - Sb^{3+} : 71 n, 51 p, 48 él - P^{3-} : 16 n, 15 p, 18 él.

Exercice 1.4

■ Trouvez les données manquantes dans le tableau suivant.

Élément	Symbole	Protons	Neutrons	Electrons	Z	A
Atomes						
a) Sodium	-	-	12	-	-	-
b) -	^{40}K	-	-	-	-	-
c) Silicium	-	-	14	-	-	28
d) Rubidium	-	37	-	-	-	85
e) Arsenic	-	-	42	33	-	-
f) -	-	-	-	-	47	108
g) -	-	53	74	-	-	-
h) -	Au	79	-	-	-	197
i) -	-	-	138	-	88	-
Ions						
j) Cadmium	-	-	64	46	-	-
k) -	-	26	-	23	-	-
l) -	Se^{2-}	-	-	-	34	79
m) Chlore	-	-	-	18	-	35

Solution Les données manquantes sont données dans l'ordre où elles se présentent sur chaque ligne :

a) Na - 11 - 11 - 11 - 23

b) Potassium - 19 - 21 - 19 - 19 - 40

c) Si - 14 - 14 - 14

d) Rb - 48 - 37 - 37

e) As - 33 - 33 - 75

f) Argent - Ag - 47 - 61 - 47

g) Iode - I - 53 - 53 - 127.

h) Or - 118 - 79 - 79

i) Radium - Ra - 88 - 88 - 226

j) Cd^{2+} - 48 - 48 - 112

k) Fer - Fe^{3+} - 30 - 26 - 56

l) Selenium - 34 - 45 - 36

m) Cl^- - 17 - 18 - 17

Exercice 1.5

■ Si l'on dit, à propos de l'ion Bi^{3+} , qu'il possède 127 neutrons, 83 protons, 81 électrons et 210 nucléons, quelles sont les données certainement exactes, éventuellement exactes et certainement fausses ?

■ *Qu'est-ce qui caractérise de façon absolue l'élément bismuth ? Quelle est la conséquence obligatoire du fait qu'il s'agisse d'un ion ? Qu'est-ce qui peut varier, au sein de cet ion, sans que soit modifiée sa nature ?*

Solution

L'élément bismuth a pour numéro atomique 83, donc le nombre de protons est nécessairement 83 (sinon il s'agirait d'un autre élément). L'ion Bi^{3+} comporte trois électrons de moins que l'atome neutre, de sorte que le nombre d'électrons indiqué est nécessairement faux (c'est 80 et non 81). Le nombre de neutrons indiqué, ainsi que le nombre total de nucléons, peuvent être exacts, s'il s'agit d'un isotope du bismuth qui aurait pour nombre de masse 210 ($127 + 83$). En effet, la masse atomique de l'élément naturel (209,0) est la moyenne pondérée de celles de tous les isotopes du bismuth, parmi lesquels il peut en exister un de masse 210.

MASSE ATOMIQUE DES ÉLÉMENTS NATURELS

Exercice 1.6

L'élément naturel zinc ($Z=30$) est constitué de 7 isotopes :

$^{64}\text{Zn}(48,6 \%), A_r = 63,929$ $^{65}\text{Zn}(0 \%), A_r = 64,929$ $^{66}\text{Zn}(27,9 \%), A_r = 65,926$

$^{67}\text{Zn}(4,1 \%), A_r = 66,927$ $^{68}\text{Zn}(18,8 \%), A_r = 67,925$ $^{69}\text{Zn}(0 \%), A_r = 68,926$

et $^{70}\text{Zn}(0,6 \%), A_r = 69,925$

Quelle masse atomique peut-on prévoir pour le zinc naturel ?

Solution

Il s'agit simplement de calculer la moyenne pondérée des masses atomiques des divers isotopes.

$A_{r,\text{moy}} = 63,929(48,6/100) + 65,926(27,9/100) + 66,927(4,1/100) + 67,925(18,8/100) + 69,925(0,6/100) = 65,396$

Cette valeur est conforme à la masse atomique expérimentale 65,39 (cf. Annexe E).

Deux des isotopes sont bien identifiés mais donnés avec un pourcentage nul car ils ne sont pas stables : ils se désintègrent par émission β^+ et γ avec une durée de vie de 243,8 jours et 13,8 heures pour les isotopes 65 et 69 respectivement.

Exercice 1.7

Le lithium naturel est un mélange des deux isotopes ^6Li et ^7Li dont les masses atomiques sont respectivement 6,017 et 7,018. Sa masse atomique est 6,943. Quelle est sa composition isotopique (% de chaque isotope) ?

Solution Si x et y sont les pourcentages isotopiques de ^6Li et de ^7Li , tels que $x + y = 1$ (100 %) et $6,017x + 7,018y = 6,943$, on trouve: ^6Li : 7,4%; ^7Li : 92,6 %.

Exercice 1.8

Le cuivre ($Z=29$) possède deux isotopes stables et deux isotopes radioactifs non stables. Ces isotopes sont ^{63}Cu , ^{64}Cu , ^{65}Cu et ^{66}Cu . Sachant que la masse atomique apparente du cuivre est 63,546 et que l'abondance naturelle de l'isotope ^{65}Cu est égale à 30,83 %, déterminer quel est le second isotope stable.

Il n'y a aucun calcul à faire : il s'agit d'une simple question de « bon sens ». Il faut que la masse atomique de l'autre isotope soit telle que la moyenne pondérée puisse être comprise entre 114 et 115.

Solution

On peut résoudre cet exercice sans connaître les masses atomiques exactes des divers isotopes car on sait qu'elles sont toujours proches de l'unité correspondant à l'isotope. En raisonnant simplement sur la valeur de la masse atomique apparente du Cu naturel, on peut déjà dire que le second isotope stable a une masse atomique inférieure à celle de l'isotope ^{65}Cu . De plus, on connaît son abondance (69,17 %) puisqu'il n'y a que deux isotopes stables. Si c'était l'isotope ^{64}Cu , la masse atomique apparente du Cu naturel serait comprise entre 64 et 65, ce qui n'est pas le cas. On peut donc conclure que le deuxième isotope stable est ^{63}Cu .

Exercice 1.9 Composition isotopique

Le brome naturel a une masse très proche d'un nombre entier (79,904) mais c'est un mélange de deux isotopes stables ^{79}Br et ^{81}Br .

a) Sachant que les masses atomiques de ces deux isotopes sont respectivement 78,92 et 80,92, calculer leurs proportions respectives.

b) La masse moléculaire moyenne du dibrome est égale à 159,81. Cependant il n'existe pas de molécules de dibrome ayant cette masse moléculaire, mais un mélange de molécules ayant des compositions isotopiques différentes. Combien de type de molécules différentes existe-t-il et en quelles proportions sont-elles ?

c) Calculer la masse moléculaire moyenne pondérée des différentes molécules de dibrome. Quelle remarque peut-on faire ?

d) Sachant que le chlore, de masse atomique naturelle 35,5, possède lui aussi deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl dans les proportions respectives 75 % et 25 %, déterminer combien de molécules de BrCl différentes on peut avoir. Déterminer leurs proportions, leurs masses et la masse moyenne moléculaire de BrCl .

Solution a) Les proportions respectives de ^{79}Br et ^{81}Br sont 50,7 % et 49,3 %.

b) Il existe 3 types de molécules (79-79), (81-81) et (79-81) dont les proportions sont :

molécule (79-79) $\rightarrow (0,507)^2 = 0,257$ soit 25,7 %

molécule (81-81) $\rightarrow (0,493)^2 = 0,243$ soit 24,3 %

molécule (79-81) $\rightarrow (0,507 \times 0,493) \times 2 = 0,5$ soit 50 %

On peut vérifier que la somme des pourcentages est bien égale à 100 %.

c) La masse moyenne pondérée est égale à

$$78,92 \times 2 \times 0,257 + 80,92 \times 2 \times 0,243 + 159,84 \times 0,5 = 159,81$$

On retrouve la masse moyenne que l'on aurait obtenue en doublant la masse moyenne du brome.

d) On peut avoir 4 molécules différentes (79-35, 79-37, 81-35, 81-37) dans les proportions respectives 38 % ($0,507 \times 0,75$), 12,7 % ($0,507 \times 0,25$), 37 % ($0,493 \times 0,75$) et 12,3 % ($0,493 \times 0,25$). Les masses de ces molécules sont respectivement égales à 113,9 – 115,9 – 115,9 et 117,9 et la masse moyenne de BrCl est 115,4.