

Licences 1 à 3 Chimie et Biologie

Réactions et équilibres chimiques

2

Les équilibres chimiques
en chimie minérale et organique

Cours – Exercices corrigés

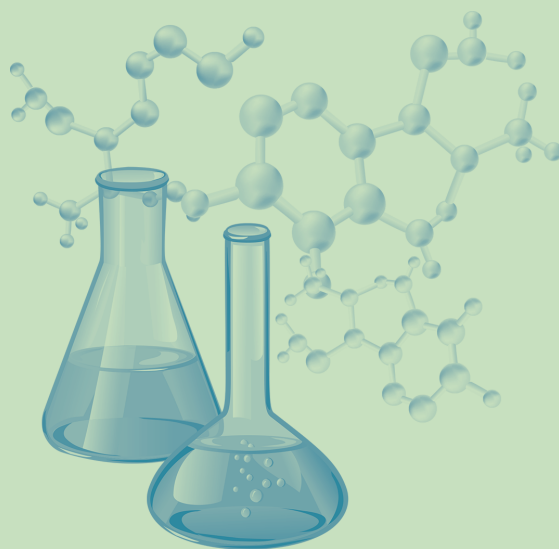
Roger Barlet

Bahman Baharmast

Jacques Bouteillon

Pierre Fabry

Jean-Claude Poignet



TEC
& DOC

Lavoisier

Réactions et équilibres chimiques

2

*Les équilibres chimiques
en chimie minérale et organique*

Chez le même éditeur

Réactions et équilibres chimiques. 1. Des liaisons aux transformations chimiques, aspects thermodynamiques et cinétiques

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^e édition, 2011

Chimie analytique en solution – Principes et applications

J.-L. Brisset, A. Addou, M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, 2^e édition, 2011

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

G. Burgot, J.-L. Burgot, 3^e 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^e édition, 2006

Chimie générale – Cours et exercices résolus

R. Didier, P. Grécias, 7^e édition, 2004

Chimie organique – Cours et exercices résolus

P. Grécias, 3^e édition, 2004

Génie de la réaction chimique – Traité de génie des procédés

D. Schweich, coord., 2001

Réactions et équilibres chimiques

2

*Les équilibres chimiques
en chimie minérale et organique*

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



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^e cycle, docteur d'État, professeur honoraire de chimie à l'université Joseph Fourier de Grenoble

Bahman Baharmast

Docteur de 3^e 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^e 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^e cycle, docteur d'État, professeur honoraire de chimie physique à Grenoble INP

Avant-propos



Ce tome 2 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 *Les équilibres chimiques en chimie minérale et organique* permet, après leur présentation dans le tome 1, la mise en application des concepts-clés et structurants de la chimie de base dans le champ diversifié de la chimie minérale et de la chimie organique, c'est-à-dire de l'ensemble de la chimie.

Cet ouvrage, à l'intention des futurs spécialistes de chimie, s'adresse aussi aux physico-chimistes qui se destineront à l'enseignement secondaire ou aux 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**.

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. Commencer par le tome 2 est possible mais il est plus cohérent et efficace d'assurer la continuité pédagogique entre le tome 1 et le tome 2.

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 dans les années ultérieures.

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 mais aussi des années ultérieures, 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 objectif 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 au début des corrections.

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).

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.

Le tome 2, dans la continuité du tome 1 (disponible chez le même éditeur), s'inscrit dans la même perspective d'apprentissage de base nécessaire pour l'approfondissement et se propose d'aller plus loin dans la nécessaire diversité des connaissances et des capacités que doit favoriser l'université.



Table des matières

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



1. Méthodologie d'étude des différents types d'équilibres

| | |
|--|----|
|  LES SAVOIRS CLÉS | 1 |
| Essentiel 1.1 Variance d'un système chimique en équilibre | 1 |
| Essentiel 1.2 Propriétés générales des solutions aqueuses | 5 |
| Essentiel 1.3 Méthodologie classique d'étude d'un système chimique en équilibre | 8 |
|  S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE | 11 |
| ■ <i>Variance d'un système à l'équilibre, déplacement, rupture</i> | 11 |
| Énoncés | 11 |
| Corrigés | 13 |
| ■ <i>Équilibres en phase gazeuse</i> | 18 |
| Énoncés | 18 |
| Corrigés | 20 |
| ■ <i>Équilibres homogènes en phase liquide</i> | 27 |
| Énoncés | 27 |
| Corrigés | 29 |
| ■ <i>Propriétés générales des solutions aqueuses</i> | 36 |
| Énoncés | 36 |
| Corrigés | 38 |
| ■ <i>Équilibres homogènes en solution</i> | 44 |
| Énoncés | 44 |
| Corrigés | 45 |
| ■ <i>Équilibres entre un solide et une solution</i> | 49 |
| Énoncés | 49 |
| Corrigés | 50 |
| ■ <i>Équilibres solide-gaz, déplacement et rupture d'équilibre</i> | 52 |
| Énoncés | 53 |
| Corrigés | 54 |

2. Réactions acido-basiques


| | |
|--|-----|
|  LES SAVOIRS CLÉS | 61 |
| Essentiel 2.1 Les couples acido-basiques..... | 61 |
| Essentiel 2.2 Force relative des couples acide-base | 64 |
| Essentiel 2.3 Relations pH-concentration..... | 66 |
| Essentiel 2.4 Solutions ioniques acido-basiques et dosages..... | 68 |
|  S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE | 70 |
| ■ <i>Notion de couples acido-basiques</i> | 70 |
| Énoncés..... | 70 |
| Corrigés | 71 |
| ■ <i>Force des couples acido-basiques</i> | 74 |
| Énoncés..... | 74 |
| Corrigés | 76 |
| ■ <i>Relations pH-concentration</i> | 80 |
| Énoncés..... | 80 |
| Corrigés | 84 |
| ■ <i>Dosages acido-basiques – Solutions tampons</i> | 109 |
| Énoncés..... | 109 |
| Corrigés | 113 |

3. Équilibres de complexation


| | |
|--|-----|
|  LES SAVOIRS CLÉS | 123 |
| Essentiel 3.1 Notion de complexe et nomenclature..... | 123 |
| Essentiel 3.2 Stabilité des complexes, constantes de complexation | 125 |
| Essentiel 3.3 Diagrammes de répartition ou distribution | 128 |
| Essentiel 3.4 Déplacement de complexes..... | 130 |
| Essentiel 3.5 Constante conditionnelle de complexation..... | 131 |
| Essentiel 3.6 Dosages complexométriques | 133 |
|  S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE | 136 |
| ■ <i>Notion de couple donneur accepteur, nomenclature</i> | 136 |
| Énoncés..... | 136 |
| Corrigés | 137 |
| ■ <i>Constantes de stabilité, diagrammes de distribution, calculs de concentrations à l'équilibre</i> | 140 |
| Énoncés..... | 140 |
| Corrigés | 141 |
| ■ <i>Déplacements de complexes – Dosages complexométriques</i> | 149 |
| Énoncés | 149 |
| Corrigés | 154 |


4. Équilibres d'oxydoréduction

| | |
|---|-----|
|  LES SAVOIRS CLÉS | 169 |
| Essentiel 4.1 Les nombres d'oxydation..... | 169 |

| | |
|--|-----|
| Essentiel 4.2 Réactions d'oxydoréduction..... | 171 |
| Essentiel 4.3 Potentiel chimique et potentiel électrochimique..... | 173 |
| Essentiel 4.4 La loi de Nernst..... | 175 |
| Essentiel 4.5 Cellules électrochimiques..... | 178 |
| Essentiel 4.6 Loi d'électrolyse de Faraday..... | 181 |
| Annexe..... | 182 |
|  S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE | 184 |
| ■ Nombres d'oxydation | 184 |
| Énoncés..... | 184 |
| Corrigés..... | 185 |
| ■ Classification qualitative des couples d'oxydoréduction | 188 |
| Énoncés..... | 188 |
| Corrigés..... | 189 |
| ■ Équilibres d'oxydoréduction en milieu non aqueux | 193 |
| Énoncés..... | 193 |
| Corrigés..... | 194 |
| ■ Équilibres d'oxydoréduction en solution aqueuse | 197 |
| Énoncés..... | 197 |
| Corrigés..... | 198 |
| ■ Potentiel chimique et potentiel électrochimique | 200 |
| Énoncés..... | 201 |
| Corrigés..... | 202 |
| ■ Potentiel d'oxydoréduction, loi de Nernst | 205 |
| Énoncés..... | 205 |
| Corrigés..... | 207 |
| ■ Prévision de réaction et dosages d'oxydoréduction | 211 |
| Énoncés..... | 211 |
| Corrigés..... | 213 |
| ■ Piles et électrolyses | 220 |
| Énoncés..... | 220 |
| Corrigés..... | 225 |
| ■ Couplage de réactions : oxydoréduction / acide-base / complexation | 241 |
| Énoncés..... | 242 |
| Corrigés..... | 244 |

5. Les réactions en chimie organique

| | |
|---|-----|
|  LES SAVOIRS CLÉS | 253 |
| Essentiel 5.1 Structure des molécules organiques : éléments de nomenclature, intermédiaires réactionnels..... | 253 |
| Essentiel 5.2 Stéréochimie des molécules organiques : représentation des molécules dans l'espace..... | 256 |
| Essentiel 5.3 Stéréochimie des molécules organiques : configuration et conformation : définition et critères distinctifs..... | 258 |
| Essentiel 5.4 Stéréochimie des molécules organiques : chiralité, centres et axes stéréogènes..... | 259 |

| | |
|--|-----|
| Essentiel 5.5 Stéréochimie des molécules organiques : | |
| règles CIP et détermination des configurations <i>R/S</i> ; <i>Z/E</i> et <i>cis/trans</i> | 261 |
| Essentiel 5.6 Effets électroniques en chimie organique : | |
| polarisation et polarisabilité – Effets inducteurs..... | 263 |
| Essentiel 5.7 Effets électroniques en chimie organique : résonance et mésomérie | 264 |
| Essentiel 5.8 Principaux mécanismes hétérolytiques en chimie organique : | |
| substitution nucléophile S _N et élimination E – Addition et substitution électro- | |
| phile A _E et S _E | 268 |
| Essentiel 5.9 Principaux mécanismes radicalaires en chimie organique : | |
| substitutions et additions radicalaires S _R et A _R | 271 |
|  S'ENTRAÎNER ET RÉSOUDRE | 273 |
| ■ <i>Les réactifs acido-basiques : acides et bases organiques, acides et bases</i> | |
| <i>de Lewis, électrophiles et nucléophiles</i> | 273 |
| Énoncés..... | 273 |
| Corrigés..... | 275 |
| ■ <i>Les réactions acido-basiques : substitutions nucléophiles</i> | 285 |
| Énoncés..... | 285 |
| Corrigés..... | 287 |
| ■ <i>Réactions d'oxydoréduction : oxydation des composés hydroxylés</i> | |
| <i>et carbonylés</i> | 293 |
| Énoncés..... | 293 |
| Corrigés..... | 295 |
| ■ <i>Réactions acido-basiques et réactions d'oxydoréduction simultanées :</i> | |
| <i>additions nucléophiles, éliminations, additions et substitutions électrophiles</i> | 298 |
| Énoncés..... | 299 |
| Corrigés..... | 301 |
| ■ <i>Les réactions radicalaires d'oxydoréduction : substitutions et additions</i> | |
| <i>radicalaires</i> | 311 |
| Énoncés..... | 311 |
| Corrigés..... | 312 |
| Index | 317 |

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 2, *Les équilibres chimiques en chimie minérale et organique*, traite de la mise en application des concepts clés et structurants de la chimie dans le champ diversifié de la chimie minérale et de la chimie organique (réactions acido-basiques, équilibres de complexation et d'oxydoréduction, 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^e cycle, docteur d'État et professeur honoraire de chimie à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

Bahman Baharmast est docteur de 3^e 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.

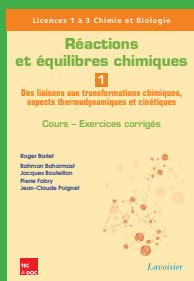
Pierre Fabry est docteur de 3^e cycle, docteur d'État et professeur honoraire de chimie physique à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

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

Également disponible :

Réactions et équilibres chimiques

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



www.editions.lavoisier.fr



978-2-7430-1546-6

LICENCE MASTER DOCTORAT