

--▶ PLUS DE 100 EXERCICES CORRIGÉS --▶ LES ERREURS CLASSIQUES ANALYSÉES --▶ LES PIÈGES DÉVOILÉS

DUNOD

Des mêmes auteurs : Chimie, coll. « Fluoresciences », 2017

Direction artistique : Élisabeth Hébert

Conception graphique de la couverture : Pierre-André Gualino

Création de la maquette : Yves Tremblay Mise en page : Lumina Datamatics, Inc.

DANGER

LE PHOTOCOPILLAGE

TUE LE LIVRE

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit,

particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autori-

sation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour



droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© Dunod, 2020

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff www.dunod.com

ISBN 978-2-10-079565-9

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

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

Avant-p	ropos	VIII
Remerci	ements	Х
Fiche 1	Le système international d'unités et la masse volumique	1
Fiche 2	Les chiffres significatifs et la notation scientifique	3
Fiche 3	Les calculs d'incertitudes	5
Fiche 4	Les phénomènes chimiques ou physiques	7
Fiche 5	Les changements d'état	9
Fiche 6	La composition de l'atome	11
Fiche 7	Les hydrogénoïdes et l'énergie d'ionisation	13
Fiche 8	La spectroscopie d'absorption et d'émission atomique	15
Fiche 9	Les nombres quantiques (n, l, m_p, m_s)	17
Fiche 10	La représentation des orbitales atomiques	19
Fiche 11	La configuration électronique	21
Fiche 12	Les électrons de valence	23
Fiche 13	Le symbole et la famille des éléments chimiques	25
Fiche 14	La structure de Lewis et le degré d'oxydation	27
Fiche 15	Les charges formelles	29
Fiche 16	Les règles de Gillespie (méthode VSEPR)	31
Fiche 17	Les différents types de liaison chimique	33
Fiche 18	Les liaisons chimiques intermoléculaires	35
Fiche 19	Les entités chimiques	37
Fiche 20	Le système cubique centré (CC)	39
Fiche 21	Le système cubique faces centrées (CFC)	41
Fiche 22	L'hybridation en chimie organique	43
Fiche 23	La formule brute	45
Fiche 24	La composition centésimale massique	47
Fiche 25	Les formules planes	49
Fiche 26	Le nombre d'insaturations	51
Fiche 27	La masse molaire	53
Fiche 28	La quantité de matière	55
Fiche 29	La nomenclature des composés inorganiques	57
Fiche 30	La nomenclature des alcanes	59
Fiche 31	La nomenclature des alcènes et des alcynes	61

Fiche 32	Les fonctions chimiques	63
Fiche 33	La classe des fonctions : primaire, secondaire ou tertiaire	65
Fiche 34	Les tautomères et la tautomérie	67
Fiche 35	La nomenclature des composés polyfonctionnels (1)	69
Fiche 36	La nomenclature des composés polyfonctionnels (2)	71
Fiche 37	Les plans et les axes de symétrie	73
Fiche 38	La représentation de Cram	75
Fiche 39	La projection de Newman	77
Fiche 40	La projection de Fischer	79
Fiche 41	L'écriture d'isomères de constitution à partir d'une formule brute	81
Fiche 42	Les isomères de constitution	83
Fiche 43	Les règles de Cahn, Ingold et Prelog	85
Fiche 44	Les stéréodescripteurs R et S	87
Fiche 45	Les relations d'isomérie	89
Fiche 46	La chiralité	91
	L'activité optique et le pouvoir rotatoire	93
Fiche 48	Les énantiomères et les diastéréoisomères	95
	Les stéréodescripteurs Z et E	97
	Les stéréodescripteurs <i>cis</i> et <i>trans</i>	99
Fiche 51	Les séries D et L	101
	Les composés <i>méso</i>	103
	Les conformations et les conformères	105
Fiche 54	Les conformations chaise du cyclohexane	107
	La liaison polarisée et les effets inducteurs	109
	La lacune électronique	111
	Les systèmes conjugués et la mésomérie	113
	Les formes limites de résonance	115
	La mésomérie avec des entités chargées	117
	La stabilité des carbocations	119
	Les carbanions : stabilité et basicité	121
	La basicité d'un centre azoté	123
	L'aromaticité	125
	Équilibrer une équation chimique	127
Fiche 65	La loi des gaz parfaits	129

Fiche 66 Le tableau d'avancement	131
Fiche 67 La constante d'équilibre	133
Fiche 68 Les échanges de chaleur	135
Fiche 69 La vitesse d'une réaction	137
Fiche 70 L'ordre d'une réaction	139
Fiche 71 Le diagramme énergétique	141
Fiche 72 Les nucléophiles et les électrophiles	143
Fiche 73 L'écriture d'un mécanisme réactionnel	145
Fiche 74 Les types de réaction en chimie organique	147
Fiche 75 Les réactions acido-basiques en chimie organique	149
Fiche 76 Stéréosélectivité et stéréospécificité	151
Fiche 77 Les réactions d'oxydoréduction	153
Fiche 78 La prévision des réactions d'oxydoréduction	155
Fiche 79 Équilibrer une équation d'oxydoréduction en milieu acide	157
Fiche 80 Équilibrer une équation d'oxydoréduction en milieu basique	159
Fiche 81 La pile galvanique et le potentiel standard de réduction	161
Fiche 82 Le potentiel d'une pile et l'équation de Nernst	163
Fiche 83 La concentration et la dilution	165
Fiche 84 La solubilité et le produit de solubilité	167
Fiche 85 Les réactions acide-base	169
Fiche 86 Le produit ionique de l'eau et le pH	171
Fiche 87 Le diagramme de prédominance	173
Fiche 88 Le pH d'une solution aqueuse d'un acide	175
Fiche 89 Le pH d'une solution aqueuse d'une base	177
Fiche 90 Les solvants	179
Fiche 91 L'analyse fonctionnelle	181
Fiche 92 L'analyse qualitative des ions	183
Fiche 93 La réalisation d'un montage à reflux	185
Fiche 94 Calcul du rendement d'une réaction	187
Fiche 95 La chromatographie sur couche mince	189
Fiche 96 L'extraction liquide-liquide	191
Fiche 97 L'excès énantiomérique	193
Fiche 98 Les ondes électromagnétiques	195

Fiche 99 La résonance magnétique nucléaire (1)	197
Fiche 100 La résonance magnétique nucléaire (2)	199
Fiche 101 La spectroscopie UV-visible	201
Fiche 102 La spectroscopie infrarouge	203
Annexe 1 Tableau périodique des éléments	205
Annexe 2 Valeurs de quelques constantes fondamentales	206
Annexe 3 Électronégativité des atomes selon l'échelle de Pauling	207
Annexe 4 Fonctions chimiques et nomenclature	208
Annexe 5 Table simplifiée des déplacements chimiques (δ) en RMN ¹ H	209
Index des mots-clés	210
Index	211

Je me trompe, donc j'apprends!

STRUCTURES CHIMIQUES Les règles de Gillespie (méthode VSEPR)

Le chlorure de thionyle SOCl, est un réactif inorganique utilisé dans des réactions de chloration. Il permet, par exemple, la de chioration. Il permet, par exemple, la transformation de l'acide propanorque en chlorure de propanoyle et du propan-1-ol en 1-chloropropane. Après avoir codifié la molécule SOCl₂ selon la terminologie VSEPR, la représenter dans l'espace. En déduire sa géométrie.

102 fiches de 2 pages, regroupées par thème

Chaque fiche commence par l'énoncé d'un exercice ou QCM type d'examen

La réponse fausse « type » de l'étudiant est donnée

Dans un encadré une 2 analyse de la réponse fausse est proposée

Réponse de l'étudiant 😃

Codification: AX, Eo; géométrie plane; Structure

Réflexes pour bien répondre

La codification est incorrecte, probablement à cause d'une mauvaise écriture de la structure de Lewis de la molécule (décompte électronique incorrect et absence de doublets non liants sur la structure proposée). Il en résulte que la géométrie est aussi fausse. Elle est toutefois cohérente avec la codification $AX_x E_0$ qui a été suggérée.

La géométrie d'une molécule simple avec un atome central peut être déterminée par les La géométrie d'une molécule simple avec un atome central peut être déterminée par les règles de Gillespie (méthode VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion) au travers de la codification $AX_m E_m$ (A : l'atome central ; m : le nombre d'atomes X directement liés à l'atome central et n : le nombre de doublets non liants portés par l'atome central) et d'une feurure de fémile les respiés La restrition et directement liés à la conféculation de des la conféculation de la conféc nes a l'atome constant et n'entre de toutoires non name pontes par l'aume contrant et d'une figure de répulsion associée. La notation est directement liée à la représentation de la molécule selon Lewis, et donc à son décompte électronique. Ce dénombrement, qui doit na moreculo seron Econo, e como a son economico concentratore de la son economico de la figurer dans la représentation de Lewis (* Fiche 14), correspond aux électrons de valence

Dans le cas du chlorure de thionyle SOCI, proposé dans l'exercice, les trois atomes impliqués ont les caractéristiques résumées ci-dessous.

-		Numéro atomique Z	Configur
١	Atome	16	₁₆ S : 1
	Soufre (S)	10	
	Oxygène (O)	8	8
	Chlore (Cl)	17	17Cl:

Le nombre total d'électrons devant apparaître dans la $6+6+(2\times7)=26$ (13 paires dectroniques). I (S). Il est lié aux deux atomes de chlore (Cl) par l'atome d'oxygène (O) avec une liaison double (3 a

comporte aussi un doublet non liant (n = 1). On notera que l'atome de soufre s'est entouré Compare ansat an absolute man main (n-1). On notice que 1 arone de sourie s est entoure de 10 électros (régle de l'octet étendu, \rightarrow Fiche 14). Il en résulte la codification AX_F , La somme (m+n) ayant une valeur de 4, la figure de répulsion à considérer est un tétraèdre. La représentation de Cram (* Fiche 38) est particulièrement adaptée pour dessiner la molécule en trois dimensions. Les deux atomes de chlore et l'atome d'oxygène pointent



CI Géométric

Suivent ensuite des rappels de cours et la méthode 📵 à suivre pour répondre à l'énoncé...

...ce qui conduit à la réponse 📢 exacte qui apparaît au verso de la fiche

> Un encadré tramé fait un zoom sur les points à retenir

Chaque fiche se termine par une rubrique 5

« Les pièges à éviter »

vers trois sommets du tétraèdre, tandis que le doublet libre est positionné sur le quatrième sommet (on peut placer ces quatre éléments d'une manière aléatoire).

Pour la géométrie, on ne prend en compte que les atomes autour de l'atome central. C'est ici une pyramide à base triangulaire.

Réponse exacte 😃

Codification : AX_E_ Figure de répulsion : tétraèdre. Géométrie : pyramide à base triangulaire.

Pour aller plus loin

• La figure de répulsion rend compte de la répulsion entre tous les doublets, liants et con liants « fixés » à l'atome central A. Elle est définie par la valeur (m+n) de la from trains « and a unite contrait A). The est treithie part at various (m+n) to the codification AX_E . En plus de la figure de répulsion tétraédrique (m+n=4) abordée dans l'exercice, on rencontre les figures linéaire (m+n=2), triangulaire (m+n=3), bipyramide à base triangulaire (m+n=5) et octaédrique (m+n=5)









- Les orbitales vacantes (ou lacune électronique, Fiche 56) ne sont pas à considérer dans
- Ne pas confondre figure de répulsion et géométrie. Cependant, pour les codifications avec n=0 (AX $_{\rm m}E_0$), le nom de la figure de répulsion est le même que celui de la géométrie
- Des composés qui ont des formules qui se ressemblent fortement n'ont pas obligatoirement la même codification et, de surcroît, la même géométrie. Comparer SOCI_(AX_E), géométrie pyramide à base triangulaire) avec $COCl_2$ (AX_3E_0 , géométrie triangulaire).

Avant-propos

Le succès ne consiste pas à ne jamais faire d'erreurs, mais à ne jamais faire la même erreur deux fois.

George Bernard Shaw

Aborder des exercices, en l'occurrence de chimie, en s'attardant sur l'erreur est une approche pédagogique particulièrement originale. Les erreurs sont parfois évoquées dans des ouvrages, mais de façon sporadique et sous la forme d'un bêtisier. Le concept de l'erreur est abordé ici d'une façon positive dans le processus d'apprentissage. Cet aspect constitue la philosophie même de cet ouvrage. Nous espérons que cette approche sera stimulante et sécurisante pour le lecteur étudiant. Il ne faut surtout pas considérer l'erreur comme une « perle » pour en rire, ni comme une faute difficile à vivre et systématiquement sanctionnée. Pour élaborer ce manuel, nous nous sommes appuyés sur nos expériences d'enseignement, déjà longues, à l'université et les erreurs que nous avons rencontrées de manière récurrente à travers les différents flux d'étudiants que nous avons côtoyés.

Ce manuel regroupe 102 fiches d'exercices, sous un format recto-verso. Chaque fiche aborde une notion de chimie bien spécifique, au travers d'un exercice court, et s'articule autour des sept éléments structuraux suivants :

- l'énoncé d'un problème « type » ;
- une réponse, fausse ou partiellement incorrecte, fréquemment rencontrée dans les copies d'étudiants ;
- un commentaire sur la réponse précédente, en se focalisant brièvement sur les points corrects et incorrects;
- un rappel de cours sur la notion abordée, suivi de la méthode préconisée pour résoudre correctement l'exercice :
- un récapitulatif de la réponse exacte ;
- un complément sur la notion, qui va au-delà de ce qui était nécessaire pour traiter l'exercice;
- et enfin un rappel de vigilance sur les erreurs à éviter.

Nous n'avons pas souhaité regrouper ces fiches par chapitre ou par grand domaine de la chimie (chimie physique, chimie inorganique et chimie organique). En effet, la frontière pour ce dernier critère, peut être particulièrement ténue et fonction de l'exemple abordé dans l'exercice. Nous avons choisi de les ordonner selon une logique globale de progression des connaissances. Ainsi, afin que le lecteur puisse facilement identifier le sujet d'une fiche, nous lui avons affecté systématiquement un mot-clé (indiqué en haut à droite de chaque fiche) parmi les 17 énumérés ci-après par ordre d'occurrence décroissante (le nombre de fiches est indiqué entre parenthèses) : stéréochimie (17), chimie des solutions (13), atomistique (8), structures chimiques (8), effets électroniques (8), nomenclature (7), chimie expérimentale (7), mécanismes réactionnels (6), spectroscopie (5), transformations chimiques (4), formules chimiques (4), métrologie (3), thermochimie (3), isomérie (3), cristallographie (2), grandeurs (2) et cinétique (2). Les fiches labélisées avec un mot-clé identique se succèdent le plus souvent, mais certaines peuvent aussi se trouver déconnectées.

Avant-propos

Le nombre d'exercices de cet ouvrage est volontairement limité. Les exercices choisis sont donc ciblés et jugés incontournables ou impliquant des notions importantes, mais peu abordées de manière générale. Par ailleurs, nous avons essayé de varier le type d'exercices avec des énoncés sous la forme de problèmes, de questions ou de QCM. Certains QCM sont issus d'épreuves de concours d'accès aux études de santé. Une vision objective de la difficulté de la notion apparait alors avec le pourcentage réel de réussite qui est mentionné.

Ce livre s'adresse globalement aux étudiants ayant un enseignement de chimie dans leur cursus post-baccalauréat, c'est-à-dire en L1 Sciences ou Accès Santé, en classes préparatoires ou en DUT/BTS.

Des questions ? Des suggestions ? Des erreurs repérées ? N'hésitez pas à contacter l'équipe d'auteurs à l'adresse suivante : JeMeTrompe.Chimie@gmail.com

> Stéphane Perrio (université de Caen Normandie) Béatrice Roy (université de Montpellier) Jean-Yves Winum (université de Montpellier)

Remerciements

Nous souhaitons vivement remercier les collègues, la plupart enseignants-chercheurs, qui ont participé comme correcteurs à l'élaboration de cet ouvrage. Ils ont contrôlé les exercices, mais aussi apporté de précieux commentaires et de judicieuses critiques, sur la base de leurs expériences pédagogiques dans les différents domaines de la chimie que nous avons abordés (chimie physique, organique ou inorganique). Toutefois, nous assumons l'entière responsabilité des coquilles ou erreurs qui pourraient subsister.

Nous souhaitons tout d'abord saluer le travail de relecture des collègues plus éloignés géographiquement : Paul-Alain Jaffrès (Brest), Jacques Uziel (Cergy-Pontoise), Isabelle Bonnamour et Nathalie Pérol (Lyon), Karine Julienne-Aphecetche (Nantes), Isabelle Chataigner et Sylvain Oudeyer (Rouen). Un grand merci ensuite à ceux que nous croisons quotidiennement : Nathalie Bar, Marie-Claire Lasne, Cyprien Lemouchi, Jean-François Lohier, Emmanuel Pfund, Laetitia Oliviero, Vincent Reboul et Karine Thomas (Caen), Xavier Bantreil, Sébastien Clément, Jean-Sébastien Filhol, Patrice Huguet, David Egron et Florence Rouessac (Montpellier).

Enfin, nous tenons à remercier les éditions Dunod, et plus particulièrement Lætitia Hérin pour son écoute et son soutien depuis l'amorce de ce projet et Eléna Chryssos, pour le suivi de la réalisation de l'ouvrage.

L'ensemble des personnes mentionnées a contribué, nous l'espérons, à faire de ce manuel d'exercices, un outil de travail clair, agréable à consulter et utile au public étudiant ciblé.

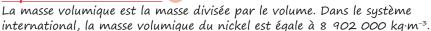


Le système international d'unités et la masse volumique

Énoncé

Le nickel (Ni) est un métal blanc argenté, très stable face à l'oxydation et la corrosion. Il est utilisé en particulier dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, du laiton. On le retrouve également dans un grand nombre d'alliages métalliques présentant des propriétés mécaniques et thermiques remarquables. Le nickel à l'état solide a une masse volumique $\rho = 8,902~{\rm g\cdot cm^{-3}}$ à une température de 20 °C. Définir la masse volumique et convertir celle du nickel dans les unités du système international.

Réponse de l'étudiant 😃



Réflexes pour bien répondre

La définition donnée par l'étudiant manque de précision. La conversion dans les unités du système international est fausse.

La masse volumique d'une substance notée ρ (lettre grecque rhô) est une grandeur physique caractérisant la masse d'une substance par unité de volume. Chaque corps pur a une masse volumique spécifique. Son unité dans le système international est le kilogramme par mètre cube (kg·m⁻³).

- Pour un liquide et un solide : $\rho = m/V$.
- Pour un gaz : $\rho = m/V$. En le considérant comme gaz parfait (\triangleright Fiche 65), $m = n \times M$ avec $n = (P \times V)/(R \times T)$; donc $\rho = (M \times P)/(R \times T)$ avec P la pression en Pa, T la température en K, M la masse molaire en g·mol⁻¹ et la constante des gaz parfaits R = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹.

La température a une influence sur les propriétés physiques des substances, en particulier sur la pression et le volume. Étant donné que, par définition, la masse volumique implique un volume, il est nécessaire de préciser la température à laquelle elle a été calculée. On l'indique généralement en indice de ρ .

Dans l'exercice proposé, il est demandé de convertir la masse volumique du nickel dans les unités du système international (SI).

Les sept grandeurs de base correspondant aux sept unités de base du SI sont déclinées dans le tableau suivant :

Grandeurs	Unités
Longueur l	mètre : m
Masse m	kilogramme : kg
Temps t	seconde : s
Température T	kelvin : K
Quantité de matière n	mole : mol

Grandeurs	Unités
Courant électrique I	ampère : A
Intensité lumineuse I_{ν}	candela : cd

Il existe également des grandeurs et unités dérivées du SI qui ont des noms qui leur sont propres (fréquence f: hertz [Hz]; pression P: pascal [Pa]; énergie E: joule [J]).

La masse volumique du nickel est donnée en g⋅cm⁻³. Elle doit être convertie en kg⋅m⁻³.

$$\begin{split} &\rho_{20\,^{\circ}\mathrm{C}} = 8,\!902\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}} = 8,\!902\ \mathrm{g}\ ;\ 1\ \mathrm{cm^{3}} = 8,\!902\cdot 10^{-3}\ \mathrm{kg}\ ;\ 1\cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^{3}} = 8,\!902\cdot 10^{3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}.\\ &\mathrm{Donc}\ \rho_{20\,^{\circ}\mathrm{C}} = 8\ 902\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}. \end{split}$$

Réponse exacte 😬



La masse volumique est le rapport entre la masse d'une substance et son volume : $\rho = m/V$.

Dans les unités du système international $\rho_{20\%c} = 8$ 902 kg·m⁻³.

Pour aller plus loin

- La masse volumique partielle ρ_i (aussi appelée concentration pondérale ou concentration massique) d'un soluté en solution est le rapport entre la masse de soluté m_i sur le volume total de solution V. La somme des masses volumiques partielles des composants d'une solution (y compris le solvant) est égale à la masse volumique de la solution.
- Ne pas confondre densité et masse volumique. La densité (d) d'un corps solide ou liquide est une grandeur sans dimension correspondant au rapport de la masse volumique du corps considéré à la masse volumique d'un corps pris comme référence. L'eau est généralement prise comme standard par les chimistes (ρ [H₂O] = 1 000 kg·m⁻³ = 1 g·cm⁻³ à 4 °C et sous 1 atm). $d = \rho/\rho_{equ}$.
- Pour les gaz (se comportant comme un gaz parfait), la densité par rapport à l'air (à 0 °C et 1 atm) est $d = \rho_{\text{gaz}}/\rho_{\text{air}} = M_{\text{gaz}}/M_{\text{air}} = M_{\text{gaz}}/29$ ($R \times T/P$ identique pour l'air et le gaz, M_{gaz} en g·mol⁻¹ et $M_{\text{air}} = 29 \text{ g·mol}^{-1}$).

- Attention à la manipulation mathématique des puissances de 10.
- Bien connaître les facteurs de conversion des unités de volumes : 1 L = 1 000 mL = 1 dm³ $= 1~000 \text{ cm}^3$; $1~\text{cm}^3 = 1~\text{mL}$.
- Connaître parfaitement les sept grandeurs et unités de base et les grandeurs et unités dérivées dans le système international (SI).



Les chiffres significatifs et la notation scientifique

Énoncé

Effectuer les calculs de masse suivants (en gramme) et donner la réponse avec le nombre correct de chiffres significatifs. Exprimer également les résultats en notation scientifique.

```
a) 2 \times 1,008 + 15,99;
b) 137.3 + 2 \times 35.45;
c) 118,7/2 - 35,5.
```

Réponse de l'étudiant 😃

- a) 18,006 g; 18 006·10⁻³ g;
- b) 208,2 g; 0,2082·10³ g;
- c) 23,85 q; $0,02385\cdot10^3 q$.

Réflexes pour bien répondre

Seule la réponse b) a été donnée avec le nombre correct de chiffres significatifs. Les calculs a) et c) n'ont pas été arrondis au bon nombre de décimales (nombre de chiffres après la virgule). De plus, aucune réponse n'a été correctement écrite en notation scientifique.

Les **chiffres significatifs** (CS) correspondent à tous les chiffres certains d'une mesure, y compris le premier chiffre incertain. Pour déterminer le nombre de chiffres significatifs, voici les règles à suivre : 1) tous les chiffres non nuls sont significatifs ; 2) les zéros entre des chiffres non nuls sont significatifs; 3) les zéros au début d'un nombre décimal ne sont pas significatifs; 4) les zéros à la fin d'un nombre décimal sont significatifs; 5) dans le cas des nombres entiers se terminant par un ou plusieurs zéros, c'est le contexte qui indique si ces derniers sont significatifs ou non. Dans ce cas, le recours à la notation scientifique est une façon d'éviter toute ambiguïté.

Les règles d'application des chiffres significatifs dans les calculs sont les suivantes :

- Pour une addition et une soustraction, la réponse doit avoir le même nombre de décimales que le terme qui en possède le moins. Ce n'est pas le nombre de chiffres significatifs qui impose la précision du résultat mais le nombre de décimales.
- Pour une multiplication et une division, la réponse doit avoir le même nombre de chiffres significatifs que le terme avec le moins de chiffres significatifs. Attention à ne pas tenir compte des chiffres significatifs du coefficient multiplicateur ou diviseur (ce n'est pas une donnée de mesure).
- Pour arrondir un résultat, abréger à l'unité supérieure seulement si le premier chiffre supprimé est supérieur ou égal à 5.

Pour afficher un résultat en **notation scientifique**, on doit le présenter sous la forme d'un chiffre (a) compris entre 1 et 10 multiplié par 10 élevé à une puissance (a·10ⁿ).

Abordons maintenant les calculs :

a) On commence par la multiplication : $2 \times 1,008 = 2,016$ (4 CS pour les 2 valeurs)

On effectue ensuite l'addition : 2.016 + 15.99 = 18.006

2,106 : précision au millième et 15,99 : précision au centième.

18,006 doit donc être arrondi au centième, soit 18,01 g.

18.01 g en notation scientifique est donc 1,801·10¹ g.

b) On commence par la multiplication : $2 \times 35,45 = 70,90$ (4 CS pour les 2 valeurs)

L'opération d'addition donne : 137.3 + 70.90 = 208.20

137,3 : précision au dixième et 70,90 : précision au centième.

208,20 doit donc être arrondi au dixième, soit **208,2** g.

Soit en notation scientifique: 2,082·10² g.

c) On commence par la division : $\frac{118,7}{2} = \frac{59,35}{4}$ (4 CS pour les 2 valeurs)

La soustraction conduit à 59.35 - 35.5 = 23.85

59,35 : précision au centième et 35,5 : précision au dixième.

23,85 doit donc être arrondi au dixième, soit 23,9 g.

Soit en notation scientifique : 2,39·10¹ g.

Réponse exacte 😬



- a) 18,01 g; 1,801·101 g.
- b) 208,2 g; 2,082·10² g.
- c) 23,85 q; 2,39·10¹ q.

Pour aller plus loin

• Il existe une variante de la notation scientifique appelée la **notation ingénieur**. Dans cette notation, un à trois chiffres significatifs sont gardés devant la virgule afin que la puissance de 10 soit toujours un multiple de trois. Exemple : le nombre 56 745,9 s'écrit 5,674 59·10⁴ en notation scientifique, mais 56,7459·10³ en notation ingénieur.

- Ne pas se tromper dans la détermination du nombre de chiffres significatifs. Les règles diffèrent entre addition-soustraction et multiplication-division.
- Attention au 0 dans les nombres décimaux : 1,3700 (5 CS) ; 0,37 (2 CS).
- Ne pas confondre notation scientifique et notation ingénieur.

Les calculs d'incertitudes

Énoncé

Pour les deux mesures suivantes, exprimer le résultat pour un niveau de confiance de 95 %.

- 1) Vous pesez une masse de $54,56\overline{7}$ g sur une balance numérique précise au $1/1~000^{\circ}$ de gramme.
- 2) Un thermomètre à alcool indique une température θ de 24,0 °C. Une graduation du thermomètre correspond à 0,5 °C.

Réponse de l'étudiant 😃

- 1) 54,567 ± 0,0006 g;
- 2) 20 ± 0,3 °C.

Réflexes pour bien répondre

1) L'étudiant a bien évalué l'incertitude type et l'incertitude élargie pour le niveau de confiance de 95 %. Cependant, il n'a pas arrondi cette valeur au nombre de décimale de la mesure. 2) L'expression du résultat n'est pas correcte, et l'incertitude type et l'incertitude élargie sont fausses.

L'**incertitude** de mesure est la valeur qui caractérise la dispersion des valeurs qui peuvent être attribuées à une grandeur *m* mesurée.

Évaluer l'incertitude équivaut à estimer l'erreur (aléatoire et systématique) commise lors d'une mesure. Elle donne accès à un intervalle autour de la valeur mesurée x dans lequel est supposée appartenir la **valeur vraie**. L'écart-type de x est appelé **incertitude-type** sur le résultat du mesurage. On note u(x) cette incertitude-type sur m.

On distingue deux types d'incertitudes-types. L'**incertitude de type A** est une incertitude de type statistique. On **répète** un certain nombre de fois la mesure de la grandeur cherchée. Le résultat est la valeur moyenne des valeurs mesurées et une incertitude calculée statistiquement. L'**incertitude de type B** est une incertitude qui n'est pas statistique. C'est le cas d'une mesure **unique** réalisée avec un appareil de classe connue. L'incertitude-type est estimée en analysant toutes les sources d'erreurs, les spécifications des appareils de mesures et les conditions expérimentales. Différents cas peuvent se présenter :

- lorsque le constructeur fournit l'incertitude-type u(x), on utilise directement son incertitude;
- si le constructeur fournit une indication de type Δc sans autre information, l'incertitude type $u(x) = \Delta c/\sqrt{3}$;
- pour un instrument à affichage numérique (comme dans le cas de la balance), l'incertitude-type de lecture est donnée par la relation $u(x) = q/(2 \times \sqrt{3})$, q étant la résolution ;
- pour une mesure avec un instrument à graduation (appareil à cadran, thermomètre, etc.), l'incertitude type de lecture u(x) = q/6;
- pour un instrument vérifié et conforme à une classe, si la classe est $\pm a$, l'incertitude-type est $u(x) = a/\sqrt{3}$.

Pour les incertitudes de type B, on considère que l'incertitude de mesure à prendre en compte est l'**incertitude élargie** $U(x) = k \times u(x)$. Pour un niveau de confiance de 95 %, k = 2, pour un niveau de confiance de 99 %, k = 3 (k est le **coefficient d'élargissement**).

L'incertitude relative = $U(x)/x \times 100$.

Le résultat de la mesure m est exprimée sous cette forme :

$$m = x \pm U(x)$$
, x étant le résultat de la mesure.

1) Dans la pesée de l'énoncé, la balance, précise au $1/1~000^{\rm e}$ de gramme, affiche une masse de 54,567 g. C'est un instrument à affichage numérique. La résolution est donc q=1/1~000 g. L'incertitude type peut être calculée directement :

$$u(x) = q/(2 \times \sqrt{3}) = (1/1\ 000)/(2 \times \sqrt{3}) = \mathbf{0,0003}$$

L'incertitude élargie pour un niveau de confiance de 95 % (k égal à 2) :

 $U(x) = 2 u(x) = 2 \times 0,0003 = 0,0006$ que l'on arrondit à 0,001 (la mesure est au 1/1 000, l'incertitude doit être au 1/1 000).

L'expression du résultat la mesure : $m = 54,567 \pm 0,001$ g.

2) Le thermomètre est un instrument à graduation. Il en possède tous les 0,5 °C. La résolution est donc de 0,5 °C. L'incertitude type u(x) = q/6 = 0,5/6 = 0,08.

L'incertitude élargie pour un niveau de confiance de 95 % (k égal à 2) :

U(x) = 2 $u(x) = 2 \times 0.08 =$ **0.16** que l'on arrondit à 0,2 (la mesure est au 1/10, l'incertitude doit être au 1/10).

L'expression du résultat la mesure : $m = 24.0 \pm 0.2$ °C.

Réponse exacte 😃

1) 54,567 ± 0,001 q ; 2) 24,0 ± 0,2 °C.

Pour aller plus loin

- Ne pas confondre calcul d'erreurs et calcul d'incertitudes.
 - L'erreur est la différence entre la valeur mesurée et la valeur vraie de la grandeur que l'on mesure. Une **erreur de mesure** a en général deux composantes : une **erreur aléatoire** (qui apparaît de façon fortuite, appelée aussi erreur de répétabilité) et une **erreur systématique** (qui dépend de l'appareil de mesure, et qui va se reproduire à chaque mesure).
- Évaluation des données de mesure Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure. Voir le site du Bureau international des poids et mesures (BIPM) : www. bipm.org/fr/publications/guides/gum.html

- Bien connaître les règles pour arrondir les résultats (► Fiche 2).
- Il n'est pas possible de mesurer la valeur exacte (valeur vraie) d'une grandeur. Lors d'une mesure, il est nécessaire d'évaluer l'incertitude type et l'incertitude élargie. Ceci permet d'obtenir le résultat de la mesure avec un niveau de confiance donné.



Les phénomènes chimiques ou physiques

Énoncé

Pour chacun des phénomènes suivants, indiquer s'il décrit un phénomène chimique ou un phénomène physique : a) l'évaporation d'un solvant ; b) la fermentation du jus de raisin ; c) une batterie qui se décharge ; d) l'eau qui se sépare de l'huile ; e) le glaçon qui fond ; f) la bougie qui se consume ; g) le violon qui se désaccorde sous l'effet de la chaleur ; h) un clou qui rouille ; i) une allumette qui brûle.

Réponse de l'étudiant 😃



- a) chimique; b) physique; c) physique; d) chimique; e) physique; f) physique;
- g) physique; h) physique; i) chimique.

Réflexes pour bien répondre

Seules les réponses e), g) et i) sont correctes. L'étudiant n'a pas su analyser correctement l'origine les différents phénomènes.

La matière peut subir différents changements qui sont classés en deux catégories :

- Les phénomènes chimiques sont observés lorsqu'on a transformation de la matière, c'est-à-dire quand on a modification de la nature des entités chimiques suite à une réaction chimique.
- Les phénomènes physiques ne modifient que l'apparence de la matière, et non la nature des entités chimiques.

Les phénomènes chimiques sont souvent irréversibles tandis que de nombreux phénomènes physiques correspondent généralement à des changements réversibles (exemple des changements d'états).

Pour les phénomènes décrits dans l'énoncé :

- a) L'évaporation d'un solvant : il s'agit d'un changement d'état. Le solvant passe de l'état liquide à l'état vapeur sans modification de la nature des molécules de solvant. On est en présence d'un **phénomène physique**.
- b) La fermentation du jus de raisin : au cours de ce processus, le sucre (glucose) contenu dans la chair des raisins est transformé en alcool (éthanol, sous l'action de levure). Au cours de cette fermentation dite alcoolique, on a bien une modification de la composition du jus de raisin. Il s'agit d'un phénomène chimique.
- c) Une batterie qui se décharge : une batterie correspond à un groupe de cellules électrochimiques galvaniques, où les potentiels des cellules individuelles s'additionnent pour donner le potentiel total de la batterie. La décharge de la batterie correspond à la réaction d'oxydo-réduction se produisant à l'intérieur des cellules galvaniques (> Fiche 81). Il s'agit d'un phénomène chimique.
- d) L'eau qui se sépare de l'huile : au cours de ce processus, il n'y a pas de modification de la composition de l'eau et de l'huile. On est en présence d'un phénomène physique. L'eau de nature polaire, et l'huile de nature apolaire, ne peuvent pas se mélanger et se séparent.
- e) Le glaçon qui fond : dans ce processus, on passe de l'eau sous forme solide, à de l'eau sous forme liquide. Il n'y a pas de modification de la structure des molécules d'eau, mais simplement un changement d'état. Il s'agit d'un processus de fusion. C'est un phénomène physique.

- f) La bougie qui se consume : le constituant principal de la bougie est la paraffine, un hydrocarbure solide de formule $C_{25}H_{52}$. Lorsqu'une bougie se consume, il y a combustion de la paraffine selon la réaction : $C_{25}H_{52(s)} + 38 O_{2(g)} \rightarrow 25 CO_{2(g)} + 26 H_2O_{(g)}$. On a modification de la nature des entités présentes. Il s'agit d'un **phénomène chimique**.
- g) Le violon qui se désaccorde sous l'effet de la chaleur : ce phénomène provient de la modification de la tension des cordes dû au phénomène de dilatation. Il n'y a pas, au cours de ce processus, de modification de la composition de la matière constituant la corde. Il s'agit d'un **phénomène physique**.
- h) Un clou qui rouille : ce phénomène correspond à l'oxydation par l'air humide du fer métallique constituant le clou pour donner la rouille (oxyde de fer), selon la réaction : $4 \operatorname{Fe}_{(s)} + 3 \operatorname{O}_{2(g)} \to 2 \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_{3(s)}$. On a modification de la composition chimique du clou, donc il s'agit bien d'un **phénomène chimique**.
- i) Une allumette qui brûle : une allumette est constituée sur sa pointe d'un mélange contenant du chlorate de potassium (KClO₃) et d'un colorant rouge. Le grattoir qui contient du phosphore rouge va permettre lors du frottement de l'allumette de transformer le phosphore rouge en phosphore blanc (P₄) qui s'enflamme immédiatement entraînant la décomposition du chlorate de potassium selon la réaction d'oxydo-réduction suivante : $3 P_{4(s)} + 10 \text{ KClO}_{3(s)} \rightarrow 3 P_4 O_{10(s)} + 10 \text{ KCl}$. On a modification de la composition chimique de l'allumette. C'est un **phénomène chimique**.

Réponse exacte 😃

	Chimique	Physique
a) L'évaporation d'un solvant		✓
b) La fermentation du jus de raisin	✓	
c) Une batterie qui se décharge	✓	
d) L'eau qui se sépare de l'huile		✓
e) Le glaçon qui fond		✓
f) La bougie qui se consume	✓	
g) Le violon qui se désaccorde		✓
h) Un clou qui rouille	√	
i) Une allumette qui brûle	√	

Pour aller plus loin

• Les changements d'états sont des phénomènes physiques souvent rencontrés en chimie. Les trois principaux états de la matière sont : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux (> Fiche 5).

- Bien analyser le phénomène dans le détail.
- Savoir reconnaître les différents changements d'état.



Les changements d'état

Énoncé

Les dérivés du ferrocène sont des complexes organométalliques, dits « sandwich », constitués d'un cation Fe^{2+} piégé par deux anions cyclopentadiényle $(C_5H_5)^-$. Le ferrocène ${\bf 1}$ est purifié, sous pression atmosphérique, par sublimation avec un chauffage doux à 90 °C. Il est ensuite mis en réaction avec l'anhydride acétique ${\bf 2}$ pour former, selon un processus de substitution, l'acétylferrocène ${\bf 3}$.

	θ_{Fusion} (°C)	θ _{Ébullition} (°C)
2	-73	140
3	82	_

 $\textit{N.B.}: \theta_{\text{Fusion}}$ et $\theta_{\text{Ebullition}}$ sont données sous pression atmosphérique.

Quelles sont les affirmations correctes parmi les proposition suivantes ?

- a) Les précurseurs 1 et 2 sont solides à la température de 20 °C.
- b) Au cours de sa sublimation, le ferrocène 1 devient liquide, puis gazeux.
- c) L'anhydride acétique 2 est gazeux à la température de 150 °C.
- d) La fusion de l'acétylferrocène 3 est progressive, de 20 à 82 °C.

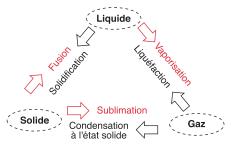
Réponse de l'étudiant 😃

La première affirmation (a) est fausse. Les trois suivantes (b, c et d) sont vraies.

Réflexes pour bien répondre

L'étudiant a répondu correctement pour les questions (a) et (c). Il s'est trompé pour les deux autres.

La matière peut se présenter sous trois états physiques principaux, l'état solide (s), l'état liquide (l) et l'état gazeux (g). Ces états dépendent des conditions de température et de pression. Un **changement d'état** est le passage d'un état de la matière à un autre, sous l'effet d'une modification de température ou de pression. C'est une transformation physique **réversible** qui correspond à une réorganisation de la matière. Il se produit à une



température singulière, appelée température de changement d'état.

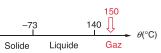
- La fusion, la vaporisation et la sublimation nécessitent un apport d'énergie. Ce sont des processus **endothermiques**.
- Les transformations inverses libèrent de l'énergie et sont **exothermiques**.

La masse d'une substance est constante lors d'un changement d'état (loi de conservation de la masse de Lavoisier). En revanche, le volume est modifié.

a) Il est mentionné dans l'énoncé que le ferrocène 1 a été purifié, sous pression atmosphérique, par sublimation (solide \rightarrow gaz) à 90 °C. Il est donc solide à température ambiante (20 °C).

En revanche, l'anhydride acétique **2** n'est pas solide, mais liquide dans ces conditions. Cette information découle des valeurs des températures de fusion (–73 °C) et d'ébullition (140 °C) précisées dans l'énoncé. L'affirmation est **fausse**.

- b) La sublimation est un changement d'état au cours duquel un composé passe directement de l'état solide à l'état gazeux. L'affirmation est **fausse**.
- c) La température d'ébullition (liquide \rightarrow gaz) de l'anhydride acétique **2** est de 140 °C. Ce composé est donc gazeux à la température supérieure, de 150 °C. L'affirmation est **correcte**.



d) Sous pression atmosphérique, la fusion (solide \rightarrow liquide) de l'acétylferrocène 3 a lieu à la température constante de 82 °C. L'affirmation est **fausse**.

Réponse exacte !!

- a) Les précurseurs 1 et 2 sont solides à la température de 20 °C.
- b) Au cours de sa sublimation, le ferrocène 1 devient liquide, puis gazeux.
- \boxtimes

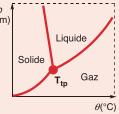
Vrai Faux

Ø

- c) L'anhydride acétique 2 est gazeux à la température de 150 °C. d) La fusion de l'acétylferrocène 3 est progressive, de 20 à 82 °C.

Pour aller plus loin

- Les énergies mises en jeu pour les changements d'état sont appelées **chaleurs latentes** de changement d'état. Par convention, elles sont de signe positif (+) pour les processus endothermiques et de signe négatif (-) pour les réactions exothermiques. On utilise ces règles en **thermodynamique**.
- Un diagramme de phase est un graphique à deux dimensions. La température (θ) est placée en abscisse et la pression (p) en ordonnée. Il représente les domaines de l'état physique d'un corps pur ou d'un mélange de corps purs. Les courbes s'appellent les limites de phase (les deux états sont alors en équilibre). L'intersection des trois courbes est le point triple T_{tn} (les trois états coexistent).



- Un solide peut être **cristallin** (état ordonné) ou **amorphe** (état désordonné).
- Le **plasma** est considéré comme un quatrième état de la matière.

- Ne pas confondre les différents changements d'état.
- Un changement d'état est un phénomène physique (et pas chimique, ▶ Fiche 4).
- Faire la différence entre vaporisation (liquide → gaz à la température d'ébullition) et évaporation (liquide → gaz à une température quelconque).



La composition de l'atome

Énoncé

Le béryllium (Be, Z=4), est un métal léger appartenant à la famille des alcalino-terreux. Il est utilisé, en tant que corps simple, comme durcissant dans certains alliages et aussi comme modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires (projet ITER). À l'état naturel, on le retrouve dans les pierres utilisées en joaillerie, comme l'aigue-marine et l'émeraude, sous la forme de silicates de béryllium et d'aluminium. C'est l'un des éléments les plus toxiques pour l'homme. L'isotope stable de l'atome de béryllium contient 4 protons et 5 neutrons. Soient les 4 propositions suivantes :

⁵ ₄ Be	9 4Be	⁴ ₉ Ве	⁴ Бе

a) Laquelle correspond à l'isotope stable du béryllium ? b) Identifiez les deux isotopes du bérylium. c) Donnez le nombre de protons et d'électrons du cation Be²⁺ correspondant.

Réponses de l'étudiant

a)	⁵ ₄ Be ⊠	9 ₄ Be	⁴ ₉ Be □	⁴ ₅ Be □
6)	⁵ ₄ Be ⊠	9 ₄ Be ⊠	⁴ ₉ Be □	⁴ ₅ Be

c) Be2+: 4 protons et 6 électrons.

Réflexes pour bien répondre

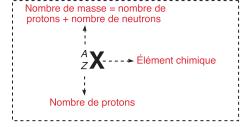
Les réponses a) et c) sont incorrectes. La réponse à la question b) est correcte.

Un élément est défini par son **nombre de protons Z**. Le **nombre de masse A** correspond au **nombre de nucléons**, c'est-à-dire à la somme des **protons** et des **neutrons**.

Par convention on utilise la notation suivante pour représenter un élément chimique X :

a) L'isotope stable du béryllium contient 4 protons + 5 neutrons donc 9 nucléons.

Donc Z = 4 et A = 9.



b) Les **isotopes** sont des **nucléides** ayant le même nombre de protons, mais un nombre de neutrons différents. *A* est donc toujours supérieur à *Z* pour les différents isotopes d'un élément. Les deux premières réponses (⁵Be et ⁹Be) sont bien correctes.

c) Pour un élément chimique **le nombre de protons est égal au nombre d'électrons**. Dans le cas du béryllium, le nombre d'électrons est donc égal à 4.

Le cation Be^{2+} est un atome de Be qui a perdu 2 électrons. Donc Be^{2+} possède 4 protons et 2 électrons.

Réponse exacte 😃

a)	⁵ Be	⁹ ₄ Be	⁴ ₉ Be	⁴ ₅ Be
	□	汉	□	□
<i>b</i>)	⁵ ₄ Be	⁹ ₄ Be	⁴ ₉ Be	⁴ ₅ Be
	⊠	⊠	□	□

c) Be2+: 4 protons et 2 électrons.

Pour aller plus loin

· Caractéristiques d'un atome

Un atome a une taille de l'ordre de 10^{-10} m (1 Å). Il comprend deux régions distinctes.

- Le noyau qui est constitué par les nucléons : protons + neutrons. Il a une taille de l'ordre de 10⁻¹⁵ m. Le noyau concentre toute la masse du noyau. Les protons et les neutrons ont quasiment la même masse (1,67·10⁻²⁷ kg). Les protons et les neutrons ne sont pas des particules élémentaires. Ils sont eux-mêmes constitués de particules appelées fermions.
- Le nuage électronique qui est constitué d'électrons. L'électron est une particule élémentaire ayant une masse négligeable, comparée à celles des protons et neutrons. (9,10⋅10⁻³¹ kg).
- En physique nucléaire, on appelle nucléide un type d'atome défini par son nombre de protons et de neutrons. Sur les 90 éléments naturels, on peut distinguer 331 nucléides naturels (256 stables et 75 instables).
- Le béryllium (Be) possède 12 isotopes connus, de nombre de masse *A* variant de 5 à 16. Un seul de ces isotopes, le béryllium 9 (⁹Be), est stable, ce qui fait du béryllium un élément monoisotopique.

- Un élément est toujours caractérisé par son nombre de protons Z. C'est cette valeur Z qui détermine la position de l'élément considéré dans la classification périodique.
- Le nombre de neutrons dans un atome est variable, mais pas le nombre de protons.
- Le nombre d'électrons est déterminé par le nombre de proton. Z = nombre de protons = nombre d'électrons. Si l'atome X perd ou gagne un ou plusieurs électrons, on dit que l'atome est ionisé (X^{n+} , ion positif : cation ; X^{n-} , ion négatif : anion).
- Le nombre de nucléons (indiqué en exposant avant le symbole de l'élément) est toujours supérieur au nombre de protons (en indice).



Les hydrogénoïdes et l'énergie d'ionisation

Énoncé

Le bore ₅B est le premier élément du groupe 13 du tableau périodique. C'est le seul élément non métallique de ce groupe. Il est utilisé dans l'industrie métallurgique et l'industrie du verre. Il entre par exemple dans la composition du verre Pyrex® sous la forme d'oxyde de bore B₂O₃, combiné avec de la silice SiO₂. Les composés du bore comme le borax (Na₂B₄O₇,10H₂O), se retrouvent aussi dans les savons et les détergents. On les utilise également comme retardateurs de flamme ou désinfectants de fruits et légumes.

- a) Quel est le système hydrogénoïde correspondant au bore 5B?
- b) Écrire sa configuration électronique.
- c) Calculer (en joule et en électron-volt) l'énergie d'ionisation de l'ion hydrogénoïde du bore dans son état fondamental.

Réponse de l'étudiant 😃

- a) L'hydrogénoïde correspondant au B est B5+.
- b) Sa configuration est 1s² 2s² 2p¹.
- c) L'énergie d'ionisation $E_1 = -13.6 \times Z^2/n^2 = -13.6 \times 1^2/1^2 = -13.6 \text{ eV}.$

Réflexes pour bien répondre

L'hydrogénoïde a été mal identifié au départ (pas B⁵⁺). Il ne possède pas 5 électrons comme dans la réponse proposée mais un seul. La valeur de l'énergie d'ionisation est fausse car le numéro atomique du bore a été mal renseigné dans la formule.

Un **hydrogénoïde** est un atome ou ion atomique **isoélectronique** (**même nombre d'électron**) à l'hydrogène, c'est-à-dire ne comportant qu'un seul électron autour du noyau. Pour les éléments de la première et deuxième période, les hydrogénoïdes sont : He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , C^{5+} , N^{6+} , O^{7+} , F^{8+} et Ne^{9+} .

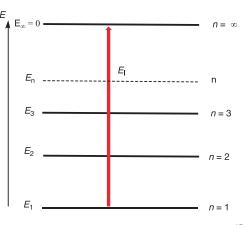
Pour le bore, l'hydrogénoïde est \mathbf{B}^{4+} . Il s'agit donc d'un élément **cationisé** dont la configuration électronique est $\mathbf{1}s^1$ (celle de l'hydrogène).

L'énergie d'ionisation d'un hydrogénoïde E_1 est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome, à l'état gazeux, pour lui arracher son électron. Pour l'hydrogénoïde B^{4+} , la réaction suivante est à considérer :

$$B^{4+}_{(g)} \rightarrow B^{5+}_{(g)} + e^{-}$$

L'énergie d'ionisation est égale à la différence d'énergie entre l'état $n = \infty$ ($E_{\infty} = 0$) et l'**état fondamental** n = 1 (E_1). Cette énergie est positive.

Dans le cas d'un hydrogénoïde, on utilise la **relation de Bohr** pour calculer l'énergie de l'état fondamental.



 $E_n = -$ constante \times Z^2/n^2 (avec Z = numéro atomique de l'élément considéré et n = niveau d'énergie).

Constante = $R_{\rm H} \times c \times h$ ($R_{\rm H}$ = constante de Rydberg, c = vitesse de la lumière dans le vide, h = constante de Planck).

Si E_n est exprimée en joule (J), constante = $21.8 \cdot 10^{-19}$.

Si E_n est exprimée en électron-volt (eV), constante = 13,6.

$$E_{\rm n} = -13.6 \times {\rm Z}^2/n^2$$
 (valeur de l'énergie $E_{\rm n}$ en électron-volt).

$$E_{\rm I} = E_{\infty} - E_{\rm I}$$

Pour B⁴⁺, $E_{\infty} = 0$ et $E_{1} = -13.6 \times Z^{2}/n^{2} = -13.6 \times 5^{2}/1^{2} = -340$ eV.

$$E_{\rm r} = +340 {\rm \ eV}$$

L'électron-volt est une unité d'énergie. Elle correspond à l'énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel de 1 volt. (1 eV = $1,6\cdot10^{-19}$ joule)

$$E_{\rm I} = +340 \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 544 \cdot 10^{-19} \,\text{J}$$

Réponse exacte 😃

- a) L'hydrogénoïde correspondant au B est le cation B4+.
- b) Sa configuration électronique est 1s1.
- c) $E_1 = +340 \text{ eV} = +544 \text{ } 10^{-19} \text{ J}.$

Pour aller plus loin

- Si l'énergie fournie à l'hydrogénoïde est supérieure à l'énergie d'ionisation, la différence d'énergie est cédée à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. L'électron est alors expulsé et est en mouvement grâce à cet excédent d'énergie.
- L'état fondamental est l'état de plus basse énergie.

- ullet Excepté l'hydrogène, un hydrogénoïde est toujours un élément cationisé X^{n+} .
- Dans la formule permettant de calculer l'énergie d'un état stationnaire d'un hydrogénoïdes $(E_n = -13,6 \times Z^2/n^2)$, attention de bien indiquer la valeur de Z correspondant à l'élément considéré.
- L'énergie d'ionisation est toujours positive.



La spectroscopie d'absorption et d'émission atomique

Énoncé

Le lithium (Li, Z = 3) est un métal léger appartenant à la famille des alcalins. Il rentre dans la composition de céramiques, de verres, mais aussi d'alliages à haute performance pour l'aéronautique. Les propriétés électrochimiques du lithium en font un élément incontournable pour la conception des batteries et le développement des véhicules électriques, a) Donner l'expression de l'énergie pour le cation Li²⁺. En déduire les valeur de l'énergie de l'état fondamental et des deux premiers niveaux excités de Li²⁺ (en eV). Les représenter sur un diagramme énergétique. b) Si l'on envoie un photon de longueur d'onde $\lambda = 11,4$ nm sur l'ion Li²⁺ à l'état fondamental, que se passe t-il ? Quel est l'état final ? c) Quelle est la longueur d'onde du photon émis lorsque l'électron passe du niveau n = 3 à n = 2?

Données – $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Réponse de l'étudiant 😃



- a) Li ²⁺ est un hydrogénoïde, donc $E_n = -13,6 \times$ Z^2/n^2 donc $E_1 = -13,6$ eV; $E_2 = -3,4$ eV; E_3 =-1,51 eV.
- b) Énergie du photon : $E = h \times v = h \times c/\lambda$ $= 6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^{8} / 11,4 = 1,74 \cdot 10^{-26} J =$ 1,09.10-7 eV.

L'énergie n'est pas assez importante. Le photon n'est pas absorbé. Li2+ reste à l'état fondamental.

▲ E (eV)

c) Énergie correspondant au photon émis : $E = E_3 - E_2 = 1,89$ eV. $E = h \times c/\lambda$ donc $\lambda = h \times c/E = 6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^{8}/(1,89 \times 1,06 \cdot 10^{-19}) = 9,91 \cdot 10^{-7}$ m soit 991 nm.

Réflexes pour bien répondre

Les calculs des trois niveaux d'énergie dans a) sont incorrects car Z est égal à 3 pour le lithium, et pas à 1. Il en résulte que le diagramme énergétique est faux. Pour b), les formules pour le calcul de l'énergie du photon sont correctes, mais les calculs sont faux. La longueur d'onde doit être exprimée en m et pas en nm. Pour c), le calcul posé est correct, mais la réponse est fausse, à cause des valeurs erronées dans la question a) précédente.

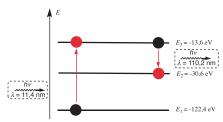
La spectroscopie d'absorption et d'émission atomique est une méthode permettant l'étude de la structure électronique des atomes, et la façon dont ces derniers interagissent avec une radiation électromagnétique.

- L'absorption atomique est le phénomène observé lorsqu'un atome absorbe une radiation électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité de plus haute énergie $(E_{\text{final}} > E_{\text{initial}})$.
- · L'émission atomique est le phénomènes observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à un état de plus basse énergie ($E_{\text{final}} < E_{\text{initial}}$).

Le cation Li^{2+} est **isoélectronique** à l'atome d'hydrogène H, c'est-à-dire qu'il ne possède qu'un seul électron. C'est donc un **hydrogénoïde** (> Fiche 7). Grâce à la théorie de Niels Bohr, on peut calculer l'énergie (en eV) des différents états stationnaires n en appliquant la formule :

$$E_n = -13.6 \times Z^2/n^2$$

a) Pour les 3 premiers niveaux de Li^{2+} : $E_1 = -13.6 \times 3^2/1^2 = -122.4 \text{ eV}$; $E_2 = -13.6 \times 3^2/2^2 = -30.6 \text{ eV}$; $E_3 = -13.6 \times 3^2/3^2 = -13.6 \text{ eV}$. Ces différentes valeurs sont positionnées sur un diagramme énergétique, comme illustré dans la figure ci-contre.



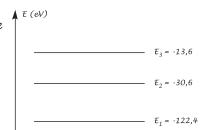
b) Si l'on envoie un photon de longueur d'onde $\lambda=11,4$ nm, ce dernier est absorbé si son énergie correspond exactement à la différence d'énergie entre deux niveaux stationnaires. Énergie du photon incident : $E=h\times c/\lambda=6,62\cdot 10^{-34}\times 3\cdot 10^8/11,4\cdot 10^{-9}=1,74\cdot 10^{-17}\,\mathrm{J}=108,8$ eV. E=108,8 eV correspond exactement à la différence d'énergie E_3-E_1 .

Il y a donc **absorption du photon** de longueur d'onde $\lambda = 11,4$ nm. Une **transition électronique** est observée du niveau n = 1 vers le niveau n = 3.

c) Lors de la transition électronique de n=3 vers n=2, il y a **émission d'un photon** d'énergie E égale à E_3-E_2 . La longueur d'onde est facilement calculée : $E=(E_3-E_2)=h\times c/\lambda$; donc $\lambda=h\times c/E=6,62\cdot 10^{-34}\times 3\cdot 10^8/(17\times 1,6\cdot 10^{-19})=$ **110,2 nm**.

Réponse exacte 🕛

a) Li^{2+} est un hydrogénoïde: $\text{E}_1 = -122,4 \text{ eV}$; $\text{E}_2 = -30,6 \text{ eV}$; $\text{E}_3 = -13,6 \text{ eV}$ (voir diagramme énergétique ci-contre). b) Énergie du photon: $\text{E} = \text{h} \times \text{c/}\lambda = 6,62\cdot 10^{-34} \times 3\cdot 10^8/11,4\cdot 10^{-9} = 1,74\cdot 10^{-17} \text{ J} = 108,8 \text{ eV}.$ L'électron passe du niveau n = 1 à n = 3. c) Énergie du photon émis: $\text{E} = \text{E}_3 - \text{E}_2 = 17 \text{ eV}$; donc $\lambda = 110,2 \text{ nm}$.



Pour aller plus loin

- La théorie de Bohr s'applique exclusivement aux atomes et cations qui possèdent un unique électron. Pour les atomes poly-électroniques, c'est la **théorie quantique de Schrödinger** qui doit s'appliquer. Dans ce cas l'énergie des électrons ne dépend pas seulement de *n*, mais aussi de *l* et de *m* (> Fiche 9).
- L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome à l'état gazeux pour lui arracher un électron (\triangleright Fiche 7). On peut ainsi définir pour les atomes poly-électroniques, des énergies de nième ionisation (I_n) . Pour le lithium (Z=3), on distingue 3 énergies d'ionisation : I_1 : Li $_{(e)}$ \rightarrow Li $_{(e)}$ + 1 e $_{(e)$

- Être vigilant sur les unités dans les formules ! Toujours utiliser les unités du SI.
- La formule $E_n = -13.6 \times Z^2/n^2$ ne s'applique qu'à l'hydrogène et aux hydrogénoïdes. Attention à bien utiliser la valeur de Z correspondant à l'élément considéré!