

Chimie générale : matière, atome, thermodynamique et cinétique

OSSIK • COURS 01-01 • LE CORRIGÉ • RÉVISION 0.5

PASS - majeure santé - classement d'après la maquette publique de Paris Cité, sans lien avec l'université. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ta faculté fait foi.

Sommaire du cours

Partie 1 • Quantités de matière, solutions et préparation	1
Partie 2 • De l'atome aux liaisons et à la géométrie	8
Partie 3 • Thermodynamique et équilibres chimiques	14
Partie 4 • Cinétique chimique et méthodes expérimentales	21

Partie 1 • Quantités de matière, solutions et préparation

Prérequis et objectifs

Savoir manipuler puissances de dix, proportions et unités suffit pour commencer. À la fin, on doit pouvoir passer d'une masse à un nombre d'entités, préparer une solution, établir un bilan de mélange et repérer un réactif limitant. Le fil directeur est la conservation : avant d'utiliser une formule, préciser ce qui est conservé et ce qui change.

1. Compter la matière

Une mole contient exactement $6,02214076 \times 10^{23}$ entités spécifiées. Il faut nommer ces entités : une mole d'unités formulaires de CaCl_2 n'est pas une mole d'ions chlorure. Lorsqu'une mole de CaCl_2 se dissocie complètement dans un modèle idéal, elle fournit une mole de Ca^{2+} et deux moles de Cl^- . Le nombre de moles de calcium reste inchangé, mais le nombre total de particules augmente.

La relation $n = m/M$ n'est utilisable qu'avec des unités compatibles. Pour 180 mg de glucose de masse molaire 180 g/mol, on écrit $m = 0,180$ g, puis $n = 0,00100$ mol. Une conversion oubliée entre milligramme et gramme produit un facteur mille, impossible à corriger en arrondissant le résultat.

La masse molaire d'une formule comprend tous les atomes et, pour un cristal hydraté, l'eau de cristallisation. Peser un sel hexahydraté en utilisant la masse molaire du sel anhydre donne moins de soluté attendu. La pureté constitue une autre correction : la masse de substance recherchée vaut masse pesée $\times$ fraction de pureté, si l'impureté ne contribue pas elle-même à cette substance.

2. Plusieurs façons de décrire une solution

La concentration molaire $c = n/V$ rapporte la quantité au volume final de solution. La concentration massique $t = m/V$ rapporte une masse au même volume ; on les relie par $t = cM$. La molalité rapporte des moles à une masse de solvant en kilogrammes. Le volume varie avec la température : molarité et molalité ne sont donc pas interchangeables.

Grandeur	Numérateur	Dénominateur	Unité fréquente
Concentration molaire	Quantité de soluté	Volume de solution	mol/L
Concentration massique	Masse de soluté	Volume de solution	g/L
Molalité	Quantité de soluté	Masse de solvant	mol/kg
Fraction massique	Masse de soluté	Masse de solution	Sans dimension

L'expression « solution à 5 % » est incomplète sans convention : masse/masse, masse/volume ou volume/volume peuvent être visés. Une densité est nécessaire pour relier certaines conventions. On ne remplace jamais silencieusement une masse de solution par un volume.

3. Préparer et diluer

Pour une dissolution, la masse à peser est $m = cVM$. Après dissolution dans une fraction du solvant, on ajuste au volume final. Le volume final n'est pas le volume de solvant ajouté : les volumes de mélange ne sont pas toujours additifs.

Pour une dilution sans réaction ni perte, $c_{\text{mère}} V_{\text{prélevé}} = c_{\text{fil}} V_{\text{final}}$. Préparer 250 mL à 4,00 mmol/L depuis 0,200 mol/L exige 5,00 mL de solution mère. Ce volume contient 1,00 mmol ; le volume final est cinquante fois plus grand, donc la concentration cinquante fois plus faible.

Une dilution en cascade peut améliorer la faisabilité lorsqu'un prélèvement direct serait trop petit. Elle ajoute néanmoins des opérations et des sources d'incertitude. Deux dilutions au dixième donnent une dilution au centième ; elles ne donnent pas une dilution au vingtième. Le facteur global est le produit des facteurs.

Préparer une solution

1. Identifier le soluté réel
2. Calculer la quantité
3. Prélever ou peser
4. Ajuster au volume final
5. Homogénéiser

Le schéma résume les étapes logiques. Il ne remplace pas les consignes de manipulation et de compatibilité chimique propres au produit.

4. Mélanger et faire réagir

Sans réaction, la quantité totale d'un soluté est la somme des quantités apportées. Avec volumes supposés additifs, mélanger 20 mL à 0,10 mol/L et 30 mL à 0,20 mol/L fournit $2 + 6 = 8$ mmol dans 50 mL, donc 0,16 mol/L. Une moyenne arithmétique de 0,15 mol/L serait fautive parce que les volumes diffèrent.

En présence d'une réaction $a A + b B \rightarrow \text{produits}$, l'avancement maximal est le plus petit des rapports n_A/a et n_B/b . Le réactif limitant n'est donc pas nécessairement celui qui possède le moins de moles. Pour $2 A + B$, 6 mmol de A et 4 mmol de B permettent 3 mmol d'avancement : A est limitant, B reste à hauteur de 1 mmol.

La stœchiométrie fournit un maximum théorique. Une réaction lente, réversible, parasite ou incomplète peut donner moins de produit. Le rendement compare la quantité effectivement obtenue à la quantité théorique pertinente ; il ne change pas les coefficients de l'équation.

5. Contrôler le résultat

Les chiffres significatifs reflètent la précision des données. Un résultat calculé avec vingt décimales ne devient pas plus exact qu'une pipette. Il faut conserver des chiffres intermédiaires, puis arrondir à la fin. Trois vérifications sont rapides : homogénéité des unités, ordre de grandeur et bilan de matière.

Une dilution doit diminuer la concentration si le volume augmente à quantité constante. Une masse de produit théorique ne doit pas excéder les possibilités imposées par les atomes disponibles. Un volume prélevé supérieur au volume final révèle souvent une solution mère trop diluée ou une inversion de rapport.

Développement : pesée réelle, mélange réactif et incertitude

Cristal hydraté et pureté

Supposons une préparation de 200,0 mL contenant 10,0 mmol/L d'un cation apporté par un sel hydraté de masse molaire 250,0 g/mol. Chaque formule contient un seul cation. La quantité de sel nécessaire est $0,2000 \times 0,0100 = 0,00200$ mol, soit 0,500 g de sel pur. Si la pureté massique certifiée est 98,0 %, la masse à peser devient $0,500/0,980 \approx 0,510$ g.

La correction consiste à diviser par la pureté, car une partie de la pesée n'apporte pas le soluté souhaité. Multiplier par 0,98 réduirait encore la quantité utile. Si l'hydratation du sel varie pendant le stockage, cette simple correction ne suffit plus : la masse molaire effective du produit doit être connue ou la solution étalonnée.

Le bilan ionique est ensuite distinct du bilan de sel. Pour un sel MCl_2 complètement dissocié à 10,0 mmol/L, la concentration analytique en chlorure vaut 20,0 mmol/L. La charge totale positive $2 \times 10,0$ est compensée par la charge totale négative $1 \times 20,0$ en mmol de charges par litre. Ce contrôle d'électroneutralité repère des oublis de coefficient.

Mélanger avant de calculer l'équilibre

On mélange 25,0 mL d'acide fort monoprotique à 0,100 mol/L et 15,0 mL de base forte à 0,100 mol/L. Les quantités sont respectivement 2,50 et 1,50 mmol. La neutralisation consomme 1,50 mmol de chaque partenaire ; il reste 1,00 mmol d'acide dans environ 40,0 mL si l'additivité des volumes est admise.

La concentration résiduelle vaut 0,0250 mol/L. À 25 °C et dans le modèle idéal, $\text{pH} \approx -\log 0,0250 = 1,60$. Une moyenne des pH initiaux serait dépourvue de sens, parce que le mélange provoque d'abord une réaction. De même, moyenniser les concentrations sans soustraire les quantités consommées ignorerait le bilan chimique.

Si les deux quantités étaient exactement égales, le calcul d'excès donnerait zéro. Cela ne signifie pas une concentration de proton strictement nulle : l'autoprotolyse de l'eau reprend le contrôle. Le changement de régime explique pourquoi il faut examiner l'équivalence plutôt que prolonger une formule d'excès jusqu'à son point singulier.

Propagation simple d'une incertitude

Pour $c = m/(MV)$, une surestimation de la masse augmente c , tandis qu'une surestimation du volume la diminue. Si M est considérée exacte pour l'exercice et que les erreurs sont petites, une estimation prudente additionne les incertitudes relatives de m et V . Pour des incertitudes indépendantes de nature statistique, une combinaison quadratique peut être appropriée ; ce choix doit être annoncé.

Une balance donnant 0,500 g avec une incertitude de 0,001 g contribue environ 0,2 %. Un volume de 200,0 mL avec 0,2 mL d'incertitude contribue environ 0,1 %. La précision finale ne justifie donc pas six chiffres significatifs, même si la calculatrice les affiche.

La répétabilité n'exclut pas un biais. Une pipette délivrant systématiquement trop peu peut donner des préparations très proches les unes des autres mais toutes fausses. Un contrôle par étalon ou matériel vérifié répond à une autre question que la répétition de la même erreur.

Vérification autonome

Avant de ranger une préparation dans un tableau, rédiger une phrase complète : « La solution contient telle quantité de telle espèce dans tel volume final, sous telle hypothèse de dissociation ou réaction ». Cette phrase oblige à distinguer le produit pesé de l'espèce dosée et rend les unités auditable.

Cas d'intégration : préparer puis doser un échantillon

Un laboratoire pédagogique reçoit une poudre contenant une espèce X de masse molaire 120 g/mol et des impuretés inertes. Il dissout 0,600 g de poudre dans une fiole de 100,0 mL. Un prélèvement de 10,0 mL consomme 8,00 mL d'un réactif R à 0,0500 mol/L selon $X + 2 R \rightarrow \text{produits}$. Déterminer la teneur massique en X , puis discuter ce que mesure réellement l'expérience.

Résolution et discussion

Le dosage porte sur le prélèvement, pas immédiatement sur toute la fiole. La quantité de R à l'équivalence vaut $0,0500 \times 0,00800 = 0,000400$ mol. La stœchiométrie impose donc 0,000200 mol de X dans les 10,0 mL prélevés. La fiole contient dix fois cette quantité, soit 0,00200 mol. Sa masse de X vaut 0,240 g ; la fraction massique recherchée est $0,240/0,600 = 0,400$, soit 40,0 %.

Ce résultat suppose une dissolution complète, un prélèvement homogène et une réaction sélective. Une impureté consommant aussi R augmenterait la teneur apparente. Une fraction de X non dissoute la diminuerait. Le dosage ne reconnaît donc pas magiquement une molécule : sa sélectivité vient de la chimie et du protocole.

Un contrôle consiste à calculer directement la concentration de X : $0,200 \text{ mmol}/10,0 \text{ mL} = 20,0 \text{ mmol/L}$. Dans 100,0 mL, on retrouve 2,00 mmol. Deux chemins concordants réduisent le risque d'oublier le facteur de dilution, sans démontrer que les hypothèses expérimentales sont vraies. Un blanc de réactifs recherche une consommation parasite ; un ajout dosé de X explore une récupération imparfaite. Ces contrôles répondent à des erreurs différentes.

Application : passer de la fraction massique à la molalité

Une solution contient 10,0 % en masse de glucose, sa masse volumique vaut 1,04 g/mL et $M(\text{glucose}) = 180 \text{ g/mol}$. Choisir 100,0 g de solution simplifie le bilan : elle contient 10,0 g de glucose et 90,0 g d'eau. La quantité de glucose vaut 0,0556 mol et le volume de solution $100,0/1,04 = 96,2 \text{ mL}$.

La molarité vaut donc $0,0556/0,0962 = 0,578 \text{ mol/L}$. La molalité vaut $0,0556/0,0900 = 0,617 \text{ mol/kg}$ d'eau. Les deux valeurs diffèrent car les dénominateurs décrivent deux objets distincts. Employer 0,100 kg au dénominateur de la molalité compterait aussi la masse du soluté.

Si l'on chauffe sans évaporation ni réaction, les masses restent constantes : la molalité est conservée. La molarité varie avec la dilatation du volume. Cette expérience de pensée permet de retrouver la définition sans mémoriser deux formules isolées.

Approfondissement v0.4 : concentrations analytiques et dosage en retour

Une même préparation, plusieurs bilans

La concentration analytique indique combien d'une famille chimique a été introduit par litre, indépendamment de sa répartition ultérieure. Pour un monoacide, $C = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$; elle ne se confond ni avec $[\text{HA}]$ ni avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Pour un métal complexé une fois, $\text{CM} = [\text{M}] + [\text{ML}]$. Si chaque complexe contient deux atomes métalliques, le terme devient $2[\text{M}_2\text{L}]$. Le coefficient compte les atomes conservés, pas la charge électrique.

Dans un mélange de CaCl_2 à 2 mmol/L et NaCl à 3 mmol/L, totalement dissociés, les concentrations analytiques sont calcium 2, sodium 3 et chlorure 7 mmol/L. Le bilan électrique donne $2 \times 2 + 3 = 7$ mmol de charges positives/L. Le total idéal de particules vaut 12 mmol/L. Ces trois résultats ne sont pas trois estimations concurrentes : ils mesurent respectivement des espèces, des charges et des particules.

Doser ce qui reste pour retrouver ce qui a réagi

Un dosage en retour apporte un excès connu de réactif R, puis mesure le R restant. Pour $\text{X} + 2\text{R} \rightarrow$ produits, il faut écrire $n\text{X} = (n\text{R}_{\text{apporté}} - n\text{R}_{\text{reste}})/2$. Employer directement la quantité ajoutée suppose à tort que tout l'excès a été consommé. Cette stratégie est utile lorsque le repérage direct de la réaction de X est difficile, mais elle ajoute une seconde réaction dont la sélectivité doit être établie.

Exemple original : on traite une poudre de 0,400 g avec 5,00 mmol de R. Après réaction complète, le titrage du résidu indique 1,80 mmol de R. X a donc consommé 3,20 mmol de R, soit 1,60 mmol de X.

Avec $MX = 150 \text{ g/mol}$, $mX = 0,240 \text{ g}$ et la teneur vaut $60,0 \%$. Le bilan $5,00 = 3,20 + 1,80$ vérifie la conservation du réactif.

Blanc et sens du biais

Si la matrice consomme $0,20 \text{ mmol}$ de R indépendamment de X, les $3,20 \text{ mmol}$ disparues ne sont pas toutes imputables à X. Corriger le blanc laisse $3,00 \text{ mmol}$, soit $1,50 \text{ mmol}$ de X et $56,25 \%$ massiques. Soustraire cette consommation parasite au résidu au lieu de la consommation totale aurait le mauvais signe. La correction n'est valide que si le blanc reproduit cette réaction parasite dans les mêmes conditions.

Un exercice de préparation se termine donc par deux inventaires : le stock analytique introduit, puis sa répartition entre espèces ou produits. La dilution conserve le premier seulement si aucune matière n'est perdue ; une réaction peut changer le second même à volume constant.

Exercices progressifs

1. Combien de moles représentent $58,5 \text{ mg}$ d'un composé de masse molaire $58,5 \text{ g/mol}$?
2. Une solution de glucose contient $9,0 \text{ g/L}$. Calculer sa concentration molaire avec $M = 180 \text{ g/mol}$.
3. Préparer 100 mL à $3,0 \text{ mmol/L}$ depuis une solution à $0,15 \text{ mol/L}$: quel prélèvement ?
4. Pour $A + 2 B \rightarrow C$, on mélange 3 mmol de A et 4 mmol de B. Déterminer le maximum de C et les réactifs restants.
5. Un étudiant mélange deux solutions de même soluté, 10 mL à 1 mol/L et 90 mL à $0,1 \text{ mol/L}$, puis annonce $0,55 \text{ mol/L}$. Corriger son raisonnement.
6. Dans cette solution à $10,0 \%$ massiques, quelle masse de glucose contient un prélèvement de $5,00 \text{ mL}$?
7. Dans le dosage en retour décrit, que donnerait une quantité résiduelle de R égale à $5,20 \text{ mmol}$, supérieure aux $5,00 \text{ mmol}$ ajoutées ?

Corrections argumentées

1. $58,5 \text{ mg} = 0,0585 \text{ g}$, donc $n = 0,00100 \text{ mol} = 1,00 \text{ mmol}$. Le nombre $58,5$ s'annule, pas le facteur de conversion.
2. $c = 9,0/180 = 0,050 \text{ mol/L}$. Le résultat correspond à 50 mmol/L .
3. $V = 0,0030 \times 0,100/0,15 = 0,0020 \text{ L} = 2,0 \text{ mL}$. On ajuste à 100 mL , plutôt que supposer exactement additifs 2 mL et 98 mL .
4. Les rapports sont $3/1$ et $4/2 \text{ mmol}$: B limite l'avancement à 2 mmol . On obtient au maximum 2 mmol de C ; il reste 1 mmol de A et aucun B dans le modèle de réaction totale.
5. Les apports sont 10 et 9 mmol , soit 19 mmol dans 100 mL : $0,19 \text{ mol/L}$. La moyenne doit être pondérée par les volumes.
6. Le prélèvement pèse $5,00 \times 1,04 = 5,20 \text{ g}$ de solution ; il contient $0,100 \times 5,20 = 0,520 \text{ g}$ de glucose. Confondre 10% massiques et 10 g pour 100 mL donnerait $0,500 \text{ g}$ et oublierait la masse volumique.
7. La formule donnerait une quantité négative de X : $(5,00 - 5,20)/2 = -0,10 \text{ mmol}$. Cela invalide le modèle ou les données, pas la conservation. Vérifier étalonnage, blanc, autre production de R et

unités avant de calculer une teneur.

Référence et périmètre

OpenStax, Chemistry 2e, Molarity, référence de vérification des définitions. Exemples et exercices originaux. Support de majeure PASS ; l'exigibilité exacte dépend des enseignements locaux, non établis ici.

Références du complément v0.4, consultées le 2 octobre 2026 : OpenStax, unités de concentration. Exemples et calculs originaux.

Partie 2 · De l'atome aux liaisons et à la géométrie

Prérequis et objectifs

Ce cours suppose connus charge électrique, mole et notation chimique. Il relie la composition du noyau, l'organisation électronique et la forme des molécules. L'objectif n'est pas de transformer chaque modèle en vérité absolue : Lewis, VSEPR et les orbitales répondent à des questions différentes et possèdent chacun des limites.

1. Identité atomique et isotope

Le numéro atomique Z compte les protons ; il identifie l'élément. Le nombre de masse A compte protons et neutrons. Ainsi, un noyau de carbone 13 contient six protons et sept neutrons. L'atome neutre possède six électrons ; un ion de charge positive a perdu des électrons sans changer de Z .

Des isotopes partagent Z mais diffèrent par leur nombre de neutrons. La masse atomique moyenne d'un élément naturel est pondérée par les abondances isotopiques. Une masse moyenne non entière n'implique pas l'existence d'un atome dont le noyau possède une fraction de neutron.

Les propriétés chimiques reposent surtout sur les électrons, mais cela ne rend pas les isotopes strictement identiques : leurs masses différentes peuvent modifier certaines vitesses et propriétés vibratoires. À l'échelle introductive, on distingue cet effet isotopique d'un changement d'élément.

2. États électroniques et périodicité

Une orbitale est une description quantique d'un état, pas une piste matérielle sur laquelle l'électron tourne. Le nombre principal n repère une couche ; l identifie les sous-couches s , p , d et f ; m_l distingue les orbitales ; m_s représente deux projections du spin.

Une sous-couche s comprend une orbitale, p en comprend trois et d cinq. Chaque orbitale accueille au plus deux électrons de spins opposés. Dans un ensemble d'orbitales de même énergie, les électrons occupent d'abord des orbitales distinctes selon la règle de Hund. Le remplissage usuel permet de construire beaucoup de configurations, avec des exceptions pour certains éléments.

Le sodium neutre possède une couche externe $3s$ avec un électron ; Na^+ perd cet électron. Pour les métaux de transition, il ne faut pas retirer mécaniquement l'électron ajouté en dernier dans une liste mnémotechnique : les électrons ns sont généralement retirés avant ceux de la sous-couche $(n-1)d$ lors de l'ionisation.

Sur une période, la charge nucléaire effective augmente généralement et le rayon atomique diminue. Dans une colonne, les nouvelles couches tendent à agrandir l'atome. L'énergie d'ionisation concerne l'arrachement d'un électron à une espèce gazeuse ; l'électronégativité concerne l'attraction des électrons d'une liaison. Les deux tendances sont liées sans définir la même mesure.

3. Lewis et charge formelle

Pour dessiner Lewis, on compte les électrons de valence, ajoute ceux d'une charge négative ou retire ceux d'une charge positive, puis répartit liaisons et doublets. La charge formelle d'un atome vaut électrons de valence isolés – électrons non liants – moitié des électrons liants.

L'ammonium NH_4^+ possède huit électrons de valence au total : cinq pour N, quatre pour H, moins un pour la charge. Les quatre liaisons N-H les utilisent. L'azote n'a pas de doublet libre dans cette représentation et porte la charge formelle +1.

La charge formelle est un outil de comptabilité. Elle n'est ni une charge partielle mesurée ni le nombre d'oxydation. Une liaison polaire répartit réellement la densité électronique de manière inégale, même quand toutes les charges formelles du dessin valent zéro.

La règle de l'octet fonctionne particulièrement bien pour C, N, O et F dans de nombreuses molécules usuelles. Elle admet des exceptions : espèces déficitaires en électrons, radicaux et composés d'autres périodes. Il ne faut pas créer arbitrairement une liaison pour imposer huit électrons à tout atome.

4. Mésonérie et géométrie

Des formes mésomères conservent la connectivité des noyaux et redistribuent seulement les électrons. Le carboxylate peut se représenter par deux dessins équivalents dans un environnement symétrique. La molécule réelle possède une densité délocalisée ; elle ne saute pas entre deux structures isolées.

VSEPR part des domaines électroniques autour d'un atome central. Une liaison multiple compte comme un seul domaine. Deux domaines privilégient une disposition linéaire, trois une disposition trigonale plane, quatre une disposition tétraédrique. La géométrie moléculaire ne décrit que les positions des noyaux ; les doublets libres doivent néanmoins être comptés pour prévoir cette forme.

Espèce	Domaines centraux	Doublets libres centraux	Forme moléculaire
CO_2	2	0	Linéaire
CH_4	4	0	Tétraédrique
NH_3	4	1	Pyramidale
H_2O	4	2	Coudée

Ces modèles donnent des orientations générales. Les angles réels dépendent des substituants et des distributions électroniques.

5. Polarité et interactions

Le dipôle moléculaire est une somme vectorielle. Les deux liaisons $\text{C}=\text{O}$ de CO_2 sont polaires, mais leurs dipôles se compensent dans la structure linéaire symétrique. Dans H_2O , la géométrie coudée empêche cette compensation.

Toutes les molécules présentent des interactions de dispersion. Les molécules polaires peuvent également établir des interactions dipôle-dipôle. Une liaison hydrogène exige un donneur adapté et un accepteur disponible ; un hydrogène simplement attaché à un carbone n'équivaut pas à un groupe O-H.

La dissolution dépend de la compétition entre interactions et du bilan entropique. L'affirmation « une molécule polaire se dissout toujours dans l'eau » ignore sa taille, ses surfaces apolaires, ses possibilités d'ionisation et l'organisation du cristal.

Du noyau aux propriétés

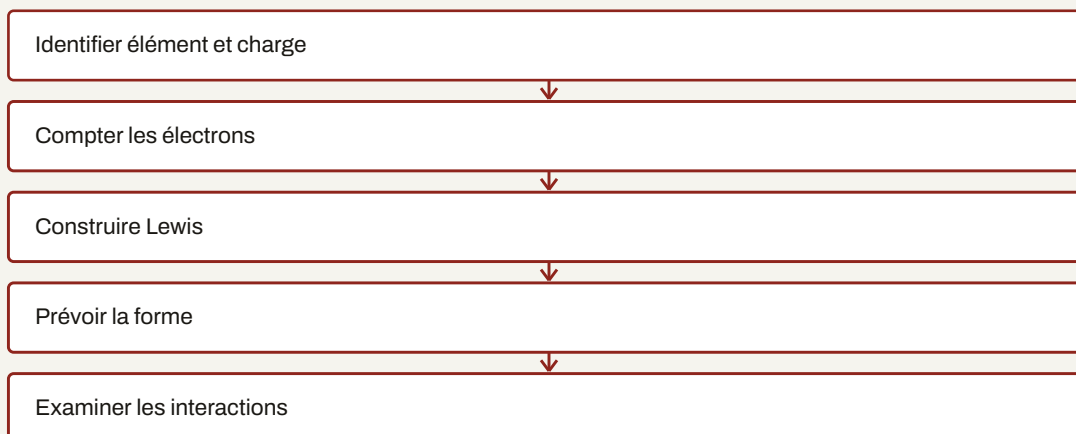


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Cette progression organise le raisonnement, sans prétendre calculer une solubilité quantitative à partir d'un seul dessin.

Développement : orbitales, hybridation et propriété mesurable

Une liaison sigma et une liaison pi ne jouent pas le même rôle

Une liaison sigma résulte d'un recouvrement dont la densité se trouve autour de l'axe internucléaire. Une liaison pi résulte d'un recouvrement latéral, avec une distribution différente autour de cet axe. Une double liaison comporte une sigma et une pi ; une triple comporte une sigma et deux pi dans le modèle usuel.

L'existence d'une liaison pi impose un bon alignement des orbitales concernées. Tourner un carbone d'un alcène par rapport à l'autre détruit progressivement ce recouvrement, ce qui explique la barrière de rotation. La représentation par un trait double encode donc une contrainte spatiale, pas seulement « deux fois une liaison simple ».

L'hybridation sp^3 , sp^2 ou sp est un langage de modèle pour rationaliser orientations et liaisons. Un carbone tétraédrique saturé est souvent décrit sp^3 ; un carbone trigonal engagé dans une double liaison, sp^2 ; un carbone linéaire d'une triple liaison, sp . On ne mesure pas directement une étiquette d'hybridation comme on mesure une longueur de liaison.

Exemple du dioxygène

Le modèle de Lewis de O_2 montre une double liaison mais n'explique pas à lui seul son paramagnétisme. Une description en orbitales moléculaires permet de répartir des électrons dans des orbitales liantes et antiliantes, avec des électrons non appariés dans l'état fondamental.

Cet exemple donne une règle méthodologique : si un modèle explique correctement le comptage mais échoue sur une propriété magnétique, on élargit le modèle au lieu de forcer le résultat. Les différents modèles ne sont pas des dessins concurrents à choisir arbitrairement ; leur utilité dépend de la question.

L'ordre de liaison dans un modèle d'orbitales moléculaires se calcule par la moitié de la différence entre électrons liants et antiliants. Ajouter un électron à une orbitale antiliante peut diminuer l'ordre de liaison et modifier longueur ou énergie de dissociation. Cela ne se déduit pas simplement de la charge globale.

Charges formelles et nombres d'oxydation

Dans une liaison covalente, la charge formelle partage les électrons également entre les atomes. Le nombre d'oxydation les attribue au partenaire le plus électronégatif. Dans une molécule comme H_2O , l'oxygène a une charge formelle nulle dans Lewis mais un nombre d'oxydation $-II$.

La charge partielle décrit une répartition réelle ou modélisée de densité électronique et dépend de la méthode de calcul ou de mesure. Ces trois grandeurs ne sont donc pas trois noms du même objet. Un tableau de mécanisme utilise surtout charges formelles et doublets ; un bilan redox utilise nombres d'oxydation ; une interprétation d'interactions peut mobiliser des charges partielles.

Molécule polaire, liaison polaire et état physique

Comparer CO_2 et SO_2 illustre l'importance de la forme : une molécule coudée ne compense pas ses dipôles comme une molécule linéaire symétrique. Comparer éthanol et diméthyléther montre aussi le rôle du donneur de liaison hydrogène, au-delà de la seule présence d'oxygène.

L'éthanol peut donner et accepter des liaisons hydrogène ; le diméthyléther accepte mais ne possède pas de O-H donneur. Leur même formule brute ne garantit donc pas mêmes interactions, même température d'ébullition ou même comportement dans l'eau.

Une interaction forte entre molécules peut augmenter l'énergie nécessaire pour les séparer lors d'un changement d'état. Cela ne signifie pas que la liaison covalente interne soit rompue lors de l'ébullition. Distinguer interaction intermoléculaire et liaison intramoléculaire permet d'interpréter correctement une propriété macroscopique.

Cas d'intégration : pourquoi deux liaisons polaires ne suffisent pas

Comparer CO_2 et H_2O permet de relier structure électronique, géométrie et propriétés macroscopiques. Les liaisons C-O comme les liaisons O-H sont polaires. Pourtant, la molécule linéaire de CO_2 ne possède pas de moment dipolaire permanent, alors que l'eau en possède un. Expliquer cette différence sans confondre charge formelle, polarité de liaison et charge totale.

Résolution et discussion

Dans CO_2 , le carbone central est associé à deux domaines électroniques liants. Une liaison multiple constitue un domaine géométrique dans le modèle VSEPR. Les deux directions C-O sont opposées. Les contributions dipolaires de même intensité s'annulent vectoriellement. Cela n'efface pas la polarité locale des liaisons et n'implique pas l'absence de toute interaction entre molécules : dispersion et interactions avec d'autres partenaires subsistent.

Dans l'eau, deux domaines liants et deux doublets non liants entourent l'oxygène. La disposition des domaines est approximativement tétraédrique, mais la géométrie des noyaux est coudée. Les contributions O-H ne sont donc pas opposées ; leur somme est non nulle. Dire que l'eau est tétraédrique sans préciser ce qui est disposé aux sommets entretiendrait une ambiguïté.

Les deux molécules restent électriquement neutres. Un dipôle décrit une séparation de charges à l'intérieur d'un ensemble, pas une charge globale. Les charges partielles ne doivent pas être remplacées par les charges formelles d'une structure de Lewis : ces dernières proviennent d'une convention de partage des électrons.

Enfin, la géométrie renseigne sur une propriété moléculaire, mais la température d'ébullition dépend de l'ensemble des interactions et de l'organisation du liquide. Une explication solide passe donc de la liaison à la molécule puis au système, en explicitant chaque changement d'échelle.

Application : déduire une abondance isotopique

Un élément fictif X ne possède, dans un échantillon, que deux isotopes de masses 10,0 u et 11,0 u. La masse atomique moyenne mesurée est 10,2 u. Si f est la fraction du premier isotope, la moyenne vaut $10,0f + 11,0(1 - f)$. Résoudre $10,2 = 11,0 - f$ donne $f = 0,80$, donc 80 % de l'isotope léger et 20 % du lourd.

Il s'agit d'une pondération par le nombre d'atomes, pas directement par les masses pesées. Une moyenne doit être comprise entre les deux masses ; une valeur de 11,3 u invaliderait ce modèle à deux isotopes ou les données. Les masses isotopiques réelles ne sont pas exactement les nombres de masse : les valeurs rondes sont ici des données fictives pour isoler la méthode.

L'ionisation retire des électrons sans transformer un isotope en un autre. Elle ne change donc ni Z ni le nombre de neutrons ; il faudrait une transformation nucléaire pour cela.

Approfondissement v0.4 : construire et contrôler une configuration électronique

Nombres quantiques admissibles

Pour une couche n donnée, l prend les valeurs entières de 0 à $n - 1$. Pour un l donné, m_l va de $-l$ à $+l$; il existe donc $2l + 1$ orbitales dans la sous-couche. m_s vaut $+1/2$ ou $-1/2$. Une orbitale $2d$ n'existe pas : $n = 2$ n'autorise que $l = 0$ ou 1. Une orbitale $3d$ existe puisque $l = 2$ devient permis. Il faut distinguer « état permis » et « état occupé » : une orbitale autorisée peut être vide.

Chaque orbitale reçoit au plus deux électrons, donc une sous-couche de nombre l peut en recevoir $2(2l + 1)$. En sommant les capacités des sous-couches d'une même couche, on retrouve $2n^2$. Cette capacité maximale ne donne pas l'ordre de remplissage d'un atome polyélectronique, où les énergies de sous-couches de couches différentes se recouvrent.

Atome, anion et cation

L'oxygène neutre $Z = 8$ possède $1s^2 2s^2 2p^4$. Les trois orbitales p dégénérées se remplissent d'abord séparément, puis un appariement devient nécessaire. Il reste deux électrons célibataires dans cette description de l'atome isolé. O_2^- possède dix électrons : $1s^2 2s^2 2p^6$, tous appariés. Ne pas confondre cet ion oxyde avec la molécule O_2 dont les orbitales moléculaires sont différentes.

Pour le fer, partir de la configuration usuelle $[Ar] 3d^6 4s^2$. Former Fe^{2+} retire les deux électrons $4s$ et laisse $[Ar] 3d^6$; Fe^{3+} donne $[Ar] 3d^5$. Le nombre de protons reste 26. L'état de spin d'un ion métallique complexé dépend ensuite du champ des ligands : compter des cases dégénérées pour un ion libre ne suffit pas à conclure au magnétisme de tout complexe biologique.

Série isoélectronique et rayon

O_2^- , F^- , Ne , Na^+ et Mg^{2+} ont chacun dix électrons. Dans cette série, le nombre de protons augmente de 8 à 12 alors que le cortège compte toujours dix électrons. L'attraction nucléaire croissante explique la tendance à la diminution du rayon. On ne peut pas appliquer ce raisonnement inchangé à des ions qui changent aussi de couche électronique externe.

Le contrôle final comprend quatre questions : la somme des exposants donne-t-elle Z moins la charge algébrique ? Chaque sous-couche respecte-t-elle sa capacité ? Les valeurs de n et l sont-elles permises ? S'agit-il bien d'un atome ou ion isolé plutôt que d'une molécule ? Ces contrôles détectent des erreurs différentes.

Exercices progressifs

1. Déterminer protons, neutrons et électrons pour l'ion $^{24}Mg^{2+}$, $Z = 12$.
2. Combien d'électrons au maximum dans une sous-couche p ?
3. Pourquoi NH_4^+ ne dispose-t-il pas du doublet libre de NH_3 ?
4. Comparer la polarité globale de CO_2 et H_2O .
5. Un dessin déplace un proton d'un oxygène vers un autre. Est-ce une simple forme mésomère ?
6. Avec les mêmes deux isotopes fictifs, une masse moyenne de 10,7 u correspond-elle à 70 % d'isotope léger ?
7. Un ion X^{3+} de numéro atomique 13 est décrit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Corriger et expliquer la faute.

Corrections argumentées

1. Douze protons, douze neutrons et dix électrons. La charge concerne le cortège électronique.
2. Six : trois orbitales, chacune pouvant contenir deux électrons.
3. Le doublet de NH_3 participe à la formation de la quatrième liaison ; le décompte de NH_4^+ ne laisse pas de doublet non liant sur N.
4. CO_2 est apolaire dans sa géométrie linéaire symétrique ; H_2O présente un dipôle permanent, car la somme des dipôles n'est pas nulle.
5. Non. Déplacer un noyau change la structure décrite ; il peut s'agir d'un transfert de proton ou d'une tautométrie selon le cas.
6. Non : $10,7 = 10f + 11(1 - f)$ donne $f = 0,30$. L'isotope léger représente 30 %, le lourd 70 %. Plus la moyenne approche 11, plus la fraction du lourd augmente.
7. Cette écriture contient treize électrons, donc décrit l'atome neutre. X^{3+} en contient $13 - 3 = 10$: $1s^2 2s^2 2p^6$. On retire d'abord les électrons de la couche externe $n = 3$; le noyau et Z ne changent pas.

Référence et périmètre

OpenStax, *Chemistry 2e, géométrie moléculaire et polarité*. Synthèse originale ; modèles introductifs de majeure PASS, sans affirmation d'exigibilité locale.

Références du complément v0.4, consultées le 2 octobre 2026 : [OpenStax, configurations électroniques](#). Exemples et calculs originaux.

Partie 3 · Thermodynamique et équilibres chimiques

Prérequis et objectifs

Savoir équilibrer une réaction et utiliser logarithmes et kelvins. Le cours apprend à distinguer chaleur, stabilité, vitesse et composition à l'équilibre. La question « cette réaction se produit-elle ? » doit être divisée : est-elle thermodynamiquement favorisée dans ce mélange, et à quelle vitesse peut-elle avancer ?

1. Système et échanges

Un système ouvert échange matière et énergie, un système fermé échange de l'énergie mais pas de matière, et un système isolé n'échange ni l'une ni l'autre. Une cellule est un système ouvert : expliquer son organisation en invoquant la thermodynamique d'un système isolé sans inclure son environnement serait une erreur.

Avec les échanges reçus comptés positivement, le premier principe s'écrit $\Delta U = Q + W$. Pour le seul travail de pression-volume contre une pression extérieure constante, $W = -p_{\text{ext}} \Delta V$. Une expansion correspond donc à un travail négatif reçu par le système.

U est une fonction d'état : son changement dépend des états initial et final. Chaleur et travail dépendent du chemin suivi. Deux procédés reliant les mêmes états peuvent échanger des chaleurs différentes si leurs travaux diffèrent.

2. Enthalpie, entropie et Gibbs

L'enthalpie $H = U + pV$ est utile à pression constante. Sous les hypothèses usuelles de travail limité à pression-volume, la chaleur à pression constante correspond à ΔH . Une transformation exothermique possède ΔH négatif ; cela n'établit pas à elle seule son sens spontané.

L'entropie relie l'état macroscopique au nombre de configurations microscopiques accessibles. La simple image du « désordre » devient trompeuse lorsque l'on compare solvatation, organisation du solvant et interactions. Une association de molécules peut diminuer l'entropie des solutés tout en libérant des molécules d'eau auparavant contraintes.

À température et pression constantes, $G = H - TS$ conduit au critère de Gibbs. Pour une réaction dans une composition donnée, $\Delta_r G < 0$ favorise le sens direct ; $\Delta_r G > 0$ favorise l'inverse. À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$. Ce critère ne contient aucune durée.

Bilan	Conséquence générale si ΔH et ΔS varient peu avec T
$\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$	Sens direct favorisé à toute T dans ce modèle standard
$\Delta H > 0$ et $\Delta S < 0$	Sens direct défavorisé
$\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$	Favorisé aux températures suffisamment basses
$\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$	Favorisé aux températures suffisamment élevées

Le tableau concerne les valeurs considérées et leurs hypothèses. Un changement de phase ou de capacité thermique peut modifier l'analyse.

3. Quotient réactionnel et équilibre

Pour $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$, le quotient est $Q = \frac{a_C^c a_D^d}{(a_A^a a_B^b)}$, où chaque a représente une activité sans dimension. Pour une solution suffisamment idéale, on approche une activité par concentration divisée par la concentration standard. L'activité d'un solide pur est unitaire dans son état de référence ; sa masse n'apparaît donc pas explicitement dans Q .

La relation fondamentale est $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$. À l'équilibre, $Q = K$ et $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$. Ainsi, $Q < K$ favorise le sens direct ; $Q > K$ favorise le sens inverse. K décrit l'équilibre à température donnée, Q décrit la composition actuelle.

Multiplier l'équation par deux élève K au carré et double $\Delta_r G^\circ$. Inverser l'équation remplace K par $1/K$ et change le signe de $\Delta_r G^\circ$. Il faut donc toujours lire l'équation associée à la constante.

4. Exemple quantitatif

Une réaction a $\Delta_r G^\circ = +5,0 \text{ kJ/mol}$ à 298 K. On obtient $K = \exp(-5000/(8,314 \times 298)) \approx 0,133$. Le signe positif standard n'empêche pas le sens direct : si $Q = 0,010$, $RT \ln Q \approx -11,4 \text{ kJ/mol}$, donc $\Delta_r G \approx -6,4 \text{ kJ/mol}$.

Cet exemple explique pourquoi une voie métabolique peut faire avancer une étape dont la variation standard est positive : une autre réaction consomme le produit, maintenant Q faible. Une enzyme accélère l'établissement de la situation, mais ne modifie ni K ni $\Delta_r G^\circ$ pour la même réaction.

5. Couplage et perturbations

Les variations de Gibbs s'additionnent lorsqu'on additionne des réactions. Un couplage utile exige toutefois un mécanisme physique commun : écrire côte à côte une réaction favorable et une défavorable ne garantit aucun transfert d'énergie. Une enzyme peut utiliser un intermédiaire phosphorylé ou un changement conformationnel pour relier les deux.

Ajouter un réactif modifie Q ; le système évolue jusqu'à retrouver K si température et autres conditions restent fixées. Changer la température peut changer K . Ajouter un catalyseur accélère les deux sens sans déplacer l'équilibre.

Une compression favorise qualitativement le côté comportant moins de moles gazeuses pour certains équilibres gazeux idéalisés. Ce raisonnement ne se transpose pas aveuglément à une solution liquide. La règle de Le Chatelier est une lecture qualitative du changement de Q ; l'écriture de Q reste le contrôle le plus sûr.

Décider du sens d'évolution

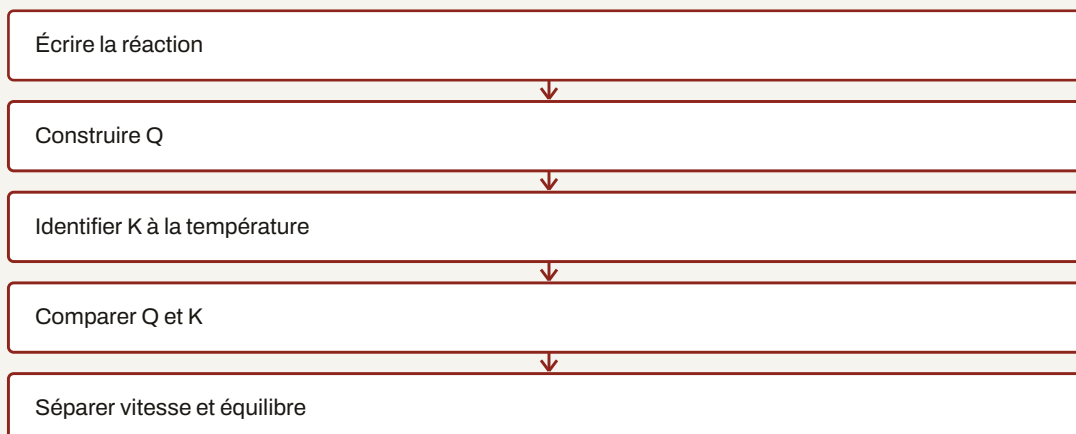


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Le schéma suppose les activités disponibles ou leurs approximations justifiées. Sans composition, le seul signe de $\Delta_r G^\circ$ ne suffit pas.

Développement : Hess, calorimétrie et tableau d'équilibre

Additionner des transformations

La loi de Hess découle du caractère de fonction d'état de l'enthalpie. Si une réaction $A \rightarrow C$ est la somme de $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$, son enthalpie est la somme des deux variations. Inverser une étape change son signe ; multiplier ses coefficients multiplie son enthalpie.

Supposons $A \rightarrow B$ avec $\Delta H = -40$ kJ/mol et $C \rightarrow B$ avec $\Delta H = -15$ kJ/mol. Pour $A \rightarrow C$, on conserve la première et inverse la seconde : $\Delta H = -40 + 15 = -25$ kJ/mol. Additionner -40 et -15 sans inverser le signe reviendrait à additionner des équations qui n'aboutissent pas au bilan demandé.

Les coefficients et unités « par mole de réaction écrite » sont essentiels. Une valeur donnée pour deux moles d'un produit ne devient pas automatiquement celle d'une mole. Le même contrôle s'applique aux variations de Gibbs et aux constantes d'équilibre, avec des règles différentes pour leur combinaison.

Mesurer une chaleur

Dans un modèle calorimétrique simple, un échantillon de masse m et capacité thermique massique c recevant une chaleur Q voit sa température varier selon $Q = mc\Delta T$. Cette formule suppose notamment absence de changement d'état et capacité thermique approximativement constante sur l'intervalle.

Si une réaction chauffe l'eau du calorimètre, la chaleur reçue par l'eau est positive et celle cédée par la réaction négative, en négligeant pertes et capacité propre de l'appareil. Le signe dépend du système choisi : réaction et bain ne sont pas le même système.

Pour 100 g d'eau, $c = 4,18$ J/g/K et une hausse de 2,0 K, l'eau reçoit environ 836 J. Si 0,010 mol de réaction en est responsable, la variation par mole est d'ordre $-83,6$ kJ/mol pour la réaction sous les hypothèses adéquates. Oublier la capacité du calorimètre sous-estimerait la chaleur totale réellement reçue.

Résoudre une composition d'équilibre

Pour $A \rightleftharpoons B$ avec $K = 4$, une concentration initiale de A égale à 0,10 mol/L et aucun B, on pose x la concentration transformée. À l'équilibre, $[A] = 0,10 - x$ et $[B] = x$. L'équation $x/(0,10 - x) = 4$ donne $x = 0,080$ mol/L.

Le mélange final contient donc 80 % de B et 20 % de A dans ce cas. $K = 4$ ne signifie ni « quatre moles de produit créées » ni « transformation totale ». La stœchiométrie et les quantités initiales donnent le lien entre K et proportions.

Si l'on démarre avec 0,10 mol/L de B seul, le système évolue dans l'autre sens, mais retrouve le même rapport B/A à même température dans ce modèle. L'équilibre n'a pas de mémoire du sens initial, dès lors que le même ensemble d'espèces et de contraintes est accessible.

Une constante peut être énorme et la réaction lente

Un mélange peut rester longtemps dans un état métastable si les barrières sont élevées. Le catalyseur réduit le temps nécessaire à l'évolution sans créer de nouveaux états thermodynamiques pour le même bilan. Il est donc possible d'observer peu de produit malgré un K très grand lors d'un dosage trop court.

Inversement, retirer continuellement le produit peut maintenir un flux dans un système ouvert. Ce n'est pas une violation de l'équilibre : la composition est entretenue par un processus extérieur. La thermodynamique d'une voie métabolique doit inclure ces échanges et les couplages, pas seulement une constante tabulée isolée.

Cas d'intégration : une réaction favorable peut ralentir

Une réaction $A \rightleftharpoons B$ possède une constante $K = 100$ à une température fixée. Un mélange idéal est préparé avec un rapport d'activités B/A égal à 10. Un second mélange possède un rapport égal à 1 000. Comparer le sens d'évolution initial dans les deux cas, puis expliquer ce qu'un catalyseur peut modifier.

Résolution et discussion

Pour la stœchiométrie annoncée, $Q = a_B/a_A$. La relation $\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$ donne directement le signe. Dans le premier mélange, $Q/K = 0,1$ et le logarithme est négatif : l'évolution nette favorable consomme A et forme B. Dans le second, $Q/K = 10$ et le signe est positif pour le sens écrit ; le sens inverse est favorisé. Une même réaction, à la même température, peut donc évoluer dans des sens opposés selon sa composition initiale.

À $Q = K$, l'affinité nette s'annule. Cela ne signifie pas l'arrêt de tous les événements moléculaires : les vitesses des deux sens se compensent. Le mot équilibre décrit une absence d'évolution macroscopique nette, tandis qu'un état stationnaire traversé par des flux peut être maintenu loin de l'équilibre.

Un catalyseur facilite un chemin réactionnel et accélère l'approche de l'équilibre. Il ne transforme pas $K = 100$ en une autre constante, car les états initial et final et leur différence thermodynamique ne changent pas. Si une expérience semble produire davantage de B en présence de catalyseur après dix minutes, le témoin peut simplement ne pas avoir atteint l'équilibre.

Pour distinguer vitesse et rendement d'équilibre, prolonger le suivi, partir aussi d'un mélange riche en B et vérifier une convergence vers la même composition constituent des observations pertinentes. Une

mesure unique à temps fixé ne sépare pas ces interprétations.

Application : comprimer ou ajouter un gaz inerte

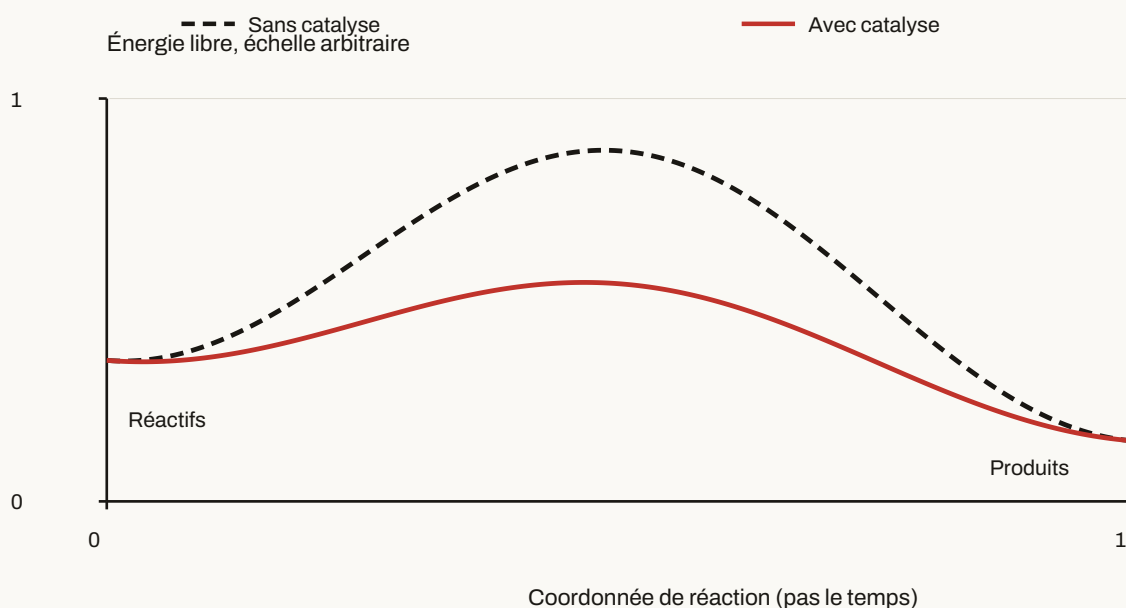
Considérons $A(g) \rightleftharpoons 2 B(g)$, mélange idéal initialement à l'équilibre. Son quotient est $Q = (p_B/p^\circ)^2 / (p_A/p^\circ)$. Une compression isotherme divisant le volume par deux double immédiatement chaque pression partielle : Q devient $2K$. Le sens inverse est alors favorisé ; il réduit le nombre de molécules gazeuses.

Ajouter un gaz inerte à température et volume constants augmente la pression totale mais laisse $p_A = n_A RT/V$ et p_B inchangées. Q reste K : aucun déplacement n'est prédit par ce modèle. À pression totale constante, l'ajout d'inerte augmente au contraire le volume et dilue les gaz réactifs : le résultat peut changer.

Le mot « pression » seul est donc insuffisant. Pour décider, écrire ce qui est maintenu constant et recalculer les pressions partielles avant toute évolution chimique. On sépare ainsi perturbation immédiate et rééquilibrage ultérieur.

Lecture visuelle : Catalyse : même bilan, barrière plus basse

Catalyse : même bilan, barrière plus basse



Les deux chemins partagent les mêmes états initial et final. Le catalyseur abaisse une barrière d'activation sans changer le bilan thermodynamique. La coordonnée de réaction n'est pas une horloge ; hauteur et largeur des courbes sont illustratives.

Question de lecture. Peut-on lire la durée de réaction sur la largeur de la bosse ?

Correction. Non. Ni cet axe ni la largeur ne donnent un temps. Une énergie d'activation et un modèle cinétique seraient nécessaires pour relier le profil à une vitesse.

Approfondissement v0.4 : température, constante et changement de régime

Chauffer change K, comprimer change d'abord Q

Une perturbation mécanique isotherme modifie les activités et donc Q, sans changer K à température fixée dans le modèle. Une variation de température modifie au contraire la constante thermodynamique. L'équation intégrée de Van't Hoff, si $\Delta_r H^\circ$ reste approximativement constant, est $\ln(K_2/K_1) = -\Delta_r H^\circ / R \times (1/T_2 - 1/T_1)$. Cette formule ne remplace pas Arrhenius : K décrit l'équilibre, k la vitesse.

Pour une réaction endothermique fictive $\Delta_r H^\circ = +40,0 \text{ kJ/mol}$, entre 298 et 308 K, le terme $(1/308 - 1/298)$ est négatif. Le logarithme est donc positif : K augmente. Numériquement $\ln(K_2/K_1) \approx 0,524$, d'où $K_2/K_1 \approx 1,69$. Une réaction exothermique de même valeur absolue aurait un rapport inverse, voisin de 0,592. Dans les deux cas, les deux vitesses peuvent pourtant augmenter quand on chauffe.

Température de changement de signe standard

Si $\Delta_r H^\circ = 30,0 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_r S^\circ = 100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sont supposés constants, $\Delta_r G^\circ = 30\,000 - 100T$. Le changement de signe intervient à 300 K, où K = 1. À 290 K, $\Delta_r G^\circ = +1\,000 \text{ J/mol}$, mais cela ne signifie pas que toute préparation évolue dans le sens inverse. Il faut encore calculer $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$.

Avec $Q = 0,10$ à 290 K, le terme $RT \ln Q$ vaut environ $-5,55 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G \approx -4,55 \text{ kJ/mol}$. L'évolution directe est donc favorisée malgré le signe standard positif. « Température seuil » sans mention du quotient et de l'état standard est une conclusion trop forte.

Le solide peut disparaître

L'activité d'un solide pur est prise égale à un tant que cette phase existe. Dans un équilibre de dissolution, ajouter du solide n'augmente pas sa contribution à Q ; cela accroît la réserve disponible. En revanche, si tout le solide se dissout, on ne peut plus imposer automatiquement $Q = K_s$. Une solution sous-saturée sans solide est un état possible.

Cette distinction relie une condition d'équilibre à un inventaire matériel. Une constante ne produit pas de matière absente. Avant de résoudre une équation supposant deux phases présentes, vérifier que la quantité initiale suffit à atteindre la saturation et laisse effectivement une phase solide à la fin.

Exercices progressifs

1. Une réaction exothermique est-elle nécessairement rapide ?
2. Si $K = 100$ et $Q = 0,5$, quel sens est favorisé ?
3. Quelle constante correspond à la réaction inverse lorsque $K = 20$?
4. Deux étapes ont $\Delta G = +12$ et -25 kJ/mol . Calculer leur somme et préciser la condition du couplage.
5. Calculer $\Delta_r G^\circ$ à 298 K pour $K = 10$, puis interpréter sans annoncer une transformation totale.
6. Pour $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2 C(g)$, que devient Q juste après une compression isotherme divisant V par deux ?

7. Une réaction exothermique a $K_1 = 10$ à 298 K et $K_2/K_1 = 0,592$ à 308 K. Calculer K_2 puis prévoir le sens initial si Q vaut encore 10 juste après le chauffage.

Corrections argumentées

1. Non. ΔH concerne les échanges énergétiques ; la vitesse dépend notamment de la barrière d'activation.
2. Le sens direct, car $Q < K$. Il augmente le rapport activités des produits/activités des réactifs.
3. $1/20 = 0,05$. Inverser le sens inverse le quotient.
4. -13 kJ/mol. Le bilan devient favorable, mais un mécanisme doit lier les étapes ; la simple coexistence des réactions ne suffit pas.
5. $-8,314 \times 298 \times \ln 10 \approx -5,71$ kJ/mol. L'équilibre favorise les produits selon la stœchiométrie, tout en conservant des réactifs à concentration finie dans de nombreuses situations.
6. Le numérateur est multiplié par 2^2 et le dénominateur par 2×2 : Q est inchangé. Si le mélange était à l'équilibre, la compression ne le déplace pas dans le modèle des gaz parfaits.
7. $K_2 = 5,92$. Si le quotient au nouvel état vaut 10, $Q > K_2$: le sens inverse est favorisé. Cela ne permet pas de calculer sa vitesse. La valeur immédiate de Q doit en général être recalculée si les activités changent avec la température.

Référence et périmètre

OpenStax, Chemistry 2e, énergie libre et équilibre. Les états standards biochimiques transformés, souvent notés avec un prime, exigent des conventions supplémentaires ; aucune assimilation implicite n'est faite ici.

Référence ciblée de cette application : Source de référence. Calculs et exemples pédagogiques originaux.

Références du complément v0.4, consultées le 2 octobre 2026 : OpenStax, énergie libre; OpenStax, perturbations des équilibres. Exemples et calculs originaux.

Partie 4 · Cinétique chimique et méthodes expérimentales

Prérequis et objectifs

Savoir lire un graphique et manipuler exponentielles et logarithmes. Le cours distingue vitesse instantanée, ordre expérimental, mécanisme et équilibre. Il montre comment choisir une transformation graphique et reconnaître ce qu'un résultat cinétique permet réellement de conclure.

1. Définir la vitesse

Pour $aA \rightarrow bB$ à volume constant, la vitesse de réaction peut s'écrire $v = -(1/a)d[A]/dt = (1/b)d[B]/dt$. Les coefficients servent à obtenir la même vitesse quelle que soit l'espèce suivie. La vitesse de disparition brute de A n'est pas nécessairement égale à la vitesse de formation brute de B.

Un suivi peut mesurer absorbance, conductivité, pression ou concentration. La grandeur mesurée doit être reliée aux concentrations par un modèle de calibration. Si plusieurs espèces absorbent à la même longueur d'onde, on ne peut pas attribuer toute variation optique à une seule d'entre elles sans justification.

La vitesse initiale est mesurée assez tôt pour limiter accumulation des produits, réaction inverse et déplétion du substrat. « Initiale » ne signifie pas nécessairement la première mesure instrumentale, qui peut subir un temps mort de mélange.

2. Lois de vitesse et ordres

Une loi empirique $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ possède un ordre partiel α pour A et β pour B ; l'ordre global est leur somme. Ces ordres se déterminent expérimentalement. Ils ne sont généralement pas égaux aux coefficients de l'équation globale.

Pour une étape élémentaire, la molecularité décrit le nombre d'entités impliquées dans cette étape. Pour un mécanisme comprenant plusieurs étapes, la loi observée peut être plus complexe et changer selon les conditions.

L'unité de k dépend de l'ordre global. Avec v en mol/L/s, k est en s^{-1} pour un ordre un et en L/mol/s pour un ordre deux. Une unité incohérente peut révéler une loi mal recopiée.

Si [B] reste pratiquement constante grâce à un grand excès, $v = k[A][B]$ devient $v = k_{\text{obs}}[A]$, avec $k_{\text{obs}} = k[B]$. C'est un pseudo-premier ordre : la réaction fondamentale ne perd pas magiquement sa dépendance envers B.

3. Lois intégrées

Pour une disparition d'ordre zéro, $[A] = [A]_0 - kt$ tant que le régime existe. Pour l'ordre un, $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$, donc $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$. Pour une loi $-d[A]/dt = k[A]^2$, $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$.

Ordre	Graphique linéaire	Demi-vie
0	[A] en fonction de t	$[A]_0/(2k)$

Ordre	Graphique linéaire	Demi-vie
1	$\ln[A]$ en fonction de t	$\ln 2/k$
2, loi simple indiquée	$1/[A]$ en fonction de t	$1/(k[A]_0)$

La convention de vitesse doit être cohérente avec le k utilisé. Pour $2 A \rightarrow$ produits, un facteur deux apparaît si l'on définit $v = -(1/2)d[A]/dt$ puis $v = k[A]^2$. Il faut annoncer explicitement l'équation différentielle avant d'appliquer une loi intégrée.

4. Exemple d'identification

Une concentration passe de 80 à 40 puis à 20 mmol/L à intervalles égaux de 10 minutes. Ce comportement est compatible avec un ordre un : la même fraction disparaît dans chaque intervalle. On estime $k = \ln 2/10 \approx 0,0693 \text{ min}^{-1}$.

Après 30 minutes, le modèle prédit 10 mmol/L. Après une demi-vie supplémentaire, il prédit 5 mmol/L. Une extrapolation jusqu'à une concentration indétectable ne prouve pas une disparition mathématiquement totale : l'exponentielle reste positive à tout temps fini.

Des pertes absolues constantes, par exemple 80, 60 et 40 mmol/L, évoqueraient plutôt un ordre zéro dans cette plage. Quelques points compatibles ne suffisent pas à exclure un mécanisme plus complexe ; on examine résidus, plage de concentrations et incertitudes.

5. Température et catalyse

La relation d'Arrhenius $k = A \exp(-E_a/RT)$ décrit souvent la dépendance thermique sur une plage limitée. Une représentation $\ln k$ en fonction de $1/T$ a pour pente $-E_a/R$. T doit être en kelvins. Comparer seulement des écarts en degrés Celsius dans l'exponentielle est incorrect.

Une énergie d'activation n'est pas la variation de Gibbs de la réaction. Une réaction très favorable peut présenter une barrière élevée. Un catalyseur propose un chemin réactionnel de barrière plus basse ; il accélère l'approche de l'équilibre dans les deux sens et ne modifie pas K .

Pour une enzyme, augmenter la température peut d'abord accélérer la catalyse puis réduire l'activité par perte de structure. Appliquer indéfiniment une droite d'Arrhenius à une protéine qui se dénature serait hors modèle.

6. Interpréter avec des témoins

Un blanc contrôle une variation de signal sans la réaction étudiée. Un témoin sans catalyseur teste le fond non catalysé. Plusieurs concentrations initiales permettent de séparer des modèles que l'on ne distingue pas avec une seule courbe.



D'une mesure à une loi

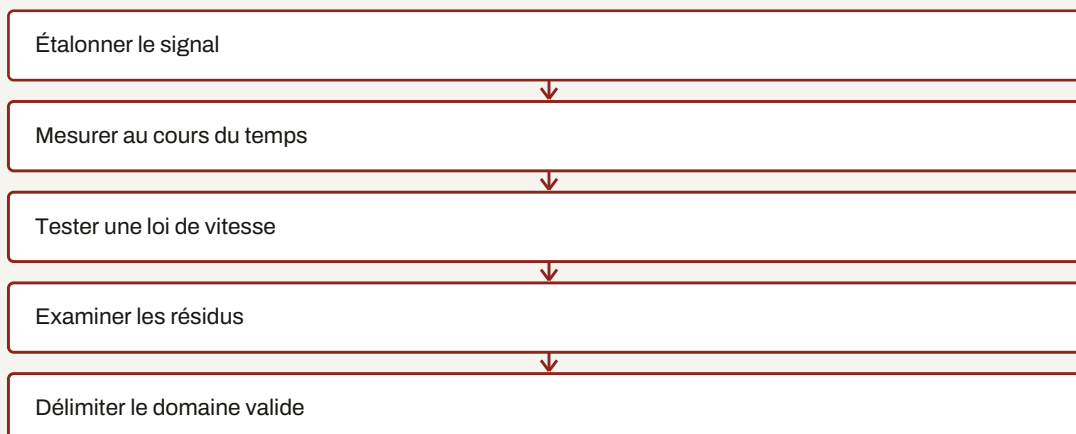


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Une droite transforme les données, mais ne remplace pas le contrôle des erreurs. Les transformations réciproques peuvent amplifier les erreurs aux faibles concentrations.

Développement : identifier un ordre et tester un mécanisme

Méthode des vitesses initiales

On étudie $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$. Dans trois essais à même température, on mesure : essai 1, $[A] = 0,10$ et $[B] = 0,10$ mol/L, $v = 2$ unités ; essai 2, $[A] = 0,20$ et $[B] = 0,10$, $v = 8$; essai 3, $[A] = 0,10$ et $[B] = 0,20$, $v = 4$.

Comparer essais 1 et 2 isole A : doubler A quadruple v , donc $\alpha = 2$. Comparer 1 et 3 isole B : doubler B double v , donc $\beta = 1$. L'ordre global vaut trois. Les coefficients de l'équation chimique globale ne sont pas intervenus dans cette détermination.

On calcule ensuite k avec un seul essai et vérifie que les autres donnent une valeur compatible. Si la vitesse est en mol/L/s, k possède ici l'unité $L^2/mol^2/s$. Une dépendance au pH ou à un catalyseur non contrôlé peut fausser les comparaisons.

Deux températures et Arrhenius

La relation $\ln(k_2/k_1) = -E_a/R \times (1/T_2 - 1/T_1)$ permet d'estimer E_a . Si la constante double entre 298 et 308 K, $\ln 2 \approx 0,693$ et $1/298 - 1/308 \approx 1,0895 \times 10^{-4} K^{-1}$.

On obtient $E_a \approx 8,314 \times 0,693 / (1,0895 \times 10^{-4}) \approx 52,9$ kJ/mol. Le calcul utilise des températures absolues et suppose que le même mécanisme et le même régime dominant aux deux températures.

Dire « la vitesse double tous les dix degrés » est donc une approximation locale, pas une loi universelle. Le facteur dépend d' E_a et de la température de départ. Une réaction présentant plusieurs voies peut également changer de sensibilité thermique.

Étape lente et prééquilibre

Considérons $A + B \rightleftharpoons I$, puis $I \rightarrow P$. Si la première étape atteint rapidement un prééquilibre et que la seconde est lente, $[I]$ peut être proportionnelle à $[A][B]$, donnant une vitesse globale proportionnelle à leur produit.

Mais une autre combinaison d'étapes peut produire la même loi. La cinétique élimine certains mécanismes et en rend d'autres compatibles ; elle n'identifie pas toujours une séquence unique. Des données isotopiques, des intermédiaires observés ou une stéréochimie peuvent apporter des contraintes supplémentaires.

L'expression « étape limitante » doit rester liée à un régime. Si la concentration d'un partenaire change fortement ou si une autre étape devient lente, le contrôle de vitesse se déplace. Une description mécanistique valable à faible concentration peut échouer à saturation.

Distinguer temps de réaction et temps de mesure

Un instrument peut avoir un temps mort pendant lequel les premières transformations échappent à l'observation. Une réaction très rapide peut alors sembler commencer avec un produit déjà présent. Le zéro de l'axe temporel doit correspondre au protocole réel.

Un prélèvement peut continuer à réagir après son retrait si l'on n'arrête pas la transformation. La mesure renseigne alors sur un temps effectif supérieur au temps annoncé. Un protocole de trempe ou une lecture continue répond à ce problème selon le système.

La comparaison de deux expériences exige aussi même température et même mélange initial. Un changement d'agitation peut modifier une vitesse apparente limitée par le transport de matière sans changer la constante chimique intrinsèque.

Contrôle graphique

Tracer les résidus entre valeurs mesurées et modèle permet de détecter une courbure cachée par une droite apparemment correcte. Un coefficient de corrélation élevé n'est pas une preuve absolue : plusieurs modèles peuvent sembler linéaires sur une petite plage de données.

Cas d'intégration : identifier un ordre par les demi-vies

Une espèce passe de 80 à 40 mmol/L en dix minutes, de 40 à 20 mmol/L pendant les dix minutes suivantes, puis de 20 à 10 mmol/L en dix minutes encore. Proposer un modèle cinétique et calculer sa constante. Que faudrait-il observer pour soutenir un ordre zéro ?

Résolution et discussion

La répétition d'une même demi-vie est compatible avec un ordre un : $C(t) = C_0 \exp(-kt)$. Avec $t_{1/2} = 10$ min, $k = \ln 2/10 = 0,0693 \text{ min}^{-1}$. Après trente minutes, $C = 80 \exp(-0,0693 \times 30)$, soit environ 10 mmol/L. Le contrôle reproduit la troisième observation sans modifier la constante.

Un ordre zéro correspondrait à une diminution linéaire, $C = C_0 - kt$, tant que ce régime reste valide. Si la baisse était de 40 mmol/L toutes les dix minutes, la deuxième période conduirait à épuisement dans cette extrapolation. La demi-vie dépendrait de la concentration initiale. Les unités de k seraient alors une concentration par temps, et non seulement l'inverse d'un temps.

Trois points cohérents ne démontrent cependant pas un mécanisme moléculaire unique. Une réaction complexe peut présenter un ordre apparent simple lorsque d'autres partenaires sont maintenus constants. Un suivi à plusieurs concentrations initiales, des mesures suffisamment précoces et une estimation des incertitudes permettent de tester plus sévèrement le modèle.

La transformation logarithmique produit une droite pour l'ordre un, mais modifie aussi la distribution des erreurs. Une faible concentration proche du bruit peut devenir très influente sur un graphique

logarithmique. Le choix d'un ajustement doit donc considérer la mesure réelle. Reconnaître une droite constitue un indice utile ; examiner les résidus et le domaine expérimental reste nécessaire.

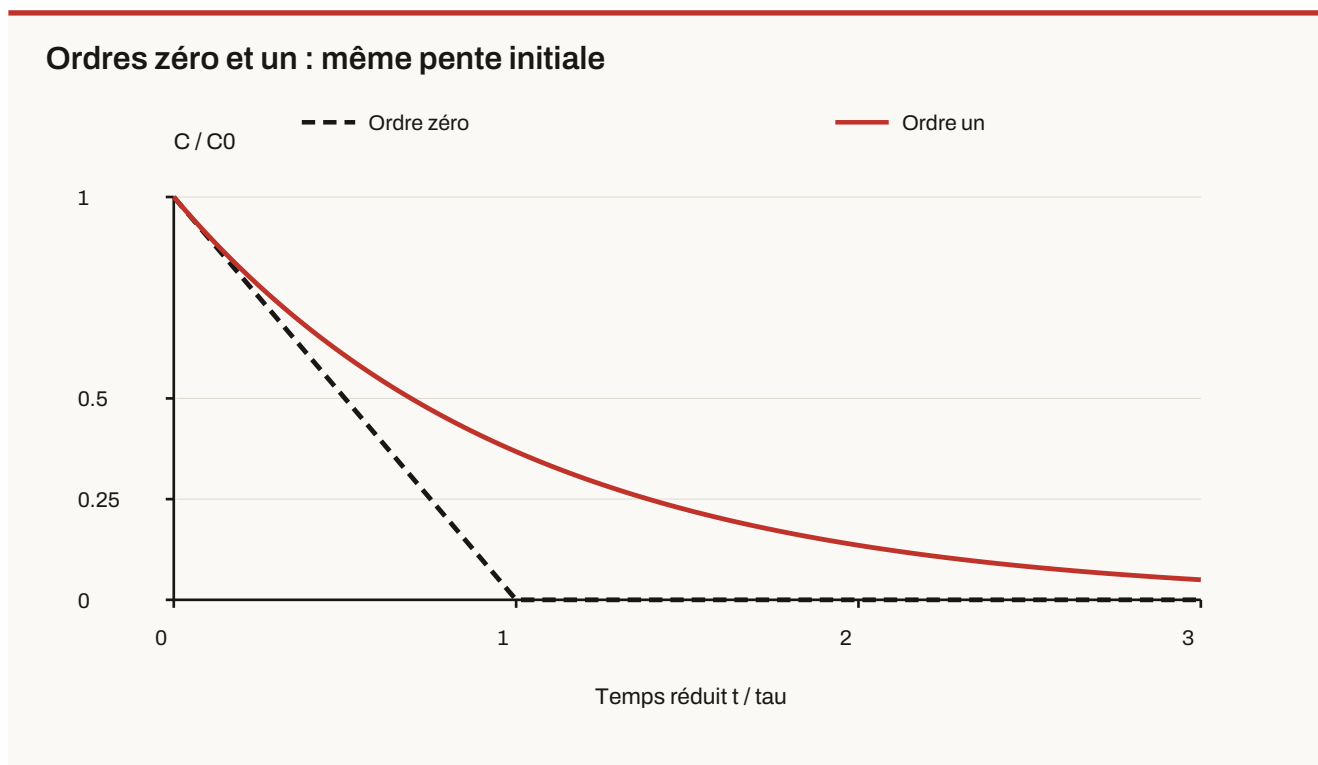
Application : reconnaître un pseudo-premier ordre

Une réaction possède $v = k[A][B]$. Si B reste en grand excès, sa concentration varie peu au cours d'un suivi : $v \approx k_{obs}[A]$, avec $k_{obs} = k[B]_0$. Une décroissance exponentielle de A n'établit donc pas que la réaction soit d'ordre global un.

Deux essais donnent $k_{obs} = 0,020 \text{ s}^{-1}$ pour $[B]_0 = 0,10 \text{ mol/L}$, puis $0,040 \text{ s}^{-1}$ pour $[B]_0 = 0,20 \text{ mol/L}$. Les deux rapports $k_{obs}/[B]_0$ donnent $k = 0,20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. L'unité change parce que le facteur concentration, absorbé dans k_{obs} , redevient explicite.

Si $A_0 = 1,0 \text{ mmol/L}$ et $B_0 = 100 \text{ mmol/L}$ pour une réaction 1:1, consommer tout A retire au plus 1 % de B : l'approximation est contrôlable. Avec $A_0 = 80 \text{ mmol/L}$, cette justification disparaît. Un excès se juge quantitativement, pas par le seul adjectif « grand ».

Lecture visuelle : Ordres zéro et un : même pente initiale



Les deux modèles ont $C(0)/C_0 = 1$ et la même pente initiale. L'ordre zéro suit $1 - t/\tau$ jusqu'à épuisement ; l'ordre un suit $\exp(-t/\tau)$. Le tracé nul après épuisement matérialise la fin du domaine de la consommation d'ordre zéro.

Question de lecture. Pourquoi deux mesures très proches de $t = 0$ discriminent-elles mal ces lois ?

Correction. Leur pente initiale est identique. La courbure et plusieurs temps espacés, avec l'incertitude, apportent l'information discriminante ; l'ajustement seul ne prouve pas un mécanisme.

Approfondissement v0.4 : réactions réversibles et intermédiaire transitoire

Une exponentielle peut tendre vers un plateau non nul

Pour $A \rightleftharpoons B$ avec constantes de premier ordre k_1 et k_{-1} , la vitesse nette de formation de B est $k_1[A] - k_{-1}[B]$. À volume constant, $C = [A] + [B]$ est conservée. En remplaçant $[A]$ par $C - [B]$, on obtient $d[B]/dt = k_1C - (k_1 + k_{-1})[B]$. L'équilibre vérifie $[B]_{eq} = k_1C/(k_1 + k_{-1})$.

La solution est $[B](t) = [B]_{eq} + ([B]_0 - [B]_{eq})\exp[-(k_1 + k_{-1})t]$. La constante du retour vers l'équilibre est une somme, alors que le rapport $[B]_{eq}/[A]_{eq}$ vaut k_1/k_{-1} . Mesurer seulement le temps caractéristique ne détermine donc pas les deux constantes : une information d'équilibre est nécessaire.

Exemple : $k_1 = 0,30 \text{ min}^{-1}$, $k_{-1} = 0,10 \text{ min}^{-1}$ et $C = 1,00 \text{ mmol/L}$. Le plateau de B vaut $0,75 \text{ mmol/L}$. En partant de A seul, après $\ln(2)/0,40 \approx 1,73 \text{ min}$, B vaut $0,375 \text{ mmol/L}$: la moitié de son plateau, pas la moitié du stock total. À l'équilibre, les deux vitesses brutes valent chacune $0,075 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, alors que leur différence est nulle.

Une espèce formée puis consommée

Pour $A \rightarrow I \rightarrow P$ avec deux constantes k_1 et k_2 de premier ordre, $d[I]/dt = k_1[A] - k_2[I]$. Au début avec $I_0 = 0$, I augmente ; plus tard A s'épuise et I diminue. Le maximum d'I se situe quand sa formation et sa consommation instantanées sont égales. Il ne correspond pas à l'arrêt des réactions.

Dans le cas simple $k_1 = k_2 = k$, $[A] = A_0 \exp(-kt)$ et $[I] = A_0 kt \exp(-kt)$. La dérivée de $kt \exp(-kt)$ change de signe à $kt = 1$. Le maximum vaut donc A_0/e , environ 36,8 % du stock initial. À cet instant, A et I sont égaux, tandis que P vaut $A_0(1 - 2/e)$.

Lire un signal composite

Si A, I et P absorbent, une absorbance qui augmente puis diminue peut refléter I, mais aussi une combinaison de leurs coefficients d'extinction. La forme de la courbe seule n'identifie pas l'intermédiaire. On associe au bilan cinétique un modèle de mesure : $\text{signal} = \epsilon_A l[A] + \epsilon_I l[I] + \epsilon_P l[P]$. Une séparation chimique ou plusieurs longueurs d'onde peuvent lever une ambiguïté que davantage de points à la même longueur d'onde ne résout pas.

Exercices progressifs

1. Pour $A \rightarrow 2 B$, $[B]$ augmente de 4 mmol/L/s . Quelle est v ?
2. Doubler $[A]$ multiplie la vitesse par quatre, toutes choses égales. Quel ordre partiel cela suggère-t-il ?
3. Une réaction d'ordre un possède $k = 0,020 \text{ s}^{-1}$. Calculer sa demi-vie.
4. Quel pourcentage reste après trois demi-vies d'ordre un ?
5. Pourquoi une accélération en présence d'enzyme ne prouve-t-elle pas un déplacement d'équilibre ?
6. À $k = 0,20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et $[B]_0 = 0,50 \text{ mol/L}$ maintenue constante, calculer la demi-vie apparente de A.
7. Dans le modèle réversible précédent, un catalyseur multiplie k_1 et k_{-1} par 5. Que deviennent le plateau de B et le temps pour parcourir la moitié de l'écart initial au plateau ?

Corrections argumentées

1. $v = (1/2)d[B]/dt = 2 \text{ mmol/L/s}$. La normalisation tient compte du coefficient de B.
2. Un ordre deux dans cette plage, car $2^\alpha = 4$ implique $\alpha = 2$.
3. $t_{1/2} = 0,693/0,020 = 34,7 \text{ s}$.
4. $(1/2)^3 = 1/8$, soit 12,5 %. La disparition cumulée vaut 87,5 %.
5. Une enzyme modifie les barrières et les vitesses ; le bilan thermodynamique entre mêmes réactifs et produits reste identique.
6. $k_{\text{obs}} = 0,20 \times 0,50 = 0,10 \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = \ln(2)/0,10 = 6,93 \text{ s}$. Cette demi-vie dépend de la concentration de B choisie entre les essais, même si elle reste constante au cours d'un essai.
7. Le rapport k_1/k_{-1} reste 3 : le plateau reste 0,75 mmol/L. La somme passe de 0,40 à 2,00 min⁻¹ ; le temps de demi-relaxation passe de 1,73 à $\ln(2)/2 \approx 0,347 \text{ min}$. L'équilibre est inchangé, son approche accélérée.

Référence et périmètre

OpenStax, *Chemistry 2e, lois de vitesse*. Les modèles présentés concernent des régimes expérimentaux définis, non une identification universelle des mécanismes.

Références du complément v0.4, consultées le 2 octobre 2026 : *OpenStax, théorie des collisions*. Exemples et calculs originaux.