

SCIENCES SUP

Exercices & Problèmes

Licence • PCEM 1 • PH1

CHIMIE GÉNÉRALE

- ▶ **Rappels de cours**
- ▶ **Exercices
avec corrigés détaillés**

Élisabeth Bardez

DUNOD

CHIMIE GÉNÉRALE

► Rappels de cours

► Exercices avec
corrigés détaillés

Élisabeth Bardez

Professeur des universités au Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris)

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, Paris, 2009
ISBN 978-2-10-054213-0

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

viii

Dans l'ouvrage, les références aux Mini-Manuels « Chimie générale, chimie des solutions » et « Chimie générale, structure de la matière », du même auteur, seront respectivement notées CG/CS et CG/SM.

CHAPITRE 1 • CORTÈGE ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME ET CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Rappels de cours	1
1.1 Constitution de l'atome 1.2 Rappels sur les radiations électromagnétiques 1.3 Cortège électronique 1.4 Répartition des électrons 1.5 Classification périodique	
Énoncés des exercices.	9
Du mal à démarrer ?.	12
Corrigés des exercices.	13

CHAPITRE 2 • NOYAU ATOMIQUE, RADIOACTIVITÉ, MASSE ATOMIQUE ET ÉNERGIE NUCLÉAIRE

Rappels de cours	31
2.1 Noyau, nucléide, isotopes 2.2 Radioactivité 2.3 Masse atomique et masse molaire atomique 2.4 Énergie nucléaire	
Énoncés des exercices.	36
Du mal à démarrer ?.	41
Corrigés des exercices.	42

CHAPITRE 3 • LA LIAISON COVALENTE

Rappels de cours	54
3.1 La liaison covalente et ses modèles 3.2 Géométrie des molécules 3.3 Paramètres structuraux 3.4 Mésonérie (ou résonance)	

Table des matières

Énoncés des exercices	63
Du mal à démarrer ?	68
Corrigés des exercices	69
 CHAPITRE 4 • INTERACTIONS NON COVALENTES (IONIQUE, VAN DER WAALS, LIAISON HYDROGÈNE)	
Rappels de cours	92
4.1 Interaction ion-ion 4.2 Interaction ion-dipôle 4.3 Interactions de Van der Waals 4.4 Liaison hydrogène 4.5 Les interactions non covalentes en biologie	
Énoncés des exercices	97
Du mal à démarrer ?	100
Corrigés des exercices	101
 CHAPITRE 5 • SOLUTIONS AQUEUSES DE COMPOSÉS IONIQUES	
Rappels de cours	109
5.1 Rappels sur les solutions et sur les composés ioniques 5.2 L'eau et ses particularités 5.3 L'eau hydrate et dissout les ions 5.4 Expressions courantes de la composition d'une solution 5.5 Conductivité des solutions ioniques Complément : Noms et formules des ions les plus courants	
Énoncés des exercices	118
Du mal à démarrer ?	121
Corrigés des exercices	122
 CHAPITRE 6 • ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE. pH, K_A ET pK_A	
Rappels de cours	136
6.1 Acides et bases : modèles et définitions 6.2 Autoprotolyse de l'eau 6.3 pH 6.4 Forces des acides et des bases dans l'eau 6.5 Prédominance et diagramme de distribution	
Énoncés des exercices	144
Du mal à démarrer ?	146
Corrigés des exercices	147

CHAPITRE 7 • **pH DES SOLUTIONS D'ACIDES OU DE BASES. TAMPONS. DOSAGES pH-MÉTRIQUES**

Rappels de cours	161
7.1 pH de solutions d'un monoacide fort ou d'une monobase forte	
7.2 pH de solutions d'un monoacide faible ou d'une monobase faible	
7.3 pH de solutions de polyacides ou de polybases	
7.4 Réactions acide-base, et pH à l'équivalence. Sels	
7.5 pH de solutions d'amphotères 7.6 Solutions tampons	
Énoncés des exercices.	168
Du mal à démarrer ?.	173
Corrigés des exercices.	174

CHAPITRE 8 • **COMPLEXATION. SOLUBILITÉ DES COMPOSÉS IONIQUES**

Rappels de cours	201
8.1 Complexes 8.2 Solubilité. Composés très peu solubles	
Énoncés des exercices.	205
Du mal à démarrer ?.	207
Corrigés des exercices.	207

CHAPITRE 9 • **OXYDORÉDUCTION**

Rappels de cours	219
9.1 Oxydants, réducteurs, réactions d'oxydoréduction 9.2 Piles	
9.3 Potentiels individuels d'électrode et formule de Nernst	
9.4 Prévision des réactions d'oxydo-réduction 9.5 Potentiométrie	
Énoncés des exercices.	224
Du mal à démarrer ?.	231
Corrigés des exercices.	231

ANNEXES 248

– pK_A des couples acide-base	248
– Potentiels standards d'électrode des couples redox	250
– Classification périodique des éléments.	252

INDEX 254

AVANT-PROPOS

La chimie générale est à la chimie ce que la grammaire est à la pratique d'une langue. Elle exige rigueur, méthode, mais ne s'assimile bien et avec plaisir qu'en ayant la vision de son usage et de ses applications, comme de son insertion dans la vie et des évolutions que cela implique.

Les exercices et problèmes sont l'opportunité, pour le pédagogue, d'apporter au-delà d'une formation aux méthodes, des ouvertures aux applications dans tous les domaines de la chimie, comme d'éveiller l'intérêt. Ils sont ainsi le moyen de montrer le caractère transverse de la physicochimie (dont relève la chimie générale), sans laquelle il ne peut y avoir d'approfondissement dans quelque domaine que ce soit de la chimie : chimie organique ou inorganique, chimie industrielle ou de l'environnement, matériaux, catalyse, biochimie, etc.

Poursuivant un tel objectif, le présent ouvrage est destiné aux étudiants de L1/L2, BTS et IUT, premières années de PCEM et de Pharmacie ; il peut aussi répondre à la demande d'élèves de classes préparatoires ou de professionnels soucieux de revenir aux notions fondamentales. Il propose un ensemble de cent exercices et problèmes corrigés illustrant tant les concepts, qu'un certain nombre d'applications, en structure de la matière et en chimie des solutions. Des rappels de cours précèdent les exercices de chaque chapitre. Le niveau de difficulté des exercices est signalé par des étoiles (de une à trois). Une rubrique « ce qu'il faut retenir » conclut chaque exercice en dégageant les points essentiels.

L'ouvrage fait suite aux deux Mini-Manuels de Chimie générale : Structure de la matière et Chimie des solutions déjà publiés chez Dunod en 2007 et 2008. L'ensemble constitue un projet pédagogique destiné à montrer qu'on peut allier rigueur et pragmatisme, pour faire comprendre le sens physique au-delà des calculs ingrats, et pour donner en parallèle un bagage culturel sur la chimie, science moderne et passionnante.

Remerciements

Je souhaite associer à ces ouvrages et remercier mes plus proches collègues du Conservatoire National des Arts et Métiers : Bernard Valeur, avec qui j'ai travaillé de longues années à la recherche d'une exigeante qualité et qui, me relisant, m'a apporté de précieux conseils, ainsi que Joël Doussot, également passionné d'enseignement, et que j'ai sollicité sur divers points de chimie organique. Il me faut aussi remercier tous mes élèves et auditeurs depuis le début de ma carrière au CNAM, auxquels je suis très attachée. Grâce à eux, j'ai perpétuellement évolué et affiné ma pédagogie pour répondre à leur demande.

Enfin, je tiens à remercier les éditions Dunod, et plus particulièrement Dominique Decobecq, très accueillant et constructif, ainsi que Benjamin Peylet et Nina Adane, si précieux pour la réalisation du livre.

Élisabeth Bardez

CORTÈGE ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME ET CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1

RAPPELS DE COURS

1.1 CONSTITUTION DE L'ATOME

- *Protons-Neutrons-Électrons*

Les **atomes** sont les premiers corpuscules différenciés de la matière. Ils sont constitués d'un **noyau** formé de **nucléons** (**protons** et **neutrons**), et d'un cortège électronique formé d'**électrons**.

Les principales caractéristiques de ces particules sont données dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1
Principales caractéristiques de l'électron, du proton et du neutron.

Particule et symbole	Auteurs des premières mesures	Charge*	Masses (m_e , m_p , m_n)* arrondies à 4 chiffres après la virgule
Électron du grec e^- <i>êlektron</i> : ambre	J. J. Thomson (1897) R. A. Millikan (1911)	$-e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (arrondie à $-1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)	$9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ (arrondie à $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
Proton du grec p <i>prôtos</i> : premier	E. Rutherford (1910)	$+e = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (arrondie à $+1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)	$1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)
Neutron n	J. Chadwick (1932)	0	$1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)

* La charge élémentaire e , et les masses m_e , m_p , m_n sont des constantes fondamentales.

• Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

● Numéro atomique Z et élément

Le nombre de protons dans le noyau d'un atome est le **numéro atomique** Z de l'élément auquel cet atome appartient.

Exemple 1.1

Un atome dont le noyau possède 6 protons est un atome de carbone, élément de numéro atomique $Z = 6$ et de symbole C.

Un atome neutre possède autant d'électrons que de protons, soit Z électrons.

● Nombre de masse A

Le **nombre de masse** A représente le nombre de nucléons (protons + neutrons) (cf. Chapitre 2).

● Masse de l'atome

Les masses du proton et du neutron sont voisines l'une de l'autre, et égales à 1836 fois la masse de l'électron (tableau 1.1). La masse d'un atome est donc concentrée dans son noyau.

● Volume

La taille des atomes est de l'ordre de 10^{-10} m ; la taille des noyaux, de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-14} m. Le volume d'un atome est donc principalement le volume occupé par son cortège électronique.

1.2 RAPPELS SUR LES RADIATIONS ÉLECTROMAGNÉTIQUES

Une **onde électromagnétique** est constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires entre eux et oscillant en phase.

Sa vitesse de propagation, ou **célérité** c , ne dépend que du milieu dans lequel a lieu la propagation.

Dans le vide, la célérité a sa valeur maximale qui est une constante universelle : $c_0 = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8$ m s⁻¹, valeur fréquemment arrondie à $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.



c_0 est souvent appelée : « vitesse de propagation (ou célérité) de la lumière », (i) sans que soit précisé « dans le vide », et (ii) alors que c_0 est la célérité de toutes les ondes électromagnétiques quelle que soit leur nature, et pas seulement de la lumière.

Une **radiation électromagnétique** se manifeste à la fois :

- comme une onde de fréquence ν et de longueur d'onde $\lambda = c/\nu$,
- comme un flux de grains d'énergie appelés **photons** (dualité onde-corpuscule). L'énergie d'un photon est :

$$E = h \nu = h \times c/\lambda \quad (1.1)$$

où $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck.



Les photons sont des grains d'énergie, et non des corpuscules de matière. Ils n'ont pas de masse.

Le mot « **lumière** » s'applique à l'ensemble des radiations électromagnétiques du domaine visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$), domaine pouvant s'étendre aux proches radiations infra-rouges (IR) et ultra-violettes (UV).

1.3 CORTÈGE ÉLECTRONIQUE

● *Interaction lumière-matière*

L'essentiel des connaissances expérimentales sur le cortège électronique résulte de l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière. Les techniques spectroscopiques ont été, et demeurent, les principaux outils d'investigation.

Les spectres de raies obtenus en **spectroscopie atomique** d'absorption ou d'émission traduisent le caractère discontinu des échanges d'énergie entre rayonnement électromagnétique et matière. Ces derniers se font par **quanta** d'énergie $E = h \nu$.

L'analyse de la répartition des raies d'un spectre, repérées par leur nombre d'onde $\bar{\nu} = 1/\lambda$, a permis de regrouper les raies en **séries spectrales**.

Dans le cas du spectre d'émission de l'hydrogène, la formule empirique suivante a résulté des travaux de **Balmer** et de **Ritz** :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.2)$$

où $R_H = 1,096\,775\,8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ est la **constante expérimentale de Rydberg**. n et n' sont deux entiers tels que $n \geq 1$ et $n' > n$. Chaque série spectrale est un ensemble de raies telles que, pour n donné, n' prend les valeurs successives $n' = n + 1 ; n + 2, n + 3$, etc. On distingue les séries de **Lyman** ($n = 1$, émission dans l'UV), **Balmer** ($n = 2$, principalement dans le visible), **Paschen** ($n = 3$, IR), **Brackett** ($n = 4$, IR), **Pfund** ($n = 5$, IR).

D'une façon générale, l'observation précise des raies montre qu'elles sont le plus souvent formées par un groupe de deux ou plusieurs raies très voisines constituant la **structure fine** du spectre. Dans le cas le plus simple des alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), les raies sont dédoublées.

● *Quantification de l'énergie de l'atome et modèle de Bohr*

L'énergie de l'atome est quantifiée. Elle ne peut prendre que certaines valeurs E_n fonctions du **nombre quantique principal** n , entier ≥ 1 . Les valeurs successives $n = 1 ; 2 ; 3$; etc. définissent des **niveaux d'énergie** ou **couches**. L'**état fondamental** d'un atome est son état de plus basse énergie.

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène (1913), qui introduisait la quantification de l'énergie dans un modèle planétaire classique de l'atome, a montré que : $E_n \propto (-1/n^2)$ et a permis

• Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

d'interpréter le spectre de l'hydrogène. Les **raies d'émission** correspondent à des transitions de l'atome d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur : $n' \rightarrow n$. La perte d'énergie correspondante est une désexcitation. Les **raies d'absorption** correspondent à une excitation : $n \rightarrow n'$.

Le calcul théorique de Bohr a conduit à formuler le facteur R_H , alors appelé « **constante infinie de Rydberg** » :

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c_0} = 1,097\,373\,157 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

où m_e et e sont respectivement la masse de l'électron et la valeur absolue de sa charge ; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité du vide, h la constante de Planck, c_0 la célérité de la lumière dans le vide.

Le modèle de Bohr est cependant inadapté aux atomes et ions polyélectroniques (atomes et ions possédant plus d'un seul électron). La description des particules élémentaires, en particulier des électrons, relève aujourd'hui de la mécanique quantique.

● *Description de l'électron par la mécanique quantique : l'essentiel à connaître*

La mécanique quantique et son application à l'électron reposent sur des notions fondamentales succinctement rappelées ci-dessous.

- À toute particule (et en particulier à l'électron) est associée une onde de longueur d'onde :

$$\lambda = h/p \quad (1.3)$$

où p est la quantité de mouvement de la particule et h est la constante de Planck (relation de Louis de Broglie ; 1924).

Comme les photons, les particules quantiques (qui, elles, ont une masse) se manifestent tantôt comme une onde, tantôt comme un corpuscule. Cette dualité est traduite par l'appellation de **quanton**.

- Il n'est pas possible de connaître simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'une particule (**relation d'indétermination d'Heisenberg**) :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2 \quad (1.4)$$

Δp et Δx sont les marges de précision avec lesquelles on peut espérer déterminer la quantité de mouvement et la position de la particule ; $\hbar = h/2\pi$.

- L'onde associée à une particule a été mise en équation par Schrödinger (1926). L'**équation de Schrödinger** indépendante du temps est une équation aux dérivées partielles qui relie la fonction d'onde Ψ (c'est-à-dire l'amplitude de l'onde associée en un point M de l'espace) à l'énergie totale E et à l'énergie potentielle V de l'électron de masse m_e :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (1.5)$$

Les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger s'appellent **orbitales atomiques** (O.A.). Toute O.A. dépend de trois nombres quantiques notés n , l et m , explicités ci-dessous pour l'électron, d'où le symbolisme Ψ_{nlm} .

- Les notions de position de l'électron ou d'orbite ne sont plus adaptées. Seule peut être évaluée la probabilité de présence dP de l'électron dans un petit volume dV autour d'un point M donné, sachant que :

$$dP = \Psi^2 \cdot dV \quad (1.6)$$

Le rapport $dP/dV = \Psi^2$ s'appelle **densité volumique de probabilité de présence** de l'électron.

- L'expansion spatiale d'un électron est évaluée en précisant le volume où la probabilité de le trouver est, par exemple, de 95 %. Ce volume est délimité par une surface frontière appelée **surface orbitale**.
- La prise en compte, par Paul Dirac en 1928, de la relativité dans le traitement de l'atome par la mécanique quantique a permis, en introduisant la notion de **spin**, de rendre compte des résultats de diverses expériences, dont le dédoublement des raies spectrales des alcalins.

• Principaux résultats concernant l'électron

- L'état d'un électron est complètement défini par l'ensemble de ses quatre **nombres quantiques** :

n : **nombre quantique principal**, tel que $n \geq 1$;

l : **nombre quantique secondaire** (ou azimutal), tel que $0 \leq l \leq n - 1$;

m : **nombre quantique magnétique**, tel que $-l \leq m \leq +l$;

m_s : **nombre quantique (magnétique) de spin**, tel que $m_s = \pm 1/2$.

Les plus grandes valeurs de n et l caractérisant les électrons des atomes des éléments connus aujourd'hui, à l'état fondamental, sont respectivement : $n = 7$ et $l = 3$.

- Interprétation en terme d'énergie : alors que la valeur de n définit le niveau d'énergie de l'électron, la valeur de l détermine le sous-niveau (ou **sous-couche**) d'énergie (tableau 1.2).
- Interprétation en terme de géométrie de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est la plus grande :
 - n contrôle l'expansion spatiale, c'est-à-dire l'importance du volume délimité par la surface orbitale ;
 - l détermine la forme générale de l'orbitale ;
 - m contrôle l'orientation des orbitales dans l'espace. Pour une valeur de l donnée, il y a autant de possibilités d'orientation, et donc d'orbitales, que de valeurs de m , soit $2l + 1$ orbitales (tableau 1.2).

• Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

Tableau 1.2

Rôle des nombres quantiques ℓ et m . Pour chaque valeur de n possible :
 ℓ indique le sous-niveau d'énergie et contrôle la forme des orbitales ;
 m détermine le nombre et l'orientation des orbitales.

l	Sous-couche d'énergie	m	Expansion spatiale
0	s	0	1 orbitale s sphérique (figure 1.1.a)
1	p	-1 ; 0 ; +1	3 orbitales p orthogonales, au même niveau d'énergie, associées à chaque valeur de m et comportant chacune deux lobes (figure 1.1.b)
2	d	-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2	5 orbitales d orthogonales, quatre d'entre elles comportant chacune quatre lobes (figure 1.1.c)
3	f	-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 ; +3	7 orbitales f, trop complexes pour être détaillées ici

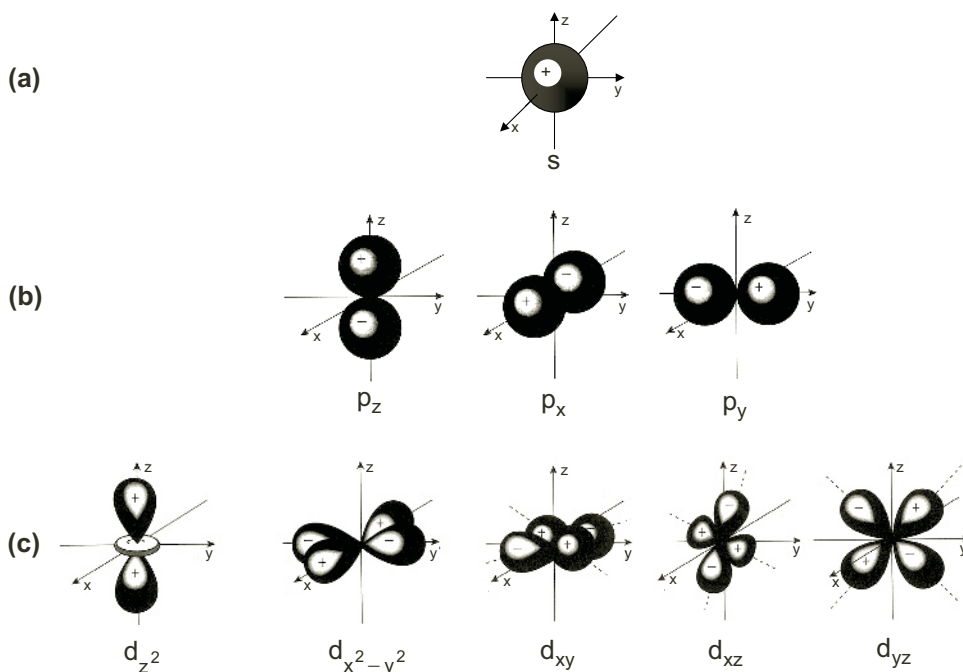


Figure 1.1

Représentation schématique :

(a) de l'orbitale s ($\ell = 0$), correspondant à $m = 0$;

(b) des 3 orbitales p ($\ell = 1$), correspondant à $m = -1 ; 0 ; +1$;

(c) des 5 orbitales d ($\ell = 2$), correspondant à $m = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$.