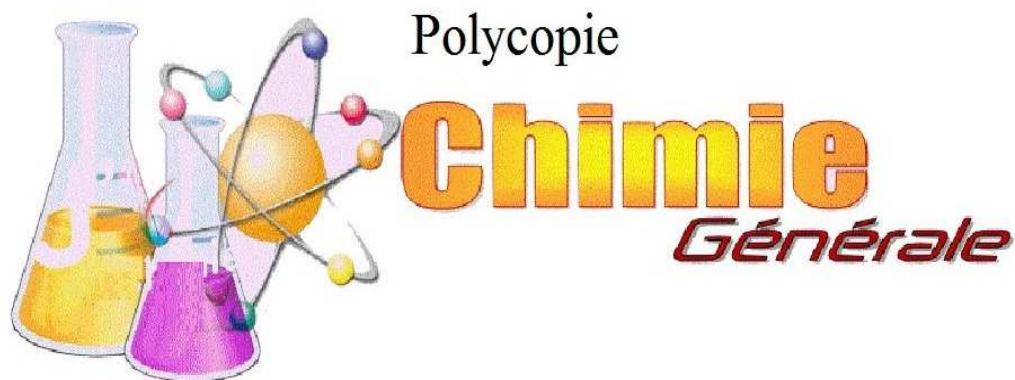


République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Djillali Liabes - Sidi Bel-Abbes

Faculté des Sciences



Présenté Par :

MR. AHMED OUGHILAS

2016/2017

Avant-propos

Ce modeste travail s'adresse aux étudiants de la filière LMD (sciences de technologie, sciences des matériaux, travaux publics, génie électrique et biologie) ainsi que les étudiants de la première année Médecine, Pharmacie et Médecine Dentaire.

Son but est de rassembler les notions fondamentales relatives à la chimie et d'aider à la meilleure compréhension car il regroupe l'essentiel d'information en chimie structurale, la thermodynamique ainsi que la chimie des solutions : les acides et les bases et les équilibres chimiques. Le lecteur désireux d'approfondir les notions qui y sont données, pourra se reporter aux ouvrages cités en références.

Enfin j'accueillerais avec plaisir, puisque cela prouvera l'intérêt porter à ce travail, toutes remarques et suggestions des utilisateurs, collègues, enseignants aussi bien étudiants.

Je souhaite que cet ouvrage puisse contribuer à aider les étudiants à l'étude et à la compréhension de la chimie.

Sommaire

Chapitre I : Constitution Élémentaire de la Matière

I- Mise en évidence des constitutions	1
II- Caractéristiques de l'atome	2
III- Notion d'isotope	2

Chapitre II : Structure électronique de l'atome

I- Théorie de Bohr application pour l'atome d'hydrogène	5
1-Postulats de BOHR.....	5
2-Calcul de BOHR.....	6
a- Calcul du rayon	6
b- Calcul de l'énergie.....	8
3-Cas des hydrogénoides.....	9
4-La transition électronique.....	10
5-Validité de la théorie de BOHR.....	11
II- Le modèle de BOHR et la mécanique quantique	11
III- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	13
IV- L'atome – Théorie moderne	16
1- Les nombres quantiques.....	17
2- Orbitales et niveau d'énergie.....	19
V- Structure électronique des atomes	20
VI- La règle de SLATER	23

Chapitre III : État de la Matière

I- Constitution de la matière	26
1-Les différentes phases de la matière.....	26
1-2 Les gaz parfaits.....	28
1-3 Les lois des gaz.....	29
1-4 Les gaz réels.....	32
2- L'état liquide.....	33
2-1 Aspect quantitative des solutions.....	35
2-2 Lois des solutions diluées.....	40

Chapitre IV : La Radioactivité

I- La stabilité des Noyaux	46
---	----

II- Les lois de désintégration.....	48
III- La période radioactive.....	52
IV- La constante du temps τ.....	55
V- L'activité radioactive A.....	55
VI- La relation entre la masse expérimentale m et le nombre de noyau N.....	56
VII- L'aspect énergétique.....	57
VIII- Les réactions de Fission et de Fusion.....	59

Chapitre V : Le Tableau Périodique

I- Introduction.....	60
II- Description du tableau périodique.....	61
III- Position des éléments dans le tableau périodique.....	62

Chapitre VI : Les Liaisons Chimiques

I- Définition.....	68
II- Diagramme de LEWIS.....	71
1- La liaison covalente.....	72
2- Liaison ionique.....	73
3- Liaisons dative ou coordinance.....	73
4- La liaison d'hydrogène.....	75
III- Le moment dipolaire.....	75
IV- L'hybridation des orbitales atomiques.....	78
- L'hybridation sp^3	78
- L'hybridation sp^2	79
- L'hybridation sp	80
V- Diagramme des orbitales moléculaires diatomiques.....	81

Chapitre VII : La Thermodynamique

I- 1^{er} principe de la thermodynamique.....	88
1- Définition.....	88
2- Énoncé du premier principe.....	88
3- La relation de MEYER.....	93
II- La loi de HESS.....	94
III- La Variation de l'enthalpie avec la température : Loi de KIRCHHOFF.....	96
IV- Différentes expressions de l'enthalpie de réaction.....	103

1- L'enthalpie de formation (ΔH_f).....	103
2- L'enthalpie de liaison (énergie de liaison E_L ou ΔH_L).....	103
3- L'enthalpie d'ionisation (ΔH_i , E_i).....	104
4- Affinité électronique (enthalpie d'affinité ΔH_{Aff} ou E_{Aff}).....	104
5- L'enthalpie de sublimation (ΔH_{sub}).....	104
6- L'enthalpie réticulaire (énergie réticulaire ΔH_{ret}).....	105
V- Diagramme de CLAPEYRAN	106
VI- Le second principe de la thermodynamique	109
1- Notion d'entropie.....	109
2- Expression d'entropie.....	110
a- Pour une transformation isobare $P = cste$	110
b- Pour une transformation isochore $V = cste$	111
c- Pour une transformation isotherme $T = cste$	111
3- Calcul d'entropie.....	111
4- Entropie d'une réaction.....	112
5- Prédiction du signe de ΔS	112
6- L'enthalpie libre G	112

Chapitre VIII : Les Acides et les Bases

I- Généralités	114
1- Définition de Bronsted Lowry.....	114
2- Définition d'Arrhenius.....	114
3- Définition de Lewis.....	114
II- Autodissociation de l'eau	116
III- Notion de pH	116
IV- Force des acides et des bases	117
V- Coefficient de dissociation	119
VI- La relation entre pH et pKa	119
VII- pH des solutions aqueuses	120
1- Solution d'un acide fort.....	121
2- Solution d'une base forte.....	121
3- Solution d'un acide faible.....	122
4- Solution d'une base faible.....	123
5- Solution d'un acide fort dilué.....	124
6- Solution d'une base forte diluée.....	125

7- Solution d'un diacide.....	126
8- Discussion de ces relations.....	127
VIII- pH des mélanges d'acides en solution.....	130
1-Mélange de deux Mono acides forts.....	130
2- Mélange d'un monoacide faible et monoacide fort.....	130
3- Mélange d'un acide et de sa base conjuguée en proportions quelconques.....	132
4- Mélange équimolaire de 2 couples acide/base faibles.....	133
IX- Les indicateurs colorés.....	133
X- Réactions de Neutralisation acide base.....	135
1- Dosage d'un acide fort par une base forte.....	136
2- Dosage d'un acide faible par une base forte.....	138
3- Dosage d'une base faible par un acide fort.....	141
XI- les Solutions Tampons.....	143

Chapitre IX : Les Équilibres Chimiques

I- Définition.....	144
II- La relation entre k_p et k_c.....	145
III- Les facteurs d'équilibre.....	148
1- Influence de la température.....	148
2- Influence de la concentration.....	150
3- Influence de la pression partielle.....	150
4- Influence de la pression totale.....	151

Chapitre I

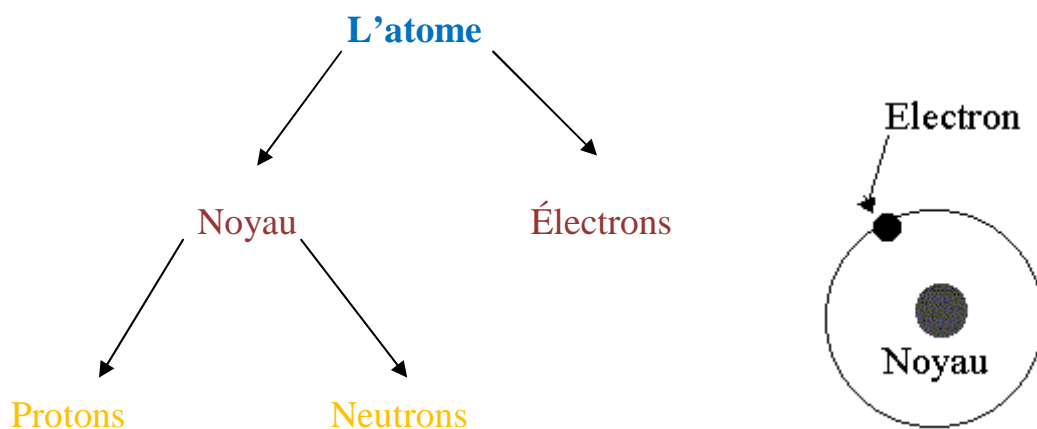
Constitution élémentaire de la matière

Chapitre I : Constitution élémentaire de la matière.

I- Mise en évidence des constitutions :

La matière quelque soit son état physique est constitué de fines particules invisibles et indivisibles dites atomes.

L'atome à son tour est constitué d'un noyau entouré d'un nuage électronique. Le noyau englobe un nombre de proton et de neutron.



La masse : La masse de l'atome représente la masse totale de ces constituants

- Électron : $m_e = 9,108 \times 10^{-31} \text{ kg}$.
- Neutron : $m_n = 1,6749 \times 10^{-27} \text{ kg}$.
- Proton : $m_{e^+} = 1,672 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

$$m_n = 1839 \times m_e \quad m_{e^+} = 1836 \times m_e$$

➡ La masse des électrons est négligeable devant celle des protons et des neutrons.

Alors la masse de l'atome est concentrée dans le noyau.

La charge : La charge de l'atome représente la somme des charges de ces constituants.

- Electron: $|e^-| = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- Neutron: $|n| = 0$
- Proton: $|e^+| = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

➡ L'atome contient le même nombre de proton et d'électrons. Donc l'atome est électriquement neutre.

Le rayon :

Le rayon du noyau $r_N = 10^{-14} \text{ m}$

Le rayon de l'atome $r_A = 10^{-10} \text{ m}$

➡
$$\frac{r_N}{r_A} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = \frac{1}{10^4} = 10^{-4} r_A = 10^4 \times r_N$$

II- Caractéristiques de l'atome:

L'atome est symbolisé par la première ou la première et la deuxième lettre de son nom latin ${}_Z^AX$.

- **A** : le nombre de masse, c'est la masse atomique.
- **Z** : le nombre de charge représente le nombre de proton.
- **N** : le nombre de neutron. $N = A - Z$

Exemple :

$${}_1^1\text{H} \quad A = 1, Z = 1, N = 0$$

$${}_{13}^{27}\text{Al} \quad A = 27, Z = 13, N = 14$$

III-Notion d'isotope:

Les isotopes sont des atomes de même élément ayant le même numéro atomique Z mais de nombres de masse A différent.

Exemple :

${}_1^1\text{H}$	${}_1^2\text{H}$	${}_1^3\text{H}$	${}_8^{16}\text{O}$	${}_8^{17}\text{O}$	${}_8^{18}\text{O}$
$Z = 1$	$Z = 1$	$Z = 1$	$Z = 8$	$Z = 8$	$Z = 8$
$A = 1$	$A = 2$	$A = 3$	$A = 16$	$A = 17$	$A = 18$
$N = 0$	$N = 1$	$N = 2$	$N = 8$	$N = 9$	$N = 10$

Donc les isotopes sont des atomes de même élément qui se différencient par le nombre de neutron.

Ces isotopes existent dans des proportions différentes dites abondance isotopique.

Le calcul de la masse atomique moyenne naturelle est donné par l'expression suivante :

$$M_{\text{moy}} = M_{\text{nat}} = \frac{\sum M_i \times X_i}{100}$$

Avec X_i c'est le pourcentage de chaque constituant et $\sum X_i = 100\%$

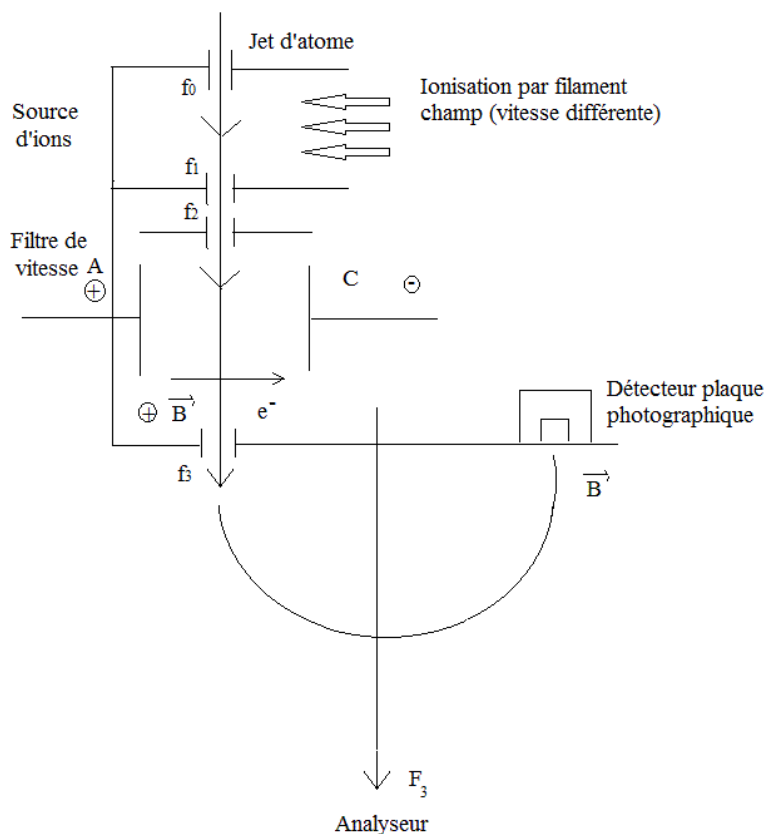
Exemple :

$^{16}_8\text{O}$	$^{17}_8\text{O}$	$^{18}_8\text{O}$
99,76%	0,037%	0,205%

$$M_{\text{nat}} = \frac{16 \times 99.76 + 17 \times 0.037 + 18 \times 0.205}{100}$$

La séparation des isotopes :

Pour mesurer la masse d'un atome dans un mélange d'isotope ; la méthode la plus pratiquée consiste à mesurer le rapport : $\frac{q}{m}$ dit charge massique, à l'aide d'un appareil appelé « Spectromètre de masse de BAIN BRIDGE ». q : la charge m : la masse



Le principe consiste à ioniser un jet d'atome dans la chambre d'ionisation, ces derniers sont soumis à un champ électrique E ou ils sont accélérés, ensuite déviés selon des trajectoires circulaires par un champ magnétique B perpendiculaire au champ électrique.

⇒ Force électrique

⇒ Champ magnétique (Force)

$$\vec{F}_2 = q \cdot \vec{B} \cdot \vec{V}$$

Le passage par la fente f_3 on a l'égalité des deux forces $|\vec{F}_2| = |\vec{F}_1|$
 $q \cdot E = q \cdot B \cdot V$ donc : $E = B \cdot V$

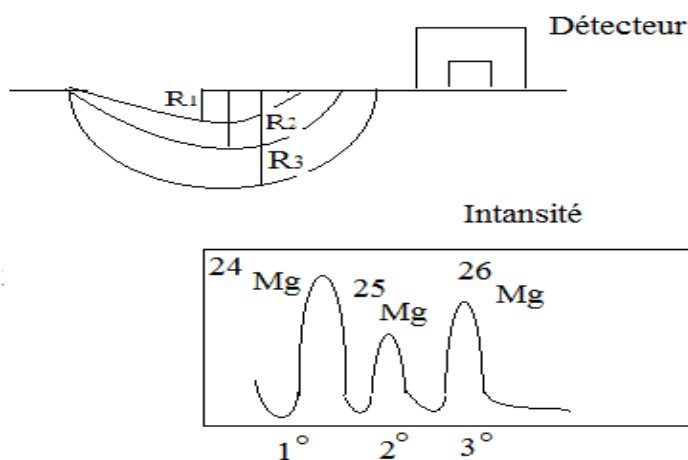
V : vitesse des atomes ionisés. $V = \frac{E}{B}$

Les ions sont déviés sous forme de demi cercle à vitesse constante selon un mouvement circulaire uniforme d'où une force centrifuge F_3 qui est équilibrée par la force magnétique.

$$F_3 = m \frac{V^2}{R} = q \cdot V \cdot B_0 \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{V}{R \cdot B_0} \quad \text{Avec } R : \text{rayon}$$

Selon le nombre d'isotope existant on a l'égalité

$$\frac{q}{m_1} = \frac{q}{m_2} = \frac{q}{m_3} = \frac{q}{m_i}$$



Exemple : Magnésium Mg

^{25}Mg : 10,11%

^{24}Mg : 78,6%

^{26}Mg : 11,29%

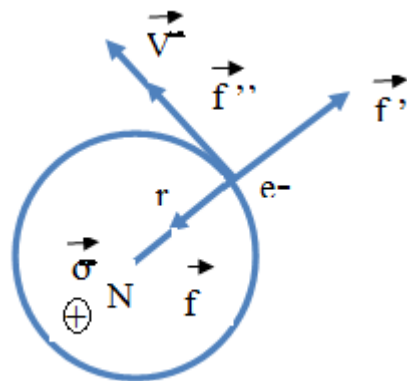
Chapitre II

Structure électronique de l'atome.

Chapitre II : Structure électronique de l'atome.

I- Théorie de Bohr application pour l'atome d'hydrogène:

Le modèle de Bohr suppose que l'électron de l'atome d'hydrogène gravite autour du noyau et décrit autour de celui-ci des orbites circulaires.



Force centrifuge \vec{f}'
 Force d'attraction \vec{f}
 Force tangentielle \vec{f}''

L'électron de masse m_e gravite autour du noyau avec une vitesse v constante

$$\Rightarrow \vec{p} = m_e \cdot \vec{v} \quad \text{son moment cinétique est } \sigma = m_e v r$$

p : la quantité de mouvement.

v : la vitesse.

σ : le moment cinétique.

m_e : la masse de l'électron

Le moment cinétique σ est perpendiculaire à la circonférence

1/- Postulats de BOHR :

- **1^{er} postulat :**

Le moment cinétique $m.v.r$ ne peut prendre que des valeurs discrètes égales à des multiples entiers de $\frac{h}{2\pi}$.

$$\sigma = m_e \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{entier naturel}$$

D'après le 1^{er} postulat, seulement certaines orbites sont stables, par conséquent seules certaines valeurs de rayon r sont permises.

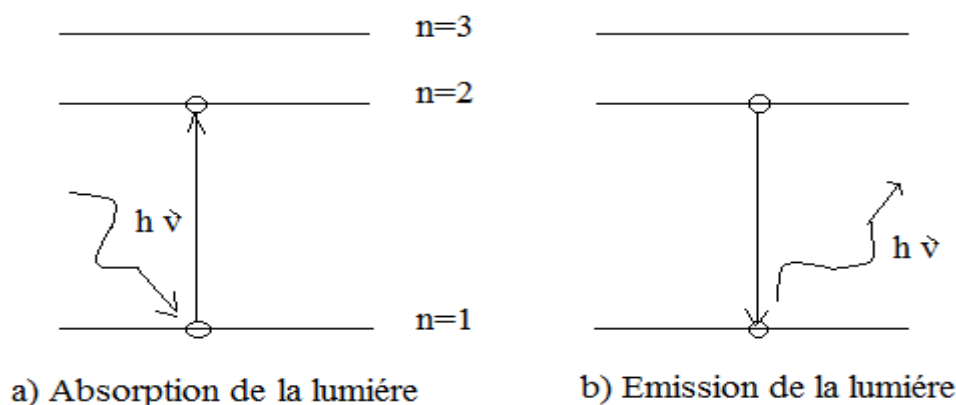
On dit donc : le moment cinétique est quantifié.

- **2^{ème} postulat :**

Lorsque l'électron décrit l'une de ces orbites permises, l'atome ne rayonne pas, ces orbites sont appelées orbites stationnaires.

- **3^{ème} postulat :**

Un atome n'émet ou n'absorbe de rayonnement lumineux que lorsque l'e⁻ saute d'une orbite stationnaire à l'autre.



Si on imagine qu'un photon d'énergie lumineuse rencontre un atome d'hydrogène dans son état fondamental, l'électron passera du niveau initial $n=1$ au niveau supérieur $n=2$, l'atome a absorbé la radiation incidente de fréquence ν .

L'état excité dans lequel se trouve l'atome est instable, l'électron reviendra au niveau $n=1$, il émet donc la radiation de fréquence ν .

On peut écrire que:

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad h: \text{constante de PLANCK} = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

ν : fréquence en s^{-1}

2/- Calcul de BOHR:

a) Calcul du rayon :

Pour que l'électron soit sur l'orbite circulaire, il faut que la force centrifuge f_c soit égale à la force d'attraction coulombienne f .

$$f' : \text{force centrifuge} = m_e \frac{v^2}{r}$$

$$f : \text{force d'attraction de coulomb} = \frac{ke^2}{r^2}$$

v: Vitesse tangentielle.

m_e : Masse de l'électron.

r: Distance proton- électron (rayon).

K : constante d'attraction coulombienne ($k = 9 \times 10^9 \text{ SI}$)

D'après le premier postulat de Bohr on a :

$$m_e \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi} \dots\dots(1)$$

D'après le deuxième postulat de Bohr on a :

$$f' = f \text{ c.à.d. } m_e \frac{v^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2} \quad \text{donc} \quad mv^2 = \frac{ke^2}{r} \dots\dots(2)$$

On tire la vitesse de (1) et on la remplace dans (2) et on obtient:

$$m \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2} = \frac{ke^2}{r} \text{ après simplification on obtient}$$

$$\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r} = ke^2$$

$$\text{D'où l'expression finale du rayon} \Rightarrow \mathbf{r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m k e^2}}$$

$$\text{On pose } \frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} = A = \text{cste} = 0.53 \text{Å}^\circ \text{ (angström)} \quad 1 \text{Å}^\circ = 10^{-10} \text{m}$$

On peut écrire :

$$\mathbf{r = A \cdot n^2 = 0.529 \cdot n^2 = 0.53 \cdot n^2 \text{Å}^\circ = 0.53 \cdot 10^{-10} n^2 \text{m}}$$

Avec m : masse de l'électron = $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$

e : charge de l'électron = $1.6 \times 10^{-19} \text{j}$

h : constante de Planck = $6.62 \times 10^{-34} \text{js}$

$\pi = 3.14$

b) Calcul de l'énergie :

L'énergie totale E de l' e^- dans l'atome est égal à la somme de l'énergie cinétique E_c et l'énergie potentielle E_p .

$$E = E_c + E_p \quad E_c : \text{énergie cinétique}, \quad E_p \text{ énergie potentielle}$$

$$\text{Avec } E_c = \frac{1}{2}mv^2 \text{ et } E_p = -eV$$

V est le potentiel électrostatique subit par l'électron vis-à-vis du proton.

Si f est la force d'attraction de coulomb.

$$dE_p = f dr = \frac{ke^2}{r^2} dr \quad \text{dr l'énergie potentielle est proportionnelle au rayon si } r \nearrow E_p \nearrow$$

$$\text{On intègre } \int dE_p = \int f dr = \int \frac{ke^2}{r^2} dr$$

$$\Rightarrow E_p = -\frac{ke^2}{r} + \text{cst} \quad \text{par convention } E_p=0 \text{ quand } r \rightarrow \infty \text{ donc la cst} = 0.$$

$$\text{Alors l'énergie totale devient } E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{ke^2}{r}$$

$$\text{Comme } m\frac{v^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2} \text{ donc } mv^2 = \frac{ke^2}{r}$$

$$E = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r} - \frac{ke^2}{r} = -\frac{ke^2}{2r} = -\frac{mv^2}{2}$$

$$\text{D'après le premier postulat de Bohr } mvr = n\frac{h}{2\pi} \text{ on tire la vitesse } v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

$$\text{On remplace l'expression de } v \text{ dans la relation } E = -\frac{ke^2}{2r} = -\frac{mv^2}{2}$$

$$\text{On obtient : } E = -\frac{m}{2} \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = -\frac{ke^2}{2r}$$

$$E = \frac{1}{2} \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mr} = \frac{ke^2}{2}$$

$$\text{Si on remplace l'expression du rayon dans la relation : } E = -\frac{ke^2}{2r}$$

On obtient l'expression finale de l'énergie :

$$E = \frac{-2\pi^2 m k^2 e^4}{n^2 h^2} \quad r \text{ et } E \text{ sont quantifiés.}$$

On pose : $\frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} = B = \text{cste} = 13.6 \text{ eV} = 21.76 \times 10^{-19} \text{ J}$

On peut écrire : $E = \frac{-13.6}{n^2} \text{ eV}$ ou bien $E = \frac{-21.76 \times 10^{-19}}{n^2} \text{ J}$

D'une manière générale on peut écrire : $E = \frac{-B}{n^2}$

3/ Cas des hydrogénoïdes

On appelle hydrogénoïde tout atome auquel on a arraché les (Z-1) électrons. Se comporte comme l'hydrogène, c'est un ion monoatomique ne possédant qu'un seul électron comme l'hydrogène. Il a donc une structure semblable à celle de l'atome d'hydrogène : $1s^1$

$\text{He} \rightarrow \text{He}^{+} + 1e^{-} \quad Z=2 \quad \text{alors : } f = \frac{2ke^2}{r^2}$

$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^{2+} + 2e^{-} \quad Z=3 \quad \text{alors : } f = \frac{3ke^2}{r^2}$

$\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{3+} + 3e^{-} \quad Z=4 \quad \text{alors : } f = \frac{4ke^2}{r^2}$

D'une manière générale l'expression de la force d'attraction devient :

$$f = \frac{Zke^2}{r^2}$$

D'où l'expression finale du rayon :

$$r_{\text{An}+} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z k e^2}$$

La relation entre le rayon d'un hydrogénoïde et le rayon d'hydrogène

$$r_{\text{An}+} = \frac{r_H}{Z}$$

L'expression de l'énergie totale est :

$$E_{An+} = \frac{-2\pi^2 m Z^2 k^2 e^4}{n^2 h^2}$$

D'une manière générale $E_{A+} = Z^2 \times E_H$

⇒ Pour He^+ $Z=2$ on a : $r_{\text{He}^+} = \frac{r_H}{2}$ et $E_{\text{He}^+} = 2^2 \times E_H$

⇒ Pour Li^{2+} $Z=3$ on a : $r_{\text{Li}^{2+}} = \frac{r_H}{3}$ et $E_{\text{Li}^{2+}} = 3^2 \times E_H$

⇒ Pour Be^{3+} $Z=4$ on a : $r_{\text{Be}^{3+}} = \frac{r_H}{4}$ et $E_{\text{Be}^{3+}} = 4^2 \times E_H$

4/ La transition électronique

La transition électronique représente le passage d'un électron d'un niveau énergétique à un autre, ce passage est accompagné par une absorption ou émission d'énergie.

Une transition électronique est caractérisée par :

Une variation d'énergie : ΔE .

Une longueur d'onde : λ

Un nombre d'onde : σ

Une fréquence : ν

Une période T

En appliquant le 3^{ème} postulat de BOHR, on obtient:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ avec } n_2 > n_1$$

Sachant que la longueur d'onde $\lambda = \frac{c}{\nu}$

λ : longueur d'onde.

c : vitesse de la lumière = $3 \times 10^8 \text{ m/s}$.

ν : fréquence

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = B \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{avec} \quad B = \frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2}$$

D'après l'expression de $\Delta E = h \frac{c}{\lambda} = h\nu$

On peut déduire la fréquence $\nu = \frac{\Delta E}{h}$

$$\nu = \frac{B}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$h \frac{c}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{Ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

D'où $\frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{Ch^3} = R_H$ la constante de RYDBERG.

Et $\frac{1}{\lambda} = \sigma$ nombre d'onde (cm^{-1}).

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ formule de RITZ}$$

$R_H = 109738 \text{ cm}^{-1} = 1.09 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ calculée à partir de m , e , c et h (valeur théorique).

5/- Validité de la théorie de BOHR :

Cette théorie s'est révélée incapable pour les autres atomes autres que l'atome d'hydrogène. On sait maintenant que le moment cinétique σ de l'hydrogène dans l'état $n=1$ (fondamental) est nul alors que le modèle de BOHR prédit un moment égal à $m.v.r$, ce qui montre que même pour l'hydrogène ce modèle est inexact.

Pour cela, il a fallu développer encore plus cette théorie pour l'appliquer aux autres atomes et en faire la mécanique quantique.

II- Le modèle de BOHR et la mécanique quantique:

Pour comprendre les fondements de la mécanique quantique, il suffit d'interpréter l'effet photoélectrique.

Effet photoélectrique :

Lorsque sous certaines conditions, les rayons lumineux frappent la surface d'un métal, des électrons sortent du métal. Pour interpréter ce phénomène, HEINSTEIN

suppose que l'énergie transportée par une onde lumineuse, ne s'écoule pas continuellement mais se déplace par paquets ou quanta d'énergie, encore appelés photons. Ces quanta d'énergie sont distincts les uns des autres.

Si W est l'énergie d'un photon.

ν la fréquence de la radiation lumineuse.

on a:

$$\Delta E = W = h\nu$$

$$\Delta E = W = mc^2 \quad m: \text{masse équivalente.}$$

c : célérité de la lumière (vitesse de la lumière).

$$mc^2 = h\nu \quad \nu = \frac{mc^2}{h} = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Donc } \lambda = \frac{h}{mc}$$

- Louis DEBROGLIE (1924) associe à toute particule de masse m , se déplaçant à la vitesse v , une onde de longueur d'onde λ telle que :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

- Ordre de grandeur de λ de l'onde associée à l'électron : si un électron soumis à une différence de potentiel V (volts), cet électron possède une énergie cinétique

$$\frac{1}{2} mv^2 = eV \text{ d'où } v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \text{ on remplace dans l'expression de } \lambda$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

Si $V = 100$ volts, on obtient:

$$\lambda = \frac{6,62 \times 10^{-34}}{(2 \times 0,91 \times 10^{-30} \times 1,6 \times 10^{-19} \times 100)^{\frac{1}{2}}} = 1,2 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,2 \text{ \AA} \text{ (angstrom).}$$

- Donc, en termes d'onde électronique, le 1^{er} postulat de BOHR signifie que la longueur d'onde d'une orbite stationnaire doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde pour qu'une onde stationnaire puisse s'établir :

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv} \text{ d'où } mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

On retrouve ainsi la condition de quantification.

- Le rayon de l'orbite de BOHR est donné par:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m k e^2}$$

Si $n = 1 \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m k e^2} = 0,529 \text{ \AA}$, cette valeur est appelée rayon de BOHR ou rayon de l'atome d'hydrogène.

$$\text{Si } n=2 \Rightarrow r = 4 \times 0,529 \text{ \AA} \quad \Rightarrow E = \frac{-13,6}{4} \text{ eV}$$

$$\text{Si } n=3 \Rightarrow r = 9 \times 0,529 \text{ \AA} \quad \Rightarrow E = \frac{-13,6}{9} \text{ eV}$$

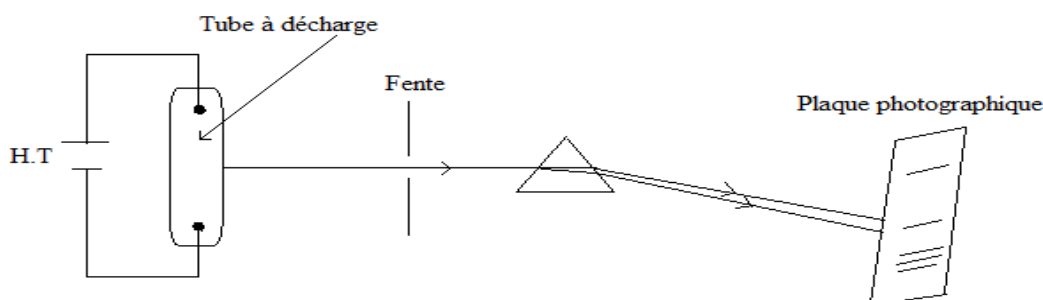
$$\text{Si } n=4 \Rightarrow r = 16 \times 0,529 \text{ \AA} \quad \Rightarrow E = \frac{-13,6}{16} \text{ eV}$$

$$\text{Si } n=5 \Rightarrow r = 25 \times 0,529 \text{ \AA} \quad \Rightarrow E = \frac{-13,6}{25} \text{ eV}$$

$$\text{Si } n \rightarrow \infty \Rightarrow r \rightarrow \infty \quad \Rightarrow E \rightarrow 0$$

III-Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène:

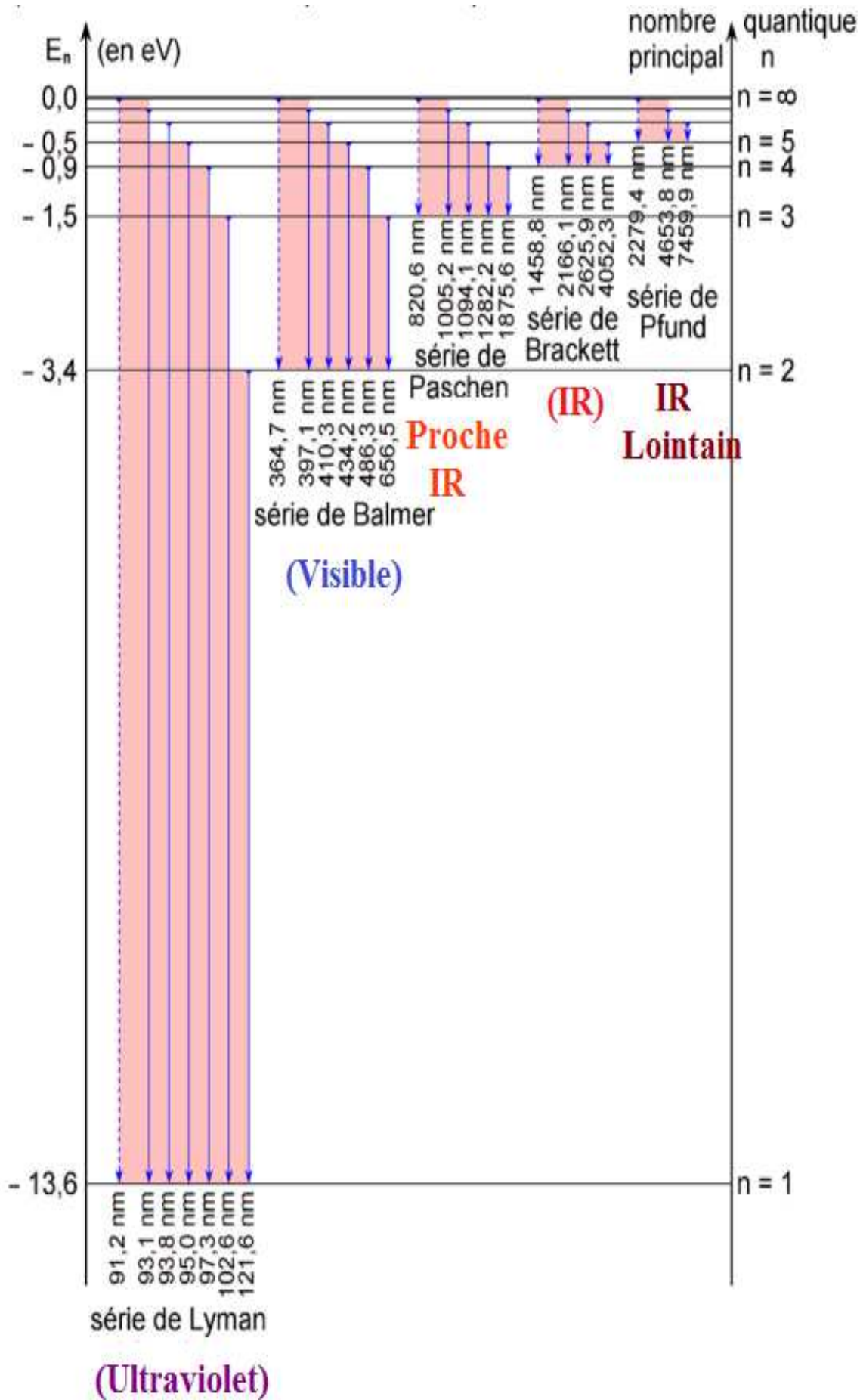
Pour observer ce spectre, on produit une décharge électrique dans un tube contenant de l'Hydrogène sous faible pression ; les atomes excités émettent une lumière rouge. Un prisme ou un réseau permettent d'analyser la lumière émise.



On obtient sur la plaque photographique plusieurs groupes de raies lumineuses sur un fond obscur. L'ensemble de ces raies constitue un spectre d'émission de l'Hydrogène. Chaque groupe de raies est appelé une série.

Le spectre regroupe un nombre de série chaque série contient un nombre de raie on distingue donc :

○ Série de LYMAN	$n_1=1$	ULTRA-VIOLET.
	$n_2= 2, 3, 4, 5.....\infty$	
○ Série de BALMER	$n_1= 2$	VISIBLE.
	$n_2= 3, 4, 5, 6.....\infty$	
○ Série de PASCHEN	$n_1= 3$	Proche I.R.
	$n_2= 4, 5, 6.....\infty$	
○ Série de BRACKET	$n_1= 4$	Infra Rouge.
	$n_2= 5, 6, 7.....\infty$	
○ Série de PFUND	$n_1= 5$	I.R Lointain.
	$n_2= 6, 7, 8.....\infty$	



IV-L'atome – Théorie moderne:

Les électrons ne se situent pas comme dans le cas du modèle de BOHR, sur une orbite circulaire, mais dans une orbitale atomique, qui est une zone de l'espace où la probabilité de présence des e^- est la plus forte. Les orbitales sont définies dans le cadre de la mécanique ondulatoire par l'équation de SCHRODINGER.

En 1926, SCHRODINGER a postulé que la fonction d'onde $\psi (x, y, z, t)$ est solution de l'équation suivante :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + V\Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

m: masse de la particule.

V: énergie potentielle = $-\frac{e^2}{r}$

Cette équation très générale admet des solutions particulières dans lesquelles les variables de temps et d'espaces se séparent, les solutions sont de la forme:

$$\Psi (x, y, z, t) = \varphi (x, y, z) e^{-i\omega t}$$

Ces fonctions représentent des ondes stationnaires.

Si l'on substitue une solution stationnaire dans l'équation.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] e^{-i\omega t} + V\varphi e^{-i\omega t} = \frac{h}{2\pi} \omega \varphi e^{-i\omega t}$$

$$E = h\nu \text{ et } \omega = 2\pi\nu$$

$$\frac{h}{2\pi} 2\pi \frac{E}{h} = E$$

$$\text{Or: } \omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{E}{h} \text{ car } E = h\nu$$

Donc:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + V\psi = E\psi$$

Cette équation s'écrit encore :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Où Δ est l'opérateur Laplacien.

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]$$

Ψ est la partie de la fonction d'onde qui ne dépend que des coordonnées d'espaces.

Toute la mécanique quantique consiste à résoudre l'équation de SCHRODINGER dont l'inconnue est la fonction d'onde $\psi(x, y, z)$.

La résolution de cette équation est une opération très difficile. Cela nécessite donc un ordinateur.

Le résultat obtenu, de la fonction d'onde $\psi(x, y, z)$ définit donc l'espace où se trouve l'électron.

IV-1 Les nombres quantiques

Les résultats de la résolution de l'équation de SCHRODINGER sont les quatre nombres quantiques, qui définissent l'état d'un électron : (n, l, m, s).

n : nombre quantique principal:

Désigne la couche et le niveau énergétique n prend les valeurs $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ définit l'énergie de l' e^- placé sur une orbite donnée.

n=1 la 1^{ère} couche (K)

n=2 la 2^{ème} couche (L)

n=3 la 3^{ème} couche (M)

n=4 la 4^{ème} couche (N)

n=5 la 5^{ème} couche (O)

l : nombre quantique secondaire :

Désigne la sous couche définit la forme de l'orbitale sur laquelle se situe l'e⁻.

Pour chaque valeur de n on a $0 \leq l \leq n-1$

Si n = 1 l=0 (s)

Si n = 2 l=0 (s)

l= 1(p)

Si n = 3 l=0 (s)

l=1(p)

l=2 (d)

Si n = 4 l=0 (s)

l=1(p)

l=2 (d)

l=3 (f)

m : nombre quantique magnétique

Désigne l'orbitale (le nombre de valeur de m désigne le nombre d'orbitale) définit le nombre d'orbitales de même nature ainsi que leur orientation dans l'espace.

Pour chaque valeur de l, on a $-l \leq m \leq +l$

Si n = 1 l=0 (s) m=0

Si n = 2 l=0 (s) m=0

l= 1(p) m=-1,0,+1

Si n = 3 l=0 (s) m=0

l=1(p) m=-1,0,+1

l=2 (d) m=-2,-1,0,+1,+2

Si n = 4 l=0 (s)m=0

l=1(p) m=-1,0,+1

l=2 (d) m=-2,-1,0,+1,+2

l=3 (f) m=-3,-2,-1, 0, +1, +2, +3

***l* : nombre quantique de spin ou moment de spin**

Caractérise la rotation de l'électron au tour d'un axe passant par son centre de gravité (rotation de l'électron autour de lui-même). Il définit l'énergie cinétique propre de l'électron en rotation sur lui-même.

Il prend les valeurs $l = \pm \frac{1}{2}$

IV- 2 Orbitales et niveau d'énergie :

A une valeur **n** du nombre quantique principal correspondent n^2 fonctions d'onde ou orbitales et suivants la valeur de **l**, on distingue encore des orbitale **s, p, d, f...**

L'ensemble des n^2 orbitales, qui correspondent à une valeur donnée de "**n**", constitue une couche.

A une même valeur de **l** correspondent **2l+1** orbitales qui donnent une sous-couche, simple ou multiple, suivant qu'elle contient une ou plusieurs orbitales.

Chaque sous couche contient 02 orbitales de plus que la précédente. Dans une couche n, il y a au total : $1+3+5+7+\dots+(2n-1) = n^2$ orbitales.

- Dans l'atome d'hydrogène et les ions hydrogènoïdes ($z = 2\text{He}^+$; $z = 3\text{Li}^{++}$; $z = 4\text{Be}^{+++}$...), les orbitales d'une même couche ont même énergies, puisque cette dernier dépend de n, mais ne dépend pas de l et m. On dit que les niveaux d'énergie sont dégénérés.
- Dans un atome poly-électronique, par contre l'énergie correspondant à chaque orbitale dépend à la fois de n et l. il ya levée de dégénérescence des niveaux d'énergie.

Tableaux donnant quelques valeurs de n et l:

Nombre n	Couche	Nombre l	Sous-couche	Nombre d'O dans chaque sous-couche	Nombre d'O dans chaque couche
1	K	0	s	1	1
2	L	0 1	s p	1 3	4
3	M	0 1 2	s p d	1 3 5	9
4	N	0 1 2 3	s p d f	1 3 5 7	16
5	O	0 1 2 3 4	s p d f g	1 3 5 7 9	25

Remarque :

Une orbite ne peut recevoir au maximum que 2 électrons.

Couche K	n = 1	2 e ⁻
L	n = 2	8 e ⁻
M	n = 3	18 e ⁻

-Dans une couche **n** il existe **n** sous couche.

-Dans une sous couche **l** il existe **2l+1** orbitale.

-Dans une couche **n** il existe **n²** orbitale.

-Dans une couche **n** il existe **2n²** électron.

V- Structure électronique des atomes:**a- Le principe d'exclusion de PAULI:**

Quand un atome contient plusieurs électrons, leur comportement obéît au principe d'exclusion de PAULI.

Deux e^- d'un atome ne peuvent pas avoir deux fonctions d'onde identiques.

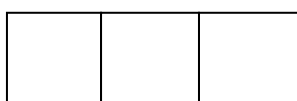
Exemple :

Si deux électrons ont même nombre n , l , m ou même fonction d'espace, ils diffèrent par le nombre s , ou par la fonction de spin.

- Une orbitale est définie par les 03 nombres n , l , m . dans les diagrammes d'énergie, il est préférable de représenter l'orbitale à l'aide d'une case quantique.



1s

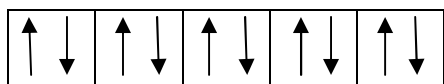


3p

Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 e^- de spins opposés ($s=+1/2$, $s=-1/2$).



- Une sous-couche, caractérisée par le nombre l , contient $(2l+1)$ cases quantiques, soit au maximum $2(2l+1) e^-$.



Sous-couche d saturée.

Une couche de rang n renferme n sous-couches soit :

$1+3+5+\dots+(2n-1) = n^2$ cases quantiques et au maximum $2n^2$ électrons.

b- Règle de HUND:

Les règles concernent la répétition des électrons dans l'état fondamental des atomes.

- Quand les électrons se placent dans une sous- couche multiple, ils occupent le maximum d'orbitales.
- Dans une même sous-couche, des électrons célibataires ont des spins //.

En conclusion, on peut dire que le remplissage des cases obéira aux principes de PAULI et de HUND.

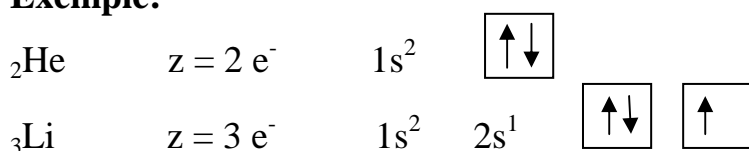
Deux électrons d'une même orbitale ne peuvent jamais avoir les mêmes quatre nombres quantiques ils se différencient par le moment de spin.

Dans chaque orbitale p ou d on remplit les électrons de même spin, parallèles ensuite les électrons de spin antiparallèles.

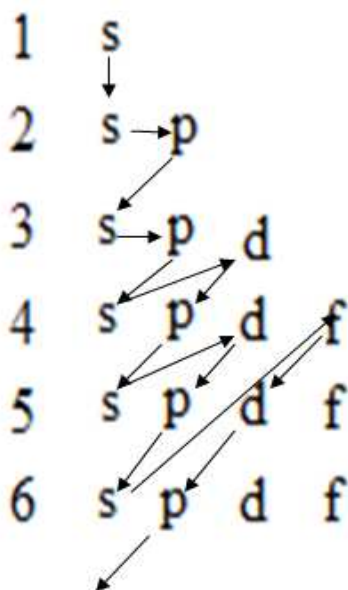
c- Le principe de stabilité :

Nous considérons dans ce cas, l'état fondamental des atomes, c'est-à-dire le plus stable. Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la limite des places disponibles.

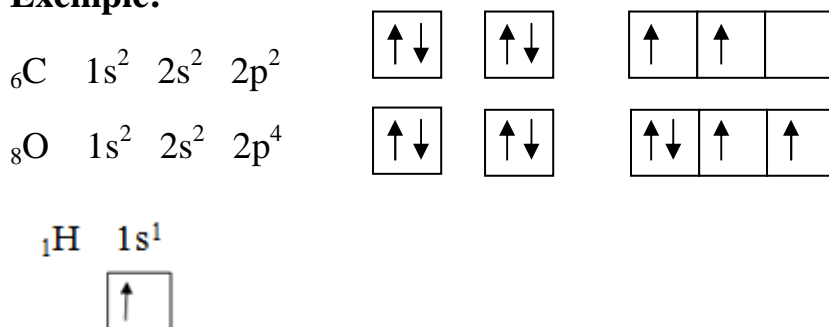
Exemple:

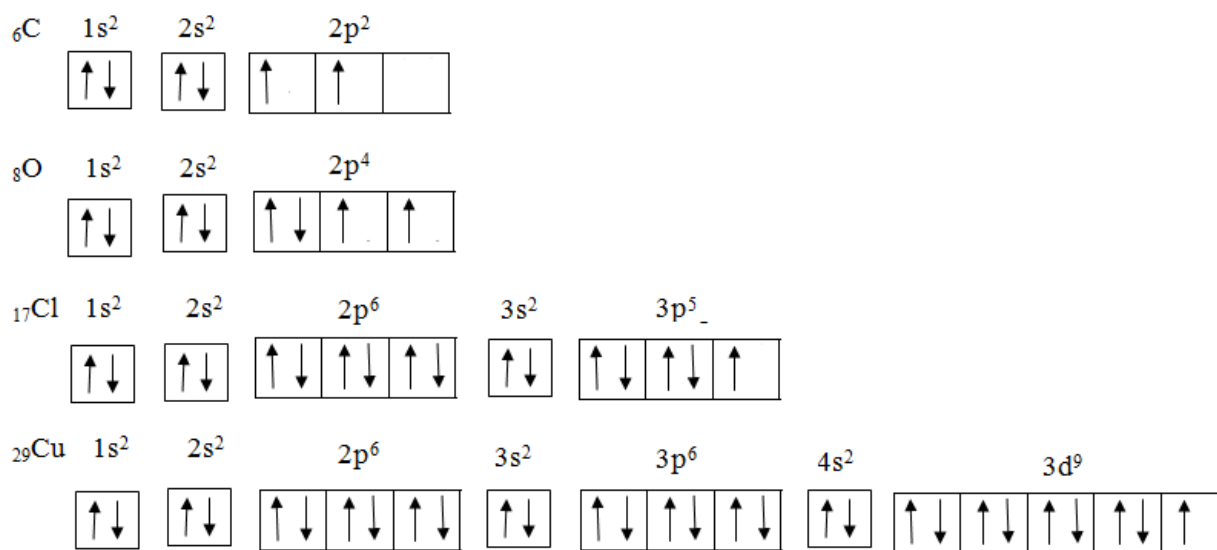


Ordre de remplissage des sous-couches : règle de KLECHKOVSKY

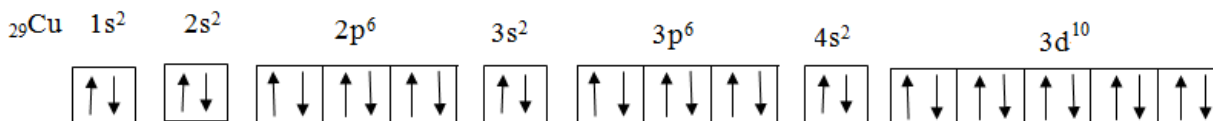


Exemple:





On peut écrire:



Remarque :

Les sous-couches d sont stables à moitié ou totalement remplies.



Exemple: ${}^{29}\text{Cu}$: $1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 4s^2 \quad 3d^9$ (instable)

$1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 4s^1 \quad 3d^{10}$ (stable)

${}^{24}\text{Cr}$: $1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 4s^2 \quad 3d^4$ (instable)

$1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 4s^1 \quad 3d^5$ (stable)

VI-La règle de SLATER

La méthode de Slater permet de transformer un atome polyélectronique en un hydrogénoïde. Pour simuler un édifice électronique à un électron, on calcule la charge nucléaire effective perçue par chaque électron :

$$Z^* = Z - \sigma$$

Z : la charge nucléaire réelle

σ : représente l'effet d'écran produit par les électrons proches ou aussi proches du noyau.

L'effet d'écran σ_j sur l'électron j est la somme des effets d'écran $\sigma_{j \rightarrow i}$ exercés sur l'électron j par tout électron i .

On peut suivre la démarche suivante :

a) la configuration électronique, et l'ordonner selon ;

(1s) (2s,2p) (3s,3p) (3d) (4s,4p) (4d) (4f) (5s,5p)

b) Choisir l'électron pour lequel on cherche la charge effective

♦ Chaque autre électron au même groupe que l'électron j exerce un effet écran équivalent à 0.35, à l'exception du groupe 1s pour lequel l'écran d'un électron sur l'autre est 0.30.

♦ Un électron j d'un groupe $nsnp$ subit un écran de 0.85 par chaque électron de nombre quantique principal $(n-1)$, ainsi qu'un écran de 1 par chaque électron de nombre quantique principal inférieur.

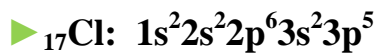
♦ Un électron j de groupe nd ou nf subit un écran de 1 par chaque électron d'un groupe inférieur, soit avec une valeur inférieure $n-1$, soit avec la même valeur de n que l'électron j et une valeur inférieure de 1.

Valeurs des constantes d'écran :

ei électron étudié	ej électron qui fait écran								
	σij	1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p	4d	4f	5s,5p
	1s	0.30							
	2s,2p	0.85	0.35						
	3s,3p	1	0.85	0.35					
	3d	1	1	1	0.35				
	2s,2p	1	1	0.85	0.85	0.35			
	4d	1	1	1	1	1	0.35		
	4f	1	1	1	1	1	1	0.35	
	2s,2p	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35

Exemple:

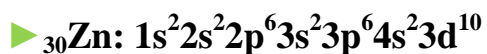
1) Calcul de la charge effective pour le dernier électron



$$(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^7$$

$$\sigma = 6 \times \sigma_{3s, 3p} + 8 \times \sigma_{2s, 2p} + 2 \times \sigma_{1s} = 6 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1$$

Ce qui donne une charge effective de : $Z^* = 17 - 10.9 = 6.1$



$$(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s)^2$$

$$\sigma = 1 \times \sigma_{4s} + 10 \times \sigma_{3d} + 8 \times \sigma_{3s, 3p} + 8 \times \sigma_{2s, 2p} + 2 \times \sigma_{1s}$$

$$= (1 \times 0.35) + (10 \times 0.85) + (10 \times 1) = 25.65$$

Ce qui donne une charge effective de : $Z^* = 30 - 25.65 = 4.35$

Chapitre III

État de la matière

Chapitre III : État de la matière.

I- Constitution de la matière:

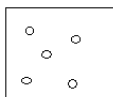
1- Différentes phases de la matière:

A l'échelle macroscopique, une phase est une quantité de matière homogène, on distingue la phase gazeuse, liquide et solide.

a- Phase gazeuse :

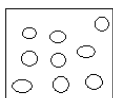
- a) Les molécules sont pratiquement indépendantes, elles se déplacent grâce à l'agitation thermique, en un mouvement désordonné. Les gaz ne donnent autre que des mélanges homogènes ex : air, O_2 , H_2 , N_2 .

Les interactions sont faibles.



b- Phase liquide :

Les molécules peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres, les interactions sont trop fortes que dans les gaz.

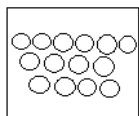


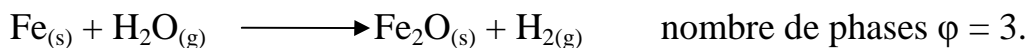
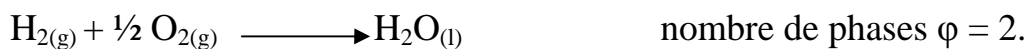
Un mélange de liquide peut donner une seule phase ou 2 phases miscibles ou émulsion.

c- Phase solide :

Les molécules sont disposées selon des arrangements déterminés et presque immobiles.

Mélange de solides \longrightarrow autant de phases que de solide.



Exemple1 :

Dans ce chapitre on va parler de l'état gaz et liquide

I. L'état gazeux :**I-1. Caractéristiques de l'état gazeux :**

Un gaz est constitué de molécules assez éloignées les un des autres est animées de mouvement désordonnés. Le gaz est caractérisé par les variables d'états : le volume, la pression et la température.

- a) **Le Volume** : les gaz occupent des volumes qui dépendent de la pression et de la température.

Le volume peut être exprimé en ml ou cm^3 , l ou m^3 .

$$1\text{l} = 10^3\text{ml} = 10^3\text{cm}^3.$$

$$1\text{m}^3 = 10^3\text{l}.$$

- b) **La Pression** : C'est une force exercée sur une unité de surface $\vec{F} \perp \vec{S}$. Elle est exprimée en pascal, atm, mm Hg, cm Hg. la pression est inversement proportionnelle au volume.

$$P = \frac{F}{S} \quad (F \perp S)$$

- F : force (N) Newton.
- S : surface (m^2).
- P : pression (Pa) Pascal

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 76 \text{ cmHg}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.012 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ dynes/cm}^2$$

$$1 \text{ cmHg} = 1,33 \cdot 10^4 \text{ dynes/cm}^2$$

c) **La température** : exprimée soit en degré Celsius ou en kelvin

$$T (K) = T^{\circ}C + 273,15$$

d) **Conditions normales de températures et de la pression** : C, N, T, P.

Ces conditions normales correspondent à la température absolue $T = 0^{\circ}C$ et à la pression atmosphérique $P = 1 \text{ atm}$.

La Loi des gaz, c'est la loi reliant le volume d'un gaz avec la pression et à la température.

I-2 Les gaz parfaits :

Dans le cas des gaz parfait on néglige les interactions entre les molécules de gaz, Les gaz qui suivent ces lois se comportent comme un gaz parfait ou un gaz idéal.

Remarque : ces lois ne s'appliquent qu'aux gaz qui ne subissent pas de transformation chimique quand la pression et/ou température change.

P.V = n.R.T

P: Pression en atm, P_a , mmHg.

V: Volume en l, m^3 .

n: Nombre de moles.

T: Température en kelvin.

R: Constante des gaz parfaits.

Valeurs de la constante des gaz parfaits:

P	V	$R = \frac{PV}{nT}$
atm	l	$\frac{1 \times 22,4}{1 \times 273} = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
mmHg	l	$\frac{760 \times 22,4}{1 \times 273} = 62,36 \text{ l.mmHg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Pa ($1N/m^2$)	m^3	$\frac{1,013 \times 10^5 \times 22,4 \times 10^{-3}}{273} = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

I-3 Les lois des gaz :

I-3-1. Loi de BOYLE - MARIOTTE :

Quand la température est maintenue constante, le volume d'une masse donnée de gaz parfait varie en raison inverse de la pression à laquelle est soumis ce gaz.

$$(V \times P)_T = C^{\text{ste}}$$

Soit un gaz qui subit une transformation d'un état initial vers un état final

État initial (1)

État final (2)

$$(V_1 P_1)_T = C^{\text{ste}}$$

On a: $P_1 V_1 = P_2 V_2$

I-3-2. Loi de CHARLE :

A pression constante, le volume d'une masse de gaz varie proportionnellement avec la température.

$$V = kT$$

$$\text{c.à.d } \left(\frac{V}{T}\right)_{\text{initial}} = \left(\frac{V}{T}\right)_{\text{final}}$$

$$\left(\frac{V}{T}\right)_P = C^{\text{ste}} \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

I-3-3. Loi de GAY-LUSSAC :

A volume constant la pression d'un gaz varie proportionnellement avec la température.

$$\left(\frac{P}{T}\right)_V = C^{\text{ste}} \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

I-3-4. Loi de DALTON relative aux pressions partielles :

Soit un mélange de gaz sous une pression totale, chaque constituant est caractérisé par sa propre pression dite pression partielle. La pression totale de ce mélange est égale à la somme des pressions partielles de tous les constituants gazeux.

La pression partielle (P_i) d'un constituant dans un mélange gazeux est la pression que ce gaz exercerait s'il occupait seul tout le volume.

L'expression de la pression partielle P_i est donnée par la relation :

$$P_i = P_T \cdot x_i$$

Avec : P_T est la pression totale est : $P_T = \sum_{i=1} P_i = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \text{ dite fraction molaire}$$

Le nombre de mole total est : $n_T = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i = \sum_{i=1} n_i$

$$\sum_{i=1} x_i = 1$$

Exemple :

À la pression atmosphérique on mélange 0.5g d'O₂, 0.8g d'H₂ et 3.6g d'N₂ calculer la pression partielle de chaque constituant dans le mélange.

1) calcul du nombre de mole de chaque gaz :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M} = \frac{0.5}{32} = 0.0156 \text{ mol}$$

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M} = \frac{0.8}{2} = 0.4 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M} = \frac{3.6}{28} = 0.128 \text{ mol}$$

2) Calcul de la fraction molaire :

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{\sum n_i} = \frac{0.0156}{0.0156 + 0.4 + 0.128} = 0.0286$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{\sum n_i} = \frac{0.4}{0.0156+0.4+0.128} = 0.735$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{\sum n_i} = \frac{0.128}{0.0156+0.4+0.128} = 0.235$$

3) Calcul des pressions partielles:

$$P_{O_2} = P_T \cdot x_{O_2} = 1 \times 0.0286 = 0.0286 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = P_T \cdot x_{H_2} = 1 \times 0.735 = 0.735 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = P_T \cdot x_{N_2} = 1 \times 0.235 = 0.235 \text{ atm}$$

$$P_i = P_{g_1} + P_{g_2} + P_{g_3} + \dots P_{g_n}$$

Selon la loi de DALTON :

$$P_t = \sum_{i=1}^n P_i$$

Remarque :

La loi de DALTON n'est rigoureuse que pour les gaz parfait à des faibles pressions

I-3-5 Loi d'AVOGADRO :

Des volumes égaux de gaz différent pris dans les mêmes conditions de T et de P contiennent le même nombre molécule.

Cette hypothèse d'AVOGADRO va nous permettre de déterminer les masses moléculaires ou les masses relatives des gaz.

Exemple :

1 litre d'O₂ à une masse de 1,43g et 1 litre de CO oxyde de carbone à une masse de 1,25g. Dans des C. N. T. P

D'après la loi d'AVOGADRO si la masse moléculaire d'oxygène M_{O₂} = 32g/mol.

Quelle est la masse moléculaire de CO ?

$$M_{\text{CO}} = \frac{1,25}{1,43} \times 32 = 28 \text{ Donc : } M_{\text{CO}} = 12 + 16 = 28 \text{ g/mol.}$$

1-4 Les gaz réels :

On tient compte des interactions entre les molécules de gaz, pour cela on introduit des paramètres dites paramètres d'interaction (**a et b**).

$$\text{Si } P \longrightarrow +\infty \quad v-b \longrightarrow 0 \quad \text{d'où } v \longrightarrow b$$

Quelques valeurs de a et b pour différents gaz :

gaz	a	b
H ₂	0,2444	0,02661
N ₂	1,370	0,03913
O ₂	1,360	0,03183
CO	1,485	0,03985
CO ₂	3,592	0,04267

L'équation de Van Der Waals :

$$P + \frac{a}{v} = \frac{RT}{v-b} \quad \Longrightarrow \quad PV + \frac{a}{v} = \frac{RTV}{v-b}$$

$$\frac{PV}{RT} + \frac{a}{RTv} = \frac{V}{V-b}$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTv}$$

Le rapport $\frac{PV}{RT}$ est appelé facteur de compressibilité.

$$\text{Comportement idéal : } V \xrightarrow{\frac{a}{RTv}} 0 \text{ et } \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} = \frac{V}{V(1-\frac{b}{V})} = \frac{1}{1-\frac{b}{V}}$$

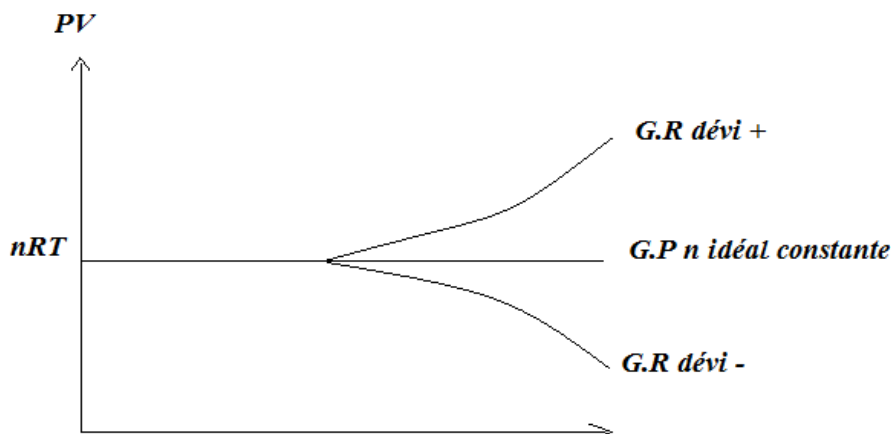
$$\frac{PV}{RT} \longrightarrow 1 \text{ d'où } PV = RT \text{ (G.P).}$$

$$\text{Déviations positifs : } T \nearrow \frac{a}{RTv} \longrightarrow 0 \text{ et } \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} = \frac{1}{1-\frac{b}{V}}$$

$$\text{Déviations négatifs : } \frac{V}{V-b} = \frac{1}{1-\frac{b}{V}} = 1 + \frac{b}{V} \quad (1 - \frac{b}{V} \ll \ll 0).$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{RTV} = 1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

Si $T \xrightarrow{a} 0$ et $\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b}{V} > 1$

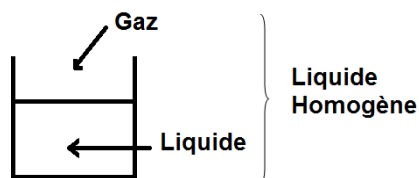


2- L'état liquide :

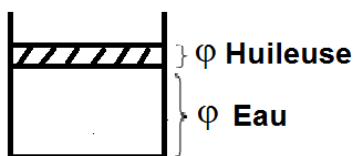
Le liquide constitue un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide.

On peut distinguer soit un liquide pur, ou un mélange de liquide (solvant + soluté) dit solution, ce dernier peut être soit une solution homogène ou hétérogène.

Un mélange ou liquide homogène une seule phase.



Un mélange ou liquide hétérogène deux ou plusieurs phases (eau + huile).



Généralement, les liquides sont caractérisés par une masse (m), un volume (V) et une masse volumique (ρ).

La masse volumique ρ représente la masse d'un volume bien déterminé elle est exprimée en g/ml, kg/l, kg/m³

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Les solutions sont des mélanges homogènes qui comprennent 2 ou plusieurs corps purs simples ou composés, solutés et solvant.

Dans une solution binaire (A, B) le composant qui est en plus grande quantité s'appelle le solvant, l'autre le soluté.

Exemple1 :

- Liquide pur : eau, alcool, benzène, chloroforme

- Solution : —————→ Soluté solide : Eau +NaCl (solution saline)

Eau +Sucre (solution sucrée)

—————→ Soluté liquide : Eau + Alcool

Eau + Acétone

—————→ Soluté gaz : Eau + NH₃

Exemple2 : soit un mélange 60 cm³ de méthanol CH₃OH et de 50 cm³ d'eauH₂O, sachant que la masse volumique $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,7\text{g/cm}^3$.

- Lequel de 2 composition est le solvant ?

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{\text{masse du composé (i)}}{\text{Masse Molaire (i)}}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\frac{60 \times 0,7}{1}}{32} = 1,3 \text{ moles}$$

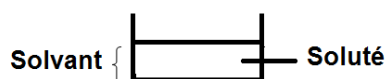
$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{50}{18} = 2,7 \text{ moles}$$

Puisque $n_{\text{H}_2\text{O}} > n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ donc le solvant c'est l'eau.

2 -1 Aspect quantitative des solutions

La proportion du soluté dans la solution peut être exprimée de différentes façons. On cite en ce sens les unités de concentration, soit la concentration molaire (molarité), la concentration massique la normalité, molalité, etc.

Solution : soluté + solvant.



Pour chacun des constituants est exprimé par une quantité de matière

Pour Le soluté :

- La masse.

- Le nombre de moles.

- Proportion par rapport à une quantité de solvant.

Pour le solvant :

- Un volume (en générale litre).

- Une masse (Kg).

- Proportion par rapport à une quantité de soluté.

a) La Molarité ou concentration molaire C_m ou M :

Représente le nombre de moles de soluté par litre de solution elle est exprimée en mole/l ou M.

$$c = \frac{n}{V} \text{ avec } n : \text{nombre de moles}$$

V : le volume de la solution

Exemple :

Dans un volume de 250 cm^3 de solution, on dissout $m = 4\text{gr}$ de NaOH. ($M_{\text{NaOH}} = 40\text{gr/mol}$).

On calcule le nombre de mole : $n = \frac{4}{40} = 0,1$ mole dans 250 cm^3 .

$0,1 \text{ mol} \rightarrow 250 \text{ ml}$

$\rightarrow 1000 \text{ ml} \Rightarrow M = 0,4 \text{ mol/l}$.

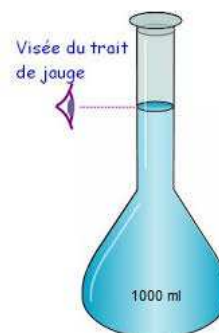
b) La Concentration massique ou titre pondéral C_g :

Définition : c'est la masse de soluté qui existe dans un litre de solution, elle est exprimée en g/l de soluté contenue dans 1L de solution.

Ex : préparation d'une solution de NaCl à 10 g/l

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Soluté} = \text{NaCl} \\ \text{Solvant} = \text{Eau} \end{array} \right.$

Fiole jaugé de 1L



On pèse 10g de soluté (NaCl).

Il y a 10g de soluté/ 1L de Solvant

$c = \frac{m}{v}$ avec m : masse de soluté en g.

v : le volume de la solution en l.

c) La Normalité :

Elle exprime le nombre d'équivalent-gramme de soluté existant dans un litre de solution. C'est aussi le nombre de mole d'espèces réagissant par le nombre de litre (L) de solution.

L'équivalent-gramme correspond à la quantité d'une substance capable d'échanger une mole de corps actifs.

Exemple :

La masse équivalente de HCl c'est la masse molaire $\frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ g}$

La masse équivalente de H_2SO_4 c'est la moitié de sa masse molaire $\frac{98}{2} = 49 \text{ g}$

Un corps actif peut être considéré comme le nombre de protons H^+ ou de OH^- échangé en solution acide base, ou le nombre d'électrons échangé en solution oxydoréduction. On parle de la normalité pour les solutions acides bases et les solutions oxydoréduction.

Dans le cas des acides et les bases :

- Acide: $1 \text{ eq. Gramme} = \frac{M}{n_{H^+}} HCl \Rightarrow 1 \text{ eq. Gramme} = \frac{M}{1}$
- Base: $1 \text{ eq. Gramme} = \frac{M}{n_{OH^-}} NaOH \Rightarrow 1 \text{ eq. Gramme} = \frac{M}{1}$

Dans le cas des sels:

- $CuCl_2 \longrightarrow Cu^{2+}, 2Cl^- \Rightarrow 1 \text{ eq. Gramme} = \frac{M}{2}$
- $Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Al^{3+}, 3SO_4^{2-} \Rightarrow 1 \text{ eq. Gramme} = \frac{M}{6}$
- $CaO \longrightarrow Ca^{2+}, O^{2-} \Rightarrow 1 \text{ eq. Gramme} = \frac{M}{2}$

Dans le cas des oxydants et réducteurs (réaction d'oxydoréduction), l'équivalent-gramme est exprimé par le nombre d' e^- échangé : gagné ou perdu

- $$MnO_4^- + 5e^- \xrightarrow{Mn^{2+}} \Rightarrow 1 \text{ eq. Gramme} = \frac{M}{5}$$
- $FeSO_4 \xrightarrow{Fe^{2+}} \Rightarrow 1 \text{ eq. Gramme} = \frac{M}{1}$

Exemple :

On dissout 73gr d' HCl dans 250gr d'eau, la densité de la solution est 1,1 gr/ml. Déterminer la normalité.

1 eq. Gramme d' $HCl \Rightarrow 36,5\text{gr}$

Le nombre de mole $n = \frac{73}{36,5} = 2$ moles de soluté = 2 eq. Gramme.

La masse de la solution $m_{sol} = m_{HCl} + m_{H_2O} = 73 + 250 = 323\text{gr}$

La masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$ d'où $v = \frac{323}{1,1} = 294$ ml

La molarité sera : $C = \frac{2 \times 1000}{294} = 6,80$ mol/l

Donc la normalité $N = 6,80$ eq. Gramme/l ou encore HCl 6,80 N.

- La relation entre la concentration molaire C_m et la concentration massique C_g

$$C_m = \frac{C_g}{M} \text{ ou bien } C_g = C_m \times M$$

- La relation entre la concentration molaire C_m et la normalité

$$C_m = \frac{N}{n} \text{ ou } N = C_m \times n$$

Avec n = le nombre de protons H^+ ou de OH^- échangé en solution acide base, ou le nombre d'électrons échangé en solution oxydoréduction.

- La relation entre la concentration massique C_g et la normalité :

$$N = \frac{C_g}{M_{eq}} \text{ ou } C_g = N \times M_{eq}$$

Exemple :

On veut préparer une solution de NaCl à 10%.

$n = 10$ g de NaCl pour 100g de solution.

La solution (Eau + NaCl) 10g de soluté

$m_{sol} = m_{NaCl} + m_{H_2O}$ donc la masse $m_{NaCl} = 10$ g

La masse $m_{H_2O} = 90$ g

Exemple :

Combien faut-il de gramme de solution de NaCl à 5% en poids pour obtenir 3,2 g de NaCl ?

Solution = soluté + solvant.

Masse de solution = masse de soluté + masse de solvant.

$$? \quad 3,2 \text{ g} \quad +$$

5% en poids = 5 g de soluté pour 100 g de solution.

$$\frac{100}{5} \times 3,2 = 64 \text{ g de solution}$$

Exemple :

Quelle est la molarité M d'une solution qui contient 16g de CH_3OH dans 200 cm^3 de solution (C = 12, O = 16, H = 1).

Soluté = CH_3OH

Nombre de moles pour 200 de solution :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{16}{32} = 0,5 \text{ mole}$$

$$\frac{1}{2} \text{ mole} \longrightarrow 200 \text{ ml}$$

$$n \longrightarrow 1000 \text{ ml} = 1 \text{ L}$$

$$n = \frac{1000}{200} \times \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \text{ mole}$$

d) La Molalité \mathcal{M} :

Elle exprime le nombre de mole de soluté dissout dans un Kg de solvant.

$$\mathcal{M} = \frac{n}{m_{\text{solv}}} \text{ exprimée en mol/kg de solvant}$$

Exemple :

On dissout 73gr d' HCl gaz dans 250gr d'eau, calculer la molalité= ?

$$\text{Nombre de moles d}'\text{HCl } n = \frac{m}{M} = \frac{73}{36,5} = 2 \text{ moles dans 250gr d'eau d'où la molalité}$$

$$\mathcal{M} = \frac{2 \times 1000}{250} = 8 \text{ moles/Kg de solvant.}$$

e) **Fraction molaire X_i** : elle exprime le rapport entre le nombre de moles d'un constituant i au nombre de moles total.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Avec la somme des fractions molaires $\sum X_i = 1$

Soit un mélange de deux constituants A et B.

$$A (m_A, M_A, n_A = \frac{m_A}{M_A}) B (m_B, M_B, n_B = \frac{m_B}{M_B})$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \text{avec} \quad X_A + X_B = 1$$

Exemple :

Déterminer la fraction molaire de chacun des constituants d'une solution d'HCl contenant 73gr HCl gaz dans 220gr d'eau.

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m}{M} = \frac{73}{36,5} = 2 \text{ moles}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{220}{18} \quad (M_{\text{H}_2\text{O}} = 18)$$

D'où, on détermine X_{HCl} et $X_{\text{H}_2\text{O}}$

$$X_{\text{HCl}} = \frac{2}{2 + \frac{220}{18}} = 0,1406$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{220}{18}}{2 + \frac{220}{18}} = 0,8594$$

$$X_{\text{HCl}} + X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

2 – 2 Lois des solutions diluées :

Si le liquide considéré contient un soluté en faible quantité (solution diluée), les grandeurs T_e , T_f et P_0 varient légèrement.

- La tension de vapeur P_0 (pression) à T° donnée.
- La température d'ébullition T_e
- La température de fusion ou de congélation T_f

Ces variations ΔT_e , ΔT_f et ΔP_0 dépendent de la concentration en soluté. Les lois de RAOULT expriment que ces variations sont proportionnelles à la molalité, ΔT_e et ΔT_f ou à la fraction molaire du soluté pur.

Loi de Raoult : dit que pour des solutions diluées de composés non volatils (évaporer) non électrolytes qui ne conduisent pas le courant, l'abaissement de la tension de vapeur (ΔP) (variation de tension) ΔP est proportionnel à la fraction molaire de soluté ou à la molalité de la solution.

Les Caractéristiques des liquides :

- Température d'ébullition : T_e
- Température fusion ou de congélation : T_f ou T_c
- La pression de vapeur : P_0

2 - 2-1 Loi de Raoult :

a- Ébullition :

Élévation du point d'ébullition (ébulliométrie ΔT_e) :

$\Delta T_e = k_e \cdot \mathcal{M}$ $k_e = C^{ste}$ ébullioscopique d'ébulliométrie.

ΔT_e = point d'ébullition de la solution – point d'ébullition du solvant pur.

La variation de la température ($\Delta T = T_2 - T_1$) est proportionnelle à la molalité \mathcal{M} (Quantité de soluté additionnée).

Avec k_e : constante ébulliométrique.

$$\text{Avec } \mathcal{M} = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{kg de solvant}}$$

Exemple : On dissout une masse $m = 5,85$ gr de NaCl dans 200ml d'eau (200g)

$$M_{\text{NaCl}} = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Le nombre de mole est } n = \frac{m}{M} = \frac{5.85}{58.5} = 0,1 \text{ mol}$$

$$0.1 \text{ mol} \longrightarrow 200 \text{ g d'eau}$$

$$M \text{ 1000 g d'eau} \longrightarrow$$

La molalité $M = 0,5 \text{ mole/kg}_{\text{solvant}}$

$$\Delta T_e = k_e \cdot M = 0.51 \times 0.5 = 0.255^\circ \text{C}$$

Quelques valeurs de k_e :

Solvant	k_e	ΔT_e pour une molalité =0,5
Eau	0,51	0,255
Benzène	0,53	1,265
Éthanol	1,22	0,610
Acétone	1,71	0,855

b- **Cryométrie**: (cryogénéation).

La température de congélation ou de fusion s'abaisse de $\Delta T_f = \Delta T_c$ telle que


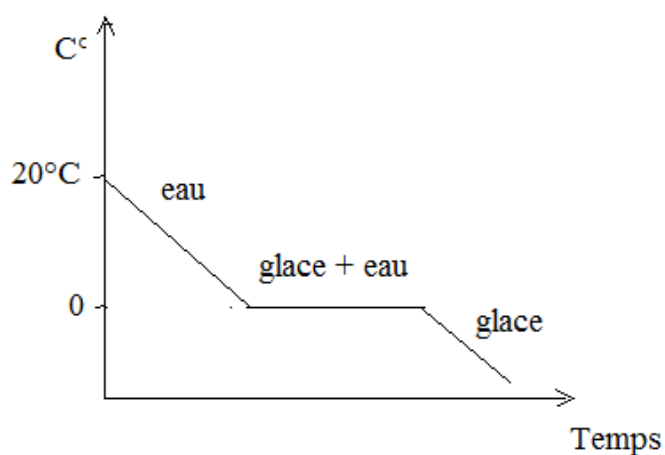
$\Delta T_f = k_f \cdot m$ k_f : constante de fusion ou cryométrie.

Quelques valeurs de k_f :

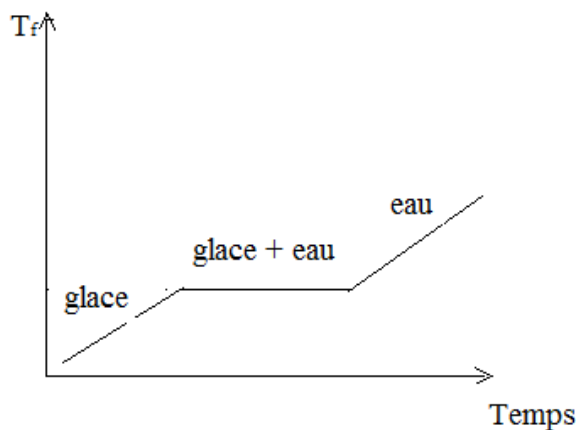
Solvant	K_f	ΔT_f pour une molalité =0,5
Eau	1,86	0,98
Benzène	5,12	2,56
Acide acétique	3,90	1,95

Exemple : congélation de l'eau.

$T_c = f(t)$.

La fusion de la glace :



c- Tonométrie :

Les liquides sont caractérisés par la pression de vapeur qui dépend de la quantité de matière de soluté. L'addition d'une quantité de matière de soluté à un solvant entraîne une diminution de la pression de vapeur ΔP selon la relation:

$$\Delta P = k_p \cdot \mathcal{M}$$

k_p : constante qui influence les pressions.

Tension de vapeur (du dessus) de la solution = tension de vapeur du solvant pur \times fractions molaires du solvant.

Pour un certain nombre de solution, la pression de vapeur du solvant est proportionnelle à la fraction molaire de celui-ci.

Si P_0 pression initiale, P pression de vapeur du solvant.

$$P = P_0 \cdot x_s$$

x_s : fraction molaire du solvant.

La variation de la pression de vapeur est donnée par la relation :

$$\Delta P = P_0 - P$$

$$= P_0 - P_0 \cdot x_s = P_0(1 - x_s) = P_0 \cdot x_s \text{ donc } \Delta P = P_0 x_s$$

(x_s : fraction molaire du soluté) et $\sum x_i = 1 \Rightarrow x_s + x_s = 1$

Exemple : on dissout 1 mole du Naphtalène dans 10 moles de benzène, la pression de vapeur $P_0 = 75 \text{ mmHg}$, à $T = 20^\circ\text{C}$.

Calculer la variation de pression ΔP ainsi que la pression de solvant P .

On a :
$$\Delta P = P_0 \cdot x_s$$

On calcule la fraction molaire de soluté
$$x = \frac{n_1}{n_T} = \frac{n_n}{n_n + n_b} = \frac{1}{1+10} = \frac{1}{11}$$

Calcul de la variation $\Delta P = P_0 \cdot x_s$

$$= 75 \cdot 1 \cdot \frac{1}{11} = 6,8 \text{ mmHg}$$

$$\Delta P = P_0 - P \Rightarrow P = -\Delta P + P_0$$

Donc on peut déduire la pression du solvant P .

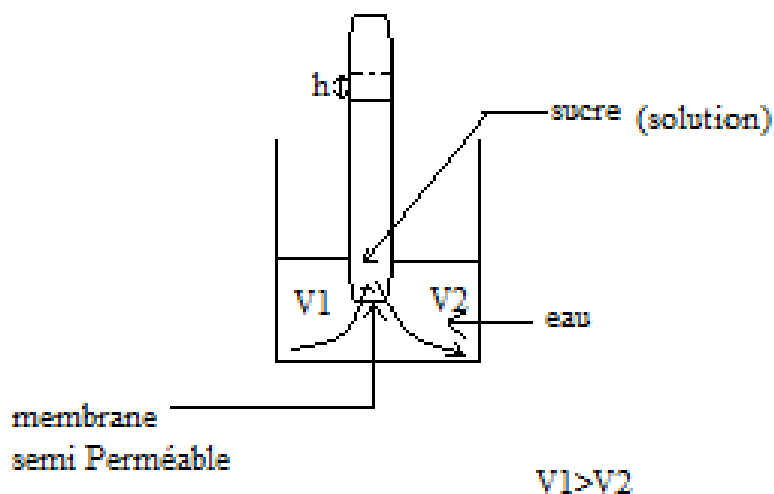
$$\Rightarrow P = -6,8 + 75 \Rightarrow P = 68,2 \text{ mmHg}$$

2- 2 -2 Loi de Van'thaff :

Relative à la pression osmotique : la migration des particules d'un milieu concentré vers le milieu le moins concentré à travers une membrane de séparation

Soit une solution de saccharoses (sucre+eau).

Un solvant (eau)



Membrane semi perméable \longrightarrow Perméable au solvant.
 \searrow Imperméable au soluté.

A l'instant initial le Solvant et le soluté exercent la même P.

A l'instant t il y a Équilibre $\Rightarrow V_1 = V_2$

\Rightarrow Sur pression appelé pression osmotique π

On applique la loi de la pression osmotique (liquide)

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = \frac{nRT}{V} = \frac{n}{V} RT = \frac{m}{MV} RT = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M}$$

$\frac{m}{V}$: Concentration pondérale (gr/l)

$$\pi = C \cdot \frac{RT}{M} \quad \text{avec } C = \frac{m}{V} \quad M: \text{masse molaire du soluté.}$$