

Licences 1 à 3 Chimie et Biologie

# Réactions et équilibres chimiques

1

**Des liaisons aux transformations chimiques,  
aspects thermodynamiques et cinétiques**

**Cours – Exercices corrigés**

Roger Barlet

Bahman Baharmast

Jacques Bouteillon

Pierre Fabry

Jean-Claude Poignet



**TEC**  
& **DOC**

*Lavoisier*

# Réactions et équilibres chimiques

1

*Des liaisons aux transformations chimiques,  
aspects thermodynamiques et cinétiques*

## Chez le même éditeur

*Réactions et équilibres chimiques. 2. Les équilibres chimiques en chimie minérale et organique*

R. Barlet, B. Baharmast, J. Bouteillon, P. Fabry, J.-C. Poignet, 2014

*Méthodes électrochimiques d'analyse*

J.-L. Burgot, 2012

*Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique : aspects théoriques et pratiques*

H. Fauduet, 2012

*Chimie analytique et équilibres ioniques*

J.-L. Burgot, 2<sup>e</sup> édition, 2011

*Chimie analytique en solution – Principes et applications*

J.-L. Brisset, A. Addou, M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, 2<sup>e</sup> édition, 2011

*Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications – Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques*

G. Burgot, J.-L. Burgot, 3<sup>e</sup> édition, 2011

*Mécanique des fluides et des solides appliquée à la chimie*

H. Fauduet, 2011

*Dictionnaire de la chimie et de ses applications*

C. Duval, R. Duval, J.-C. Richer, 2010

*La cytométrie en flux*

X. Ronot, D. Grunwald, J.-F. Mayol, J. Boutonnat, coord., 2006

*Exercices de chimie organique*

O. Lafont, J. Mayrargue, M. Vayssière, C. Martin, S. Ménager, 2<sup>e</sup> édition, 2006

*Chimie générale – Cours et exercices résolus*

R. Didier, P. Grécias, 7<sup>e</sup> édition, 2004

*Chimie organique – Cours et exercices résolus*

P. Grécias, 3<sup>e</sup> édition, 2004

*Génie de la réaction chimique – Traité de génie des procédés*

D. Schweich, coord., 2001

# Réactions et équilibres chimiques

1

*Des liaisons aux transformations chimiques,  
aspects thermodynamiques et cinétiques*

Roger Barlet  
Bahman Baharmast  
Jacques Bouteillon  
Pierre Fabry  
Jean-Claude Poignet



[www.editions.lavoisier.fr](http://www.editions.lavoisier.fr)

*Direction éditoriale* : Emmanuel Leclerc

*Édition* : Élodie Lecoquerre

*Fabrication* : Estelle Perez

*Couverture* : Patrick Leleux PAO

*Fabrication* : Estelle Perez

*Composition* : IGS-CP

*Impression* : SNEL, Belgique

# Liste des auteurs



## **Roger Barlet**

Docteur de 3<sup>e</sup> cycle, docteur d'État, professeur honoraire de chimie à l'université Joseph Fourier de Grenoble

## **Bahman Baharmast**

Docteur de 3<sup>e</sup> cycle, ancien professeur du secondaire, ancien chargé de cours de chimie à l'université Joseph Fourier de Grenoble

## **Jacques Bouteillon**

Ingénieur de l'École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie (ENSEEG), docteur d'État ès Sciences physiques, professeur honoraire de chimie à l'université Joseph Fourier de Grenoble

## **Pierre Fabry**

Docteur de 3<sup>e</sup> cycle, docteur d'État, professeur honoraire de chimie physique à l'université Joseph Fourier de Grenoble

## **Jean-Claude Poignet**

Ingénieur de l'École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie (ENSEEG), docteur de 3<sup>e</sup> cycle, docteur d'État, professeur honoraire de chimie physique à Grenoble INP



# Avant-propos



Ce tome 1 fait partie de l'ouvrage fondamental de chimie intitulé *Réactions et équilibres chimiques* qui se donne pour objectif de guider les étudiants « pas à pas en licence à l'université ».

Son titre *Des liaisons aux transformations chimiques, aspects thermodynamiques et cinétiques* recouvre des concepts-clés et structurants nécessaires à l'apprentissage et à l'approfondissement de la chimie.

Cet ouvrage, s'adressant d'abord aux futurs chimistes, vaudra aussi pour les physico-chimistes qui se destineront à l'enseignement secondaire ou pour les futurs spécialistes en biologie moléculaire ou en physique qui auront besoin d'une culture de base en chimie.

Il sera également utile aux étudiants d'IUT des départements de **chimie** ou de **génie chimique et génie des procédés**, et des départements utilisant de la chimie comme les **mesures physiques**, les **sciences et génie des matériaux** ou encore le **génie biologique**.

Ce tome 1 est complété par un tome 2 *Les équilibres chimiques en chimie minérale et en chimie organique*, qui a pour objectif la mise en œuvre, dans le champ de la chimie minérale et de la chimie organique, c'est-à-dire de l'ensemble de la chimie, des concepts de base ainsi acquis et assimilés. Cette chimie de base permettra alors le déploiement dans le champ très large de la diversité des réactions chimiques.

Cet ouvrage est relatif au programme de chimie des **licences de chimie** (L1, L2) et des **licences pluridisciplinaires de biologie et sciences physiques** (L1 le plus souvent) des universités. Il donne l'essentiel des enseignements des licences de chimie (L1 + L2 + L3). Notons que la volonté ministérielle de rendre les deux premières années de licence davantage pluridisciplinaires, à l'instar des universités anglo-saxonnes, rend d'autant plus utile un ouvrage fondamental de chimie valable pour différents cursus.

Ce programme est abordé, dans ces deux tomes, sous la forme **d'exercices et problèmes corrigés, de difficultés variées, destinés à améliorer l'autonomie et le travail personnel** avec une prise en charge toute particulière de la **transition lycée-université** et ensuite un développement de concepts fondamentaux plus au cœur de la formation de licence.

Notre souci est en effet de **prendre les étudiants au niveau où ils en sont à la sortie de la classe de terminale et de les guider dès que les difficultés se présentent**, au fur et à mesure

des raisonnements mis en œuvre. Il s'agit bien d'améliorer le rendement pédagogique de la licence, en particulier de sa première année, et de favoriser la capacité à travailler seuls d'étudiants souvent désarçonnés par un encadrement pédagogique moins personnalisé et sensiblement plus léger qu'au lycée ou en classes préparatoires. Notre souci est de **favoriser la capacité de résolution et d'argumentation à partir d'exercices de difficultés variées**. Plutôt que de multiplier les exercices d'application visant à couvrir le maximum de situations, nous préférons faire acquérir une stratégie de résolution efficace utilisant à la fois les concepts-clés mais aussi les approches de raisonnement plus complexes.

Diverses enquêtes universitaires montrent en effet que **le déficit de méthode de résolution, plus encore que les carences ou difficultés scientifiques, joue un rôle majeur parmi les causes d'échec** et ceci aussi bien à l'université qu'en classes préparatoires. Le chemin de résolution et la façon de s'y prendre nous paraissent ainsi plus importants que l'accumulation par strates de connaissances vouées à être trop volatiles si elles n'ont pas été confrontées à leur mise en œuvre dans différents exercices et problèmes.

Pour cela dans chaque chapitre, **en amont, les notions importantes du cours, nécessaires à la résolution, sont présentées sous forme d'essentiels**.

Ces essentiels sont moins un résumé de cours que l'identification des connaissances de base structurantes et des pièges à éviter.

Les «**prérequis**» nécessaires à la résolution sont ainsi plus facilement mobilisables.

Les raisonnements destinés à permettre la résolution et à favoriser la compréhension en profondeur sont alors mis en œuvre dans des exercices ou problèmes de difficultés variées (★ : questions de cours et connaissances de base, ★★ et ★★★ : exercices d'application et de synthèse, ★★★★ : problèmes).

Les difficultés à prendre en charge, dans le but de mieux les surmonter, sont finalement de deux ordres :

- soit directement pédagogiques et didactiques et liées au mode d'enseignement ;
- soit plus épistémologiques et liées à la nature même de la construction des concepts et modèles en chimie.

Il s'agit, au total, de faire face et de répondre à ces deux types de difficultés.

Dans tous les cas, **les réponses, largement explicitées, mettent l'accent sur les étapes clés du raisonnement**, les arguments développés dans les réponses aux questions posées et le sens fondamental des concepts et phénomènes évoqués. Cette démarche est indispensable pour la première année (L1) et garde toute sa valeur pour la mobilisation d'un savoir plus complexe les années suivantes (L2 et L3).

Le plus souvent possible, en fin d'exercice, une **généralisation**, une **mise en perspective** ou le **recours à un exemple pratique**, sont évoqués et prennent leur plein intérêt là encore pour les 3 années de licence.

Par ailleurs, dans un souci pédagogique d'originalité et d'ouverture, nous proposons des **milieux variés pour les champs d'application** des exercices que nous avons créés et retenus : solutions aqueuses, sels fondus, solides ioniques et gaz, solutions et mélanges organiques, qui correspondent à la diversité de nos approches personnelles d'enseignants-chercheurs.

# Table des matières

Liste des auteurs .....	V
Avant-propos .....	VII

## 1. Éléments d'atomistique

 <b>LES SAVOIRS CLÉS</b> .....	1
Essentiel 1.1 Des atomes aux molécules et aux réactions chimiques – Du submicroscopique au macroscopique .....	1
Essentiel 1.2 Radioactivité .....	3
Essentiel 1.3 Spectroscopie atomique et modèle de Bohr .....	5
Essentiel 1.4 Quantification et remplissage des niveaux d'énergie .....	8
Essentiel 1.5 Le tableau périodique des éléments .....	14
Essentiel 1.6 Orbitales atomiques et hybridation .....	19
Annexes .....	22
 <b>S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE</b> .....	26
■ <i>Atomes, molécules, passage à la mole</i> .....	26
Énoncés .....	26
Corrigés .....	28
■ <i>Éléments de radioactivité</i> .....	37
Énoncés .....	37
Corrigés .....	38
■ <i>Modèles atomiques et configurations électroniques</i> .....	43
Énoncés .....	43
Corrigés .....	48
■ <i>Tableau périodique, familles et périodicité</i> .....	58
Énoncés .....	58
Corrigés .....	60

## 2. Liaisons chimiques et structure de la matière

 <b>LES SAVOIRS CLÉS</b> .....	67
Essentiel 2.1 Règle de l'octet, liaison chimique et modèle de Lewis .....	67

Essentiel 2.2	Mésomérie et résonance.....	70
Essentiel 2.3	Liaison covalente et géométrie des molécules.....	72
Essentiel 2.4	L'état gazeux.....	76
Essentiel 2.5	Les états condensés solide et liquide.....	80
Essentiel 2.6	Les différents types de liaison.....	86
	<b>S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE</b> .....	88
■	<i>Les modèles de liaisons chimiques</i> .....	88
	Énoncés.....	88
	Corrigés.....	92
■	<i>L'état gazeux</i> .....	112
	Énoncés.....	113
	Corrigés.....	116
■	<i>L'état liquide</i> .....	122
	Énoncés.....	122
	Corrigés.....	125
■	<i>L'état solide</i> .....	133
	Énoncés.....	134
	Corrigés.....	135
■	<i>Relation entre les états de la matière et les propriétés physico-chimiques</i> ....	142
	Énoncés.....	143
	Corrigés.....	146

### 3. Les fondements thermodynamiques des transformations chimiques

	<b>LES SAVOIRS CLÉS</b> .....	155
	Essentiel 3.1 Systèmes – Transformations réversibles, quasi statiques et irréversibles – Chaleur et travail.....	155
	Essentiel 3.2 Rappels succincts de thermodynamique : définitions commentées des principales grandeurs et relations à connaître.....	159
	Essentiel 3.3 Deuxième principe – Entropie, fonctions enthalpie libre $G$ (ou fonction de Gibbs), énergie libre $F$ (de Helmholtz) – Prévion du sens de l'évolution possible – Potentiel chimique – État standard et état standard de référence.....	161
	Essentiel 3.4 Grandeurs de réaction, grandeurs relatives aux espèces chimiques et expressions correspondantes des fonctions d'état – Équilibres chimiques.....	165
	Essentiel 3.5 Dimensions et équations aux dimensions en thermochimie.....	168
	<b>S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE</b> .....	171
■	<i>Systèmes – Transformations – Chaleur et travail</i> .....	171
	Énoncés.....	171
	Corrigés.....	173
■	<i>Premier principe et grandeurs fondamentales</i> .....	179
	Énoncés.....	179
	Corrigés.....	181

■ <i>Notion d'entropie et deuxième principe – Fonctions enthalpie libre <math>G</math> et énergie libre <math>F</math></i> .....	188
Énoncés.....	188
Corrigés.....	190
■ <i>Grandeurs de réaction, grandeurs d'état relatives aux espèces chimiques – Équilibre chimique</i> .....	199
Énoncés.....	199
Corrigés.....	206

## 4. Les fondements cinétiques des équilibres

 <b>LES SAVOIRS CLÉS</b> .....	233
Essentiel 4.1 Notion de vitesse de réaction – Lois de vitesse.....	233
Essentiel 4.2 Cinétique, équilibres et réactions complètes – Lois de vitesses.....	235
Essentiel 4.3 Réactions d'ordre 1.....	237
Essentiel 4.4 Ordre multiple et dégénérescence de l'ordre.....	239
Essentiel 4.5 Constante de vitesse et énergie d'activation.....	241
 <b>S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE</b> .....	243
■ <i>Notion de vitesse de réaction</i> .....	243
Énoncés.....	243
Corrigés.....	244
■ <i>Réactions du premier ordre</i> .....	249
Énoncés.....	249
Corrigés.....	251
■ <i>Réactions d'ordre multiple et dégénérescence de l'ordre</i> .....	257
Énoncés.....	257
Corrigés.....	261
■ <i>Température et vitesse de réaction – Énergie d'activation et catalyse</i> .....	268
Énoncés.....	269
Corrigés.....	271
■ <i>Mécanismes réactionnels</i> .....	275
Énoncés.....	276
Corrigés.....	278
■ <i>États stationnaires – Réactions en chaîne</i> .....	282
Énoncés.....	283
Corrigés.....	284

## 5. Cinétique et thermodynamique de la réaction chimique

 <b>S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE</b> .....	289
■ <i>Réactions impossibles, possibles et réelles</i> .....	289
Énoncés.....	289
Corrigés.....	292
■ <i>Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique</i> .....	297
Énoncés.....	297
Corrigés.....	299
<b>Index</b> .....	305



En deux tomes, *Réactions et équilibres chimiques* couvre l'essentiel du programme de chimie des licences 1 à 3 de chimie et des licences pluridisciplinaires de biologie et de sciences physiques.

S'inscrivant dans une démarche pédagogique progressive, cet ouvrage vise à guider l'étudiant pas à pas à l'université afin de favoriser sa capacité de résolution et d'argumentation à partir d'exercices de difficultés variées.

Le tome 1, *Des liaisons aux transformations chimiques, aspects thermodynamiques et cinétiques*, traite des concepts clés et structurants de la chimie (éléments d'atomistique, liaisons chimiques et structure de la matière, fondements thermodynamiques et cinétiques des transformations chimiques, etc.).

Véritable guide de travail, il accompagne l'étudiant tout au long des années de licence et rassemble :

- toutes les notions à connaître et à mobiliser, sous forme d'essentiels, pour assimiler le cours ;
- des exercices et problèmes corrigés en détail pour s'entraîner et favoriser autonomie et travail personnel ;
- de nombreux conseils pour acquérir des méthodes de résolution efficaces.

**Cet ouvrage est destiné aux étudiants des licences 1 à 3 de chimie et des licences pluridisciplinaires de biologie et de sciences physiques. Il intéressera également les étudiants des IUT chimie, génie chimique, génie des procédés et génie biologique.**

**Roger Barlet** (coordonnateur) est docteur de 3<sup>e</sup> cycle, docteur d'État et professeur honoraire de chimie à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

**Bahman Baharmast** est docteur de 3<sup>e</sup> cycle, ancien professeur du secondaire et ancien chargé de cours de chimie à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

**Jacques Bouteillon** est ingénieur de l'École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble (ENSEEG), docteur d'État ès Sciences physiques et professeur honoraire de chimie à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

**Pierre Fabry** est docteur de 3<sup>e</sup> cycle, docteur d'État et professeur honoraire de chimie physique à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

**Jean-Claude Poignet** est ingénieur de l'École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble (ENSEEG), docteur de 3<sup>e</sup> cycle, docteur d'État et professeur honoraire de chimie physique à Grenoble INP.

Également disponible :

*Réactions et équilibres chimiques*

**2** *Les équilibres chimiques en chimie minérale et organique*



www.editions.lavoisier.fr



978-2-7430-1545-9

LICENCE MASTER DOCTORAT