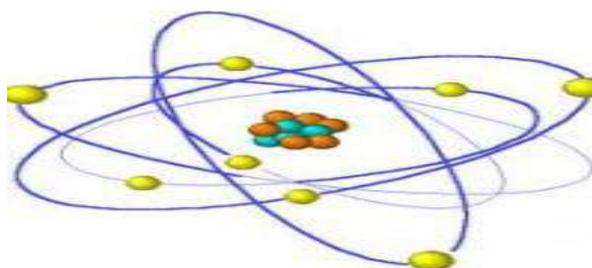


**UNIVERSITE ABDE RAHMANE MIRA
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT DES TRONCS COMMUNS**



**جامعة بجاية
Tasdawit n' Bgayet
Université de Béjaïa**

COURS DE CHIMIE Avec EXERCICES



1ère année universitaire

- ❖ *CHIMIE GÉNÉRALE***
- ❖ *CHIMIE ORGANIQUE***
- ❖ *EQUILIBRES CHIMIQUES EN SOLUTIONS***

Dr. Kahina KOUACHI

INTRODUCTION

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants des premiers cycles universitaires dont la chimie sera un des éléments de leur formation scientifique. C'est donc un manuel d'apprentissage de la chimie générale et doit permettre l'acquisition des définitions, notions élémentaires et lois générales relatives à la structure de la matière et à la réaction chimique. Il regroupe trois grands chapitres :

- Le chapitre 1 présente la chimie générale, subdivisé en sous-chapitres introduisant les notions fondamentales, noyau et radioactivité, la configuration électronique, la classification périodique et les liaisons chimiques.
- Le chapitre 2 traite la chimie organique ou il est question de la manière dont un composé hydrocarboné est nommé, suivie de la stéréochimie qui servira de support pour pouvoir aborder l'étude des mécanismes réactionnels : réactions d'additions, d'éliminations et de substitutions.
- Le chapitre 3 contient la notion des équilibres chimiques en solutions aqueuses qui seront illustrés par les réactions acides-bases, équilibres de solubilité et d'oxydo-réductions.

Une évaluation pourra être faite par le lecteur en répondant à la fin de chaque sous-chapitre aux questions des exercices d'auto-évaluation.

Il faut rappeler que cet ouvrage doit être considéré par tous – étudiants et enseignants – comme une base, une sorte de tronc commun sur lequel viendront se greffer les applications particulières que l'enseignant aimera y ajouter dans le cadre de son cours.

AVANT – PROPOS

Plus que toute autre science, la chimie tient une place considérable dans notre vie de tous les jours. Toutes les réactions qui participent au maintien de la vie mettent en jeu des composés chimiques. Elle fait partie de notre culture technologique.

La chimie, science essentiellement expérimentale, repose sur des notions extrêmement précises et à la fois très simples. C'est en s'accrochant aux concepts de base et en s'efforçant de raisonner en toute logique que l'on se rendra progressivement compte que la chimie n'est qu'une question de bon sens. C'est même un jeu passionnant : ne peut-on pas dire que l'équilibre des réactions d'oxydo-réduction représente un véritable jeu de mots croisés pour les chimistes. On admettra que la chimie ne s'apprend pas en un jour !! il faut laisser au cerveau, véritable ordinateur personnel, le temps d'établir ses connexions et d'acquérir un mode de pensée chimique.

L'inconnu étant source d'angoisse, nous allons essayer de définir les grands domaines de la chimie pour mieux la connaître, l'appréhender et donc ne pas la subir. Comme Monsieur Jourdain, qui faisait de la prose sans le savoir, nous sommes tous des chimistes qui s'ignorent. Aussi, en essayant de faire une typologie de la chimie, nous allons en isoler les grands domaines pour les mettre en perspective des grands enjeux de notre quotidien.

Chers lecteurs, soyez patients, soyez réfléchi et faites porter vos efforts sur la compréhension plutôt que sur la mémorisation. Lancez-vous à l'eau !! Vous vous apercevrez bien vite que vous êtes d'excellents nageurs.

Au travail et bon courage ☺ .

TABLE DES MATIÈRES

CHIMIE GÉNÉRALE

Notions fondamentales

1- Structure de l'atome	1
2- Isotope	2
3- Ion	3
4- Molécule	3
5- Masse atomique et masse molaire.....	3
5-1 Masse atomique (m).....	3
5-2 Masse molaire (M)	4
6- Etat de la matière	5
7- Mélange et corps purs	5
8- Solution	6
9- Expression de la concentration d'une solution	7
9-1 Concentration molaire ou molarité	7
9-2 Concentration massique	7
9-3 Molalité	7
9-4 Normalité	8
9-5 Titre massique	8
9-6 Pourcentage en masse ou en volume	8
9-7 Densité d'une solution	9
9-8 Fraction molaire (ou massique) d'un constituant i	9
9-9 Concentration exprimée en degré	9
10- Dilution	10
11- Quantité de matière d'une espèce gazeuse	11
Exercices d'auto-évaluation	12

Noyau et Radioactivité

1- Etat d'énergie du noyau	13
2- Stabilité des noyaux	14
3- Différents types de radioactivité (ou de désintégration) naturelle	14
3-1 Radioactivité alpha (α)	15
3-2 Radioactivité bêta (β)	15
a) Radioactivité β^-	15
b) Radioactivité β^+	16
3-3 Rayonnement (ou désexcitation) γ	16
4- Radioactivité artificielle	16
5- Loi de désintégration (ou décroissance) radioactive	17
6- Période radioactive (ou demi-vie radioactive)	18
7- Activité	18
8- Différents types de réaction nucléaire	19
8-1 La fission nucléaire	19
8-2 La fusion nucléaire	20
Exercices d'auto-évaluation	22

Configuration électronique

1- Modèle classique de l'atome : Modèle de Bohr	24
1-1 Aspect quantitatif de l'atome de Bohr	24
a) Energie totale du système	25
b) Rayon de l'orbite	25
c) Expression de l'énergie	25
1-2 Diagramme d'énergie d'un atome	26
1-3 Généralisation du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes	28
2- Modèle quantique de l'atome – Notion d'orbitale	28
2-1 Dualité onde-corpuscule – Onde de De Broglie	28
2-2 Effet Photoélectrique	29
2-3 Principe d'incertitude d'Heisenberg	29
2-4 Equation de Schrödinger	29
3- Les nombres quantiques	30
3-1 Le nombre quantique principale « n »	30
3-2 Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) « l »	30
3-3 Le nombre quantique magnétique « m »	32
3-4 Le nombre quantique de spin « s »	32
4- Configuration électronique des atomes	33
4-1 Principes (ou règles) régissant la structure électronique des atomes	33
a) Ordre énergétique (ou règle de Klechkowski ou principe de stabilité)	33
b) Règle d'exclusion de Pauli	35
c) Règle de Hund	36
2-4 Ecriture de la configuration électronique	36
a) Simplification d'écriture de la structure électronique	37
b) Structure électronique des ions	37
Exercices d'auto-évaluation	39

Classification périodique

1- Description du tableau périodique	40
2- Evolution des propriétés physiques des éléments au sein du tableau périodique	44
2-1 Rayon atomique « r_a »	44
2-2 Energie d'ionisation « E_i ou I »	45
2-3 Affinité électronique « A_e »	46
2-4 Electronegativité « E_n ou χ »	47
Exercices d'auto-évaluation	48

Liaison chimique

1- Représentation de la liaison chimique : Modèle ou diagramme de Lewis	49
a) Charge formelle	50
b) Hybride de résonance (forme mésomère)	52
2- Différents types de liaisons	53
2-1 Liaisons fortes	53
a) Liaison ionique	53
b) Liaison covalente et de coordinence	54
- Liaison covalente	54
- Liaison covalente de coordinence ou dative	54
c) Liaison métallique	55
2-1-1 Polarité des liaisons et Moment dipolaire	55
a) Liaison polaire et apolaire	55
b) Moment dipolaire	56

2-1-2 Caractère ionique d'une liaison covalente	57
2- 2 Liaisons faibles	58
a) Interaction entre deux dipôles permanents « Force de Keesom »	58
b) Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit « Force de Debye »	58
c) Interaction dipôle instantané « Force de London »	58
- Liaison hydrogène	59

Géométrie des molécules

1- Théorie V.S.E.P.R	61
2- Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques	63
a) Hybridation sp^3	63
b) Hybridation sp^2	64
c) Hybridation sp	64
d) Hybridation spd	65

Structure cristalline

1- Réseau et maille cristalline	66
2- Nombre d'atome(ou nœud) par maille pour une structure cubique	67
3- Masse volumique d'un cristal cubique	68
4- Compacité ou taux de remplissage	68
5- Nombre ou indice de coordination (IC)	69
Exercices d'auto-évaluation « Liaison chimique – Géométrie – Structure »	70

CHIMIE ORGANIQUE

Nomenclature des composés hydrocarbonés

1- Nomenclature des hydrocarbures (HC)	71
1-1 Hydrocarbures saturés : les alcanes	72
a) Alcanes acycliques à chaînes linéaires	72
b) Alcanes acycliques à chaînes ramifiées	72
c) Alcanes à chaînes cycliques	73
- Règles de nomenclature d'un HC selon l'UICPA	73
1-2 Hydrocarbures insaturés : alcènes et alcynes	74
- Règle de nomenclature des alcènes et des alcynes linéaires et ramifiés	74
1-3 Hydrocarbures aromatiques	75
1-4 Substituants usuels des hydrocarbures insaturés	76
2- Nomenclature des hydrocarbures à fonctions simples et multiples	76
- Groupes fonctionnels importants de la chimie	78
a) Les dérivés halogénés « R-X »	79
b) Les organométalliques « R-M »	79
c) Les alcools « R-OH »	79
d) Les éthers « R-O-R' »	80
e) Les aldéhydes « R-CHO »	80
f) Les cétones « R-CO-R' »	80
g) Les acides carboxyliques « R-COOH »	81
h) Les esters « R-COO-R' »	81
i) Les anhydrides « RCOOCR' »	82

j) Les amines « R-NH ₂ »	82
k) Les amides « R-CO-NH ₂ »	83
l) Les nitriles « R-C≡N »	83
Exercices d'auto-évaluation	84

Stereochimie

I- Isométrie plane	85
1- Isométrie de chaîne	85
2- Isométrie de fonction	85
3- Isométrie de position de fonction	86
4- Tautomérie	86
II- Stéréoisométrie	87
1- Modes de représentation des structures spatiales	87
a) Représentation en perspective cavalière	87
b) Représentation en Cram	87
c) Représentation de Newman	88
d) Représentation de Fisher	90
2- Les différents types de stéréo-isométrie	91
2-1 Isométrie géométrique – Isométrie Z/E	91
- Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP)	91
- Détermination des configurations : Nomenclatures E/Z ou Cis/Trans	92
- Cas de la double liaison	92
- Cas du cycle	93
2-2 Isométrie optique	94
2-2-1 Activité optique	95
2-2-2 Détermination des configurations absolues : Nomenclatures R/S	96
a) Configuration absolue d'un atome de carbone asymétrique C*	96
b) Configuration absolue de molécule contenant 2C* selon les différentes représentations spatiales (Cram, Newman, Fischer).....	98
c) Relation Diastéréoisométrie / Enantiométrie	98
d) Application aux Sucres et Acide aminés : Configuration D et L	99
Exercices d'auto-évaluation	101

Effets électroniques

1- Effet inductif	103
2- Effet mésomère (résonance)	104
3- Effets électroniques et propriétés acido-basiques des composés organiques	105
3-1 Influence de l'effet inductif sur l'acidité	106
3-2 Influence de l'effet mésomère sur l'acidité	107
3-3 Influence de l'effet mésomère sur la basicité	110
Exercices d'auto-évaluation	112

Mécanismes réactionnels

1- Description des réactions et leurs intermédiaires réactionnels.....	114
1-1 Aspect électronique.....	114
1-2 Aspect cinétique.....	115
1-3 Aspect énergétique.....	116
2- Stabilité des intermédiaires réactionnels	117
3- Principales réactions en chimie organique.....	117
3-1 Réaction d'addition (A)	118

a) Addition électrophile (AE)	118
b) Addition nucléophile (AN).....	120
3-2 Réaction d'élimination (E)	120
a) Elimination d'ordre 1 (E1).....	121
b) Elimination d'ordre 2 (E2).....	123
c) Facteurs influençant les mécanismes réactionnels E1 et E2.....	124
3-3 Réaction de substitution (S).....	125
a) Substitution nucléophile (SN).....	125
a-1) Substitution nucléophile d'ordre 1 (SN1)	125
a-2) Substitution nucléophile d'ordre 2 (SN2)	126
a-3) facteurs influençant les mécanismes SN1 et SN2	127
a-4) Compétition entre la substitution nucléophile et l'élimination.....	128
a-4-1) Nature du substrat.....	128
a-4-2) La température.....	129
a-4-3) Nature du nucléophile (base).....	130
b) Substitution électrophile aromatique (SEa)	132
b-1) Halogénéation.....	133
b-2) Nitration	134
b-3) Sulfonation.....	134
b-4) Alkylation.....	135
b-5) AlcylationHalogénéation.....	135
b-6) Polysubstitution.....	136
3-4 Réaction de transposition (réarrangement).....	138
Exercices d'auto-évaluation	139

ÉQUILIBRES CHIMIQUES EN SOLUTIONS AQUEUSES

Théorie fondamentales

1-Constante d'équilibre – Loi d'action de masse	140
1-1 Expression de la constante d'équilibre à partir de la concentration	141
1-2 Expression de la constante d'équilibre à partir de la fraction molaire	141
1-3 Expression de la constante d'équilibre à partir de la pression	141
2- Quotient réactionnel	142
3- Coefficient ou degré de dissociation	143
4- Déplacement de l'équilibre chimique en fonction des conditions expérimentales	143
4-1 Influence de la température	143
4-2 Influence de la concentration	144
4-3 Influence de la pression	145
Exercices d'auto-évaluation	146

Équilibre acido-basique

1- Introduction	147
2- Réaction acide-base	148
3- Acido-basicité de l'eau : Notion d'amphotère (ou d'ampholyte)	148
4- Force des acides et des bases dans l'eau	149
4-1 Constante d'acidité « K_a ».....	149
4-2 Constante de basicité « K_b ».....	150
4-3 Relation entre K_a et K_b	151
5- Coefficient d'ionisation (ou de dissociation) d'un acide ou d'une base faible	152
6- Définition et calcul du pH des solutions aqueuses	154

6-1 Définition du pH	154
6-2 pH des solutions aqueuses	155
6-2-1 pH des solutions acides	155
a) Acide fort	156
b) acide faible	156
c) Mélange de deux acides.....	157
1- Mélange de deux acides forts	157
2- Mélange d'un acide fort et d'un acide faible	157
3- Mélange de deux acides faibles	157
6-2-2 pH des solutions basiques	158
a) Base forte	158
b) Base faible	159
c) Mélange de deux bases	159
6-2-3 pH d'une solution ampholyte	160
7- Les solutions Tampon	160
7-1 pH d'une solution tampon	161
7-2 Préparation d'une solution tampon	162
8- Dosage acido-basique	162
8-1 Dosage volumétrique	162
8-2 Dosage par pH mètre	163
8-3 Courbe de dosage (de neutralisation)	163
8-4 Calcul du pH lors du dosage	164
a) Dosage d'un acide fort par une base forte	164
b) Dosage d'un acide fort par une base faible	164
c) Dosage d'un acide faible par une base forte	165
d) Dosage d'un acide faible par une base faible	166
Exercices d'auto-évaluation	167

Equilibres de solubilité

1- Définition.....	169
2- Précipitation et non précipitation d'un composé ionique peu soluble.....	171
3- Facteurs influençant la solubilité.....	172
3-1 Effet de l'ion commun.....	172
3-2 Effet du pH de la solution	173
3-3 Effet de la température	173
3-4 Effet de la complexation	174
Exercices d'auto-évaluation	175

Equilibre d'oxydo-réduction

1- Définition.....	176
2- Nombre d'oxydation.....	177
2-1 Identification d'une réaction chimique.....	178
2-2 Equilibrage d'une réaction redox.....	178
3- Cas particuliers de réactions redox : ampholyte et dismutation	179
↻ Ampholyte	179
↻ La dismutation	180
4- Comparaison entre les réactions d'oxydo-réductions et les réactions acido-basiques ..	180
5- Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox.....	180
5-1 Définition du potentiel redox	180
5-2 Mesure du potentiel redox	180
6- Prévion du sens d'évolution spontanée d'un système redox	183

<i>7- Domaine de prédominance et d'existence d'un composé redox</i>	184
7-1 <i>Domaine de prédominance</i>	184
7-2 <i>Domaine d'existence (cas où une espèce est solide)</i>	184
<i>8- Influence de quelques facteurs sur le potentiel redox</i>	184
8-1 <i>Influence du pH</i>	184
8-2 <i>Influence de la concentration</i>	185
a) <i>Influence de la complexation</i>	185
b) <i>Influence de la précipitation</i>	187
<i>9- Les titrages Rédox</i>	187
<i>Exercices d'auto-évaluation</i>	189
<i>Bibliographie</i>	191
<i>Annexe</i>	192

CHIMIE GÉNÉRALE

La chimie est une science qui a pour but d'étudier et de comprendre les propriétés chimiques, physiques et dynamiques des substances qui forment la matière qui nous entoure. Toutefois, une question subsiste, par où commencer?. Pour cela, il faut tout d'abord acquérir un certain vocabulaire et notions fondamentales qui permettent de comprendre le monde de la chimie.

1- Structure de l'atome

Généralement on observe que la matière peut être fragmentée.

Exemple : - une goutte d'encre colore 1 litre d'eau.

- un solide peut être finement broyé.

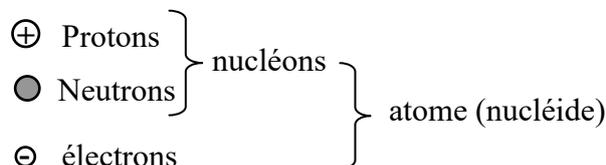
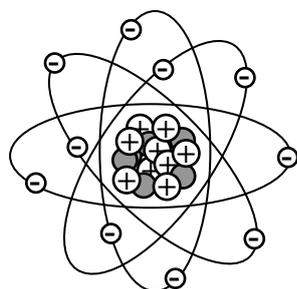
- un liquide peut être pulvérisé.

Conclusion : la matière est divisible, mais il y a une limite à la division. Cette limite est appelée **atomes** qui découle du nom grec atomos qui signifie indivisible.

Par définition l'atome est l'entité la plus petite et l'unité de base en chimie. Electriquement neutre dans son état fondamental, l'atome est composé de **noyau** et des **électrons**. Ces derniers sont en mouvement rapide autour du nucléide, une représentation qui ressemble aux planètes du système solaire autour du soleil.

☞ Le noyau est composé de nucléons, terme qui désigne à la fois les protons et les neutrons de charge électrique positive et nulle respectivement.

☞ Les électrons (charge électrique négative) gravitent autour du noyau dans un espace (nuage ou cortège électronique), très grand par rapport au volume du noyau.



Particule subatomique	Symbole	Charge électrique (C)	Masse (Kg)
Proton	${}^1_1\text{P}$ (${}^1_1\text{H}$)	$+1,602.10^{-19}$	$1,6726.10^{-27}$
Neutron	${}^1_0\text{n}$	0	$1,6749.10^{-27}$
Electron	${}^0_{-1}\text{e}^-$	$-1,602.10^{-19}$	$9,1094.10^{-31}$

Conventionnellement, on représente un atome par un symbole (lettre ou groupe de deux lettres (ex : O, Al,...) affecté du nombre de masse **A** (en haut à gauche) et du nombre de charge **Z** (en bas à gauche).



- le nombre total de nucléons = nombre de masse **A** = **Z** + **N**. Ce nombre est pratiquement égal à la masse de l'atome car un électron est 2000 fois plus léger qu'un nucléon.

Z = nombre de protons

N = nombre de neutrons

- le nombre ou le numéro de charge **Z** (numéro atomique) correspond aux nombres de protons. Dans un atome électriquement neutre, il y a autant de protons que d'électrons.

Exemple :

Eléments	Carbone : $^{12}_6\text{C}$	Oxygène : $^{16}_8\text{O}$	Chlore : $^{35}_{17}\text{Cl}$
A	12	16	35
Z	6	8	17
N	6	8	18

Remarque : les nucléides stables vérifient que A est environ égal à 2Z ou N est environ égal à Z

2- Isotope

Les isotopes sont des atomes d'un même élément X qui contiennent le même numéro atomique Z mais des nombres de masse A différents (A' , A'' ,...). Ainsi, Les nucléides possèdent un nombre identique de protons mais des nombres de neutrons différents.

Dans la nature, la plupart des éléments existent sous forme de mélanges d'isotopes dont voici quelques exemples regroupés dans le tableau ci-dessus.

Elément	Symbole	Z (protons)	N (neutrons)	Abondance isotopique (%)
Hydrogène	^1H	1	0	99,985
Deutérium	^2H (ou D)	1	1	0,015
Tritium	^3H (ou T)	1	2	*radioactif
Carbone-12	^{12}C	6	6	1,108
Carbone-13	^{13}C	6	7	98,892
Carbone-14	^{14}C	6	8	*radioactif

Il est important de noter que les isotopes d'un même élément ont des configurations électroniques pratiquement identiques, ce qui explique la ressemblance de leurs propriétés physiques et chimiques. De plus, leur utilisation est très fréquente dans le domaine médical et qu'il est possible de les séparer par spectroscopie de masse.

Généralement, la masse d'un atome X qui présente n isotope est égale à une moyenne pondérée des masses atomiques isotopiques, celle-ci s'exprime par la relation suivante :

$$M_X = \frac{\sum \% X_{is} \times M_{is}}{100}$$

- où :
- M_X : masse atomique de l'atome X
 - M_{is} : masse atomique des isotopes
 - $\% X_{is}$: abondance des isotopes (% des isotopes, tels qu'ils apparaissent dans la nature)

Exemple :

Le chlore naturel ($Z = 17$) contient 75% de l'isotope ^{35}Cl et 25% de l'isotope ^{37}Cl . La masse atomique moyenne est :

$$M_{\text{Cl}} = \frac{(35 \times 75) + (37 \times 25)}{100} = 35,5 \text{ u}$$

3- Ion

Les ions sont des atomes, ou molécules, chargés électriquement. Ils sont en provenance d'atomes, ou molécules, neutres qui ont soit perdu un (des) électron(s), soit gagné un (des) électron(s).

Exemple : H^+ ; Fe^{2+} ; O^{2-} ; NH_2^-

Il est à noter qu'un :

- ion obtenu suite à une perte d'électron(s) est appelé **cation** (ex : $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + 1\text{e}^-$)
- ion obtenu suite à un gain d'électron(s) est appelé **anion** (ex : $\text{Br} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-$)

4- Molécule

Les molécules sont des entités chimiques constituées de deux (ou plus) atomes unis l'un à l'autre par l'intermédiaire de liaison(s) chimique(s).

Exemple : H_2 ; Cl_2 ; CO ; H_2O

Selon le nombre de leurs constituants, les molécules se divisent en deux catégories :

- molécules **diatomiques** : constituées de deux atomes identiques ou différents (ex : O_2 , CO_2 ,...). Signalons qu'une molécule diatomique constituée :
 - de deux atomes identiques est dite **homonucléaire** (ex : H_2 , N_2 ,...).
 - de deux atomes différents est dite **hétéronucléaire** (ex : NH_3 , CO_2 ,...).
- molécules **polyatomiques** : constituées de plusieurs atomes différents (ex : $\text{ICHOHCO}_2\text{H}$,...).

5- Masse atomique et masse molaire

5-1 Masse atomique (m):

La masse de l'atome est de l'ordre de 10^{-27} Kg, une unité mal adaptée pour exprimer la masse des atomes. Pour cela les chimistes ont proposé une nouvelle unité, dite **unité de masse atomique (u.m.a ou u)**. Cette unité est plus adaptée au système microscopique et est définie comme le douzième de la masse d'un atome de ^{12}C non lié, au repos et dans son état fondamental.

On note que :

$$1 \text{ u} = \frac{1}{12} \times m_{^{12}\text{C}} = \frac{1}{12} \times \frac{12\text{g}}{N_A} = \frac{1}{N_A} \text{ g} = \frac{10^{-3}}{N_A} \text{ Kg} \quad \Rightarrow \quad 1 \text{ u} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Important et à retenir

☞ La masse atomique (m) exprimée en u.m.a est égale numériquement et approximativement à A (ex : $m_C = 12$ u). Cependant, à l'exception du carbone 12, la masse d'un nucléide n'est jamais un nombre rigoureusement entier. (ex : $m_O = [99,76 \cdot m_O + 0,04 \cdot m_O + 0,2 \cdot m_O] / 100 = 15,999$ u ; il s'agit de moyenne pondérée des masses des isotopes composant l'élément).

☞ La masse moléculaire est la masse d'une molécule. Elle s'obtient en additionnant les masses des atomes composant la molécule (ex : $m(H_2O) = 2 \times m_H + 1 \times m_O = 18,03$ u).

$$M_{\text{moléculaire}} = \sum \text{des masses atomiques}$$

5-2 Masse molaire (M):

Bien que la masse atomique reste une grandeur microscopique, l'observation se fait généralement sur une échelle macroscopique, c'est-à-dire sur les propriétés d'un ensemble d'atomes ou de molécules. Pour définir un nombre unique d'atomes ou de molécules le **nombre d'Avogadro noté N_A** a été introduit. Ainsi, le nombre d'Avogadro permet de passer de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

Par définition le nombre d'Avogadro N_A est le nombre d'atomes réels contenus dans 12 g de carbone 12.

$$N_A = 12 \cdot 10^{-3} / 12 \times 1,6605 \cdot 10^{-27} = \mathbf{6,02 \cdot 10^{+23}}$$

Ce nombre sert à définir l'unité de quantité de matière : **la mole** (mol), une unité générale s'appliquant aux atomes, molécules, ions... (ex : 1 mole d'Argon = N_A atomes d'Argon ; 1 mole de H_2O = N_A molécules d'eau)

❖ Masse molaire : La masse molaire d'un élément est la masse d'une mole de cet élément exprimée usuellement en **g/mole**. Dans le cas de molécules, la masse molaire moléculaire s'obtient en additionnant les masses molaires des atomes.

Exemple :

- Masse molaire de 1 mole de ^{14}N : $M(^{14}N) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Masse molaire de 1 molécule de HCl : $M(HCl) = M_H + M_{Cl} = 1,01 + 35,45 = 36,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Important et à retenir

La masse molaire (d'une mole) d'un nucléide exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est exactement égale numériquement à la masse atomique (d'un atome réel de ce nucléide) exprimée en u.m.a.

$$\left. \begin{array}{l} M_X (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = N_A \times m_X (\text{g}) \\ m_X (\text{g}) = m_X (\text{u.m.a}) / N_A \end{array} \right\} M_X (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = m_X (\text{u.m.a})$$

Exemple :

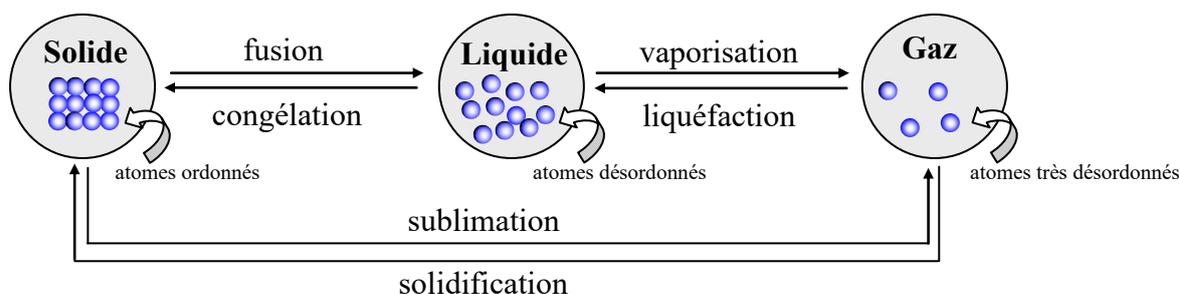
- Masse atomique de 1 atome du nucléide $^{16}O \approx 16$ u

- Masse molaire de 1 mole de ^{16}O , c'est-à-dire la masse de $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes de $^{16}O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

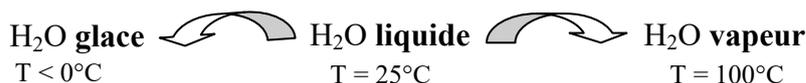
6- Etats de la matière

La matière, c'est tout ce qui a une masse et occupe un certain espace. Elle est constituée d'atomes qui permettent, par combinaisons multiples, la formation d'un nombre illimité de composés. L'observation directe nous montre que la matière peut se présenter dans trois états physiques : solide, liquide et gaz.

Ces états sont fonction de la température et de la pression. La température d'une substance dépend de l'agitation de ses atomes. Le passage d'un état à un autre peut être schématisé comme suit:



Exemple :



7- Mélange et Corps purs

Dans la nature, les composés se trouvent le plus souvent sous forme de mélange, qui est une association de plusieurs sortes de molécules. On distingue deux types de mélanges:

- ☞ **Mélange homogène** : les différentes substances qui le constituent ne sont pas discernables, tant à l'œil nu qu'au microscope. Ce type de mélange ne présente qu'une phase (ex : le sirop, l'air,...)
- ☞ **Mélange hétérogène** : les différents composants sont discernables à l'œil nu. Ce type de mélange présente plusieurs phases (ex : eau et huile, eau et sable,...)

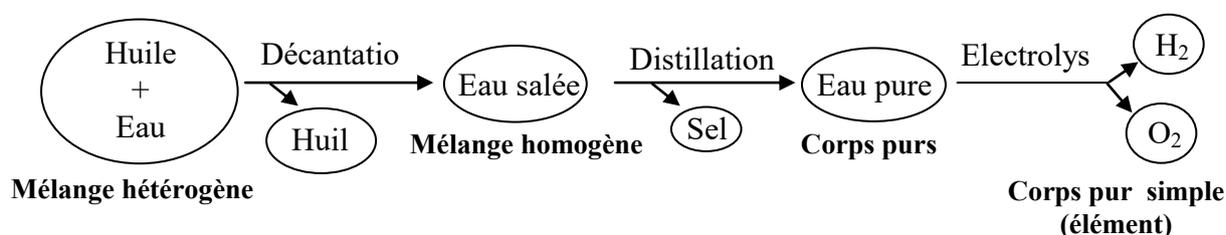
Pour faciliter l'étude des mélanges et leur usage, il convient de les isoler (séparer) afin de les obtenir sous forme de **corps purs** (composés purs). De cette séparation on fait la distinction entre :

- ☞ **Un corps pur simple**, qui n'est constitué que d'un seul type d'atome (ex : H_2 , Cl_2 ,...)
- ☞ **Un corps pur composé**, qui est constitué de plusieurs éléments différents, mais dont toutes les molécules sont identiques (ex : H_2O , CO_2 ,...)

La séparation des mélanges en corps purs fait appel à différentes méthodes de séparations. Tout d'abord, physiques, c'est-à-dire des méthodes qui ne modifient pas la nature des substances. La seconde, a recours aux méthodes chimiques, qui permettent la transformation de substances pures composées en corps purs simples.

Méthodes de séparations physiques				
mélanges hétérogènes		mélanges homogènes		
liquide-liquide	liquide-solide dissout	liquide-liquide	liquide-solide	solide-solide
- distillation - chromatographie	- évaporation - cristallisation - chromatographie	- décantation - centrifugation	- décantation - filtration - centrifugation	- tamisage - aimantation - sublimation - dissolution
Méthodes de séparations chimiques				
- thermolyse - électrolyse				

Exemple :



8- Solution

Généralement, une partie des réactions chimiques se déroule en solution, c'est-à-dire dans un milieu liquide que l'on appelle solution. Ceci est constitué d'une part d'un solvant (eau (milieu aqueux) ou solvant organique) et de soluté (substance dissoute).

$$\text{Solution} = \text{solvant} + \text{soluté}$$

Lorsque des molécules d'un soluté AB sont mises en présence d'un solvant S et s'y dissolvent, trois phénomènes peuvent se produire : une solvatation, une ionisation, et une dissociation ionique.

☞ **Solvatation** : Il s'agit d'un phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'un composé chimique dans un solvant par formation de liaisons plus ou moins faibles entre molécules de soluté et molécules de solvant. Il faut savoir que si le solvant est l'eau, le phénomène porte le nom d'**hydratation**. Par exemple pour une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl), les molécules du solvant H₂O vont entourer les ions Na⁺ et Cl⁻. Ce phénomène ne se présente que lorsque le solvant est polaire, ainsi il apparaîtra une interaction électrique entre l'ion est les molécules d'eau. Il en résulte les ions sodiums hydratés : Na⁺ (aq) et les ions chlorures hydratés : Cl⁻ (aq).

☞ **Ionisation** : C'est un phénomène observable lorsque le solvant modifie la structure du soluté et engendre l'apparition d'une polarité voire la coupure de la liaison covalente. Soit $AB + S = A^+B^-$ (dans certains cas les ions A⁺, B⁻ solvatés sont séparés) il y a alors dissociation dite **dissociation ionique** ($A^+B^- = A^+ + B^-$)

Exemple :

NaCl est totalement ionisable dans l'eau : $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$. Cependant, la dissociation ionique est fonction du pouvoir dissociant du solvant caractérisé par la constante diélectrique ϵ .

- Pouvoir dissociant ($\epsilon > 40$) : la dissociation ionique y est partielle ou totale (ex : $\epsilon = 80$ pour H_2O)

- Pouvoir non dissociant ($\epsilon < 15$) : la dissociation ionique y est nulle (ex : $\text{CHCl}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$).

9- Expression de la concentration d'une solution

L'étude des réactions chimiques en solution se ramène à celle des équilibres qui s'y produisent. Cette notion est une notion quantitative. Pour exprimer quantitativement ces équilibres, il faut savoir exprimer les **concentrations** des différentes espèces en solution à l'équilibre.

Dans un premier temps nous allons définir la notion du nombre de mole « n ».

❖ Le nombre de mole « n » : selon les données en masse ou en volume, deux formules permettent de convertir une masse exprimée en gramme (g) ou un volume exprimé en litre (L) en nombre de moles (mol) est inversement.

✓ Conversion d'une masse en nombre de moles : $n \text{ (mol)} = m \text{ (g)} / M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$

✓ Conversion d'un volume en nombre de moles : $n \text{ (mol)} = v \text{ (L)} / V_m \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$

9-1 Concentration molaire ou molarité « C_M ou M »

Cette concentration est définie comme la quantité de matière, exprimée en nombre de moles, de soluté par litre de solution.

$$C_M \text{ (mol/L)} = \frac{\text{quantité de matière de soluté}}{\text{volume de solution}} = \frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (L)}}$$

9-2 Concentration massique « C_m »

Elle est définie comme le nombre de grammes de soluté par litre de solution.

$$C_m \text{ (g/L)} = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{litre de solution}} = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (L)}} \Leftrightarrow C_m = C_M \times M$$

9-3 Molalité « m »

La molalité indique le nombre de moles du soluté par kilogramme de solvant. Elle n'est que très rarement utilisée, mais recommandée lors de mesures de concentrations indépendantes de la température.

$$m \text{ (mol/Kg)} = \frac{\text{nombre de mole}}{\text{masse du solvant}} = \frac{n \text{ (mol)}}{m_{\text{solvant}} \text{ (Kg)}}$$

9-4 Normalité « N »

La normalité (ou concentration normale) indique la relation entre le nombre d'équivalent-gramme 'E' de soluté et le volume de la solution.

$$N \text{ (eq.g/L ou N)} = \frac{\text{équivalent gramme de soluté}}{\text{litre de solution}} = \frac{n_e}{V \text{ (L)}} = \frac{x/E}{V}$$

Avec : - n_e : nombre d'équivalent-gramme

- x : nombre de gramme de soluté

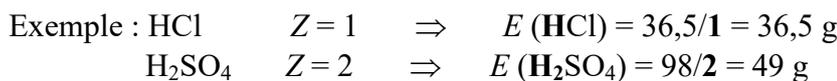
- $E = M/Z$ (M : masse molaire du soluté et Z : la valence)

De plus, il existe une relation entre la normalité et la molarité donnée somme suit :

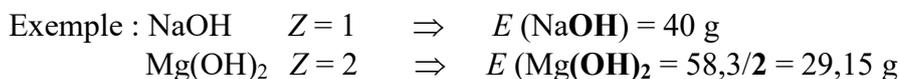
$$N \text{ (eq.g.L}^{-1} \text{ ou N)} = Z \times C_M$$

Il faut noter que l'équivalent-gramme est une notion qu'on applique aux réactions acide-base et d'oxydoréduction.

➤ Dans le cas des acides : Z correspond au nombre H^+



➤ Dans le cas d'une base : Z correspond au nombre OH^-



➤ Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction : Z correspond au nombre d'électron mis en jeu



9-5 Titre massique « T »

Le titre massique correspond à la masse en gramme de soluté dissout par millilitre de solution.

$$T \text{ (g/mL)} = \frac{\text{masse de substance}}{\text{millilitre de solution}} = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (mL)}}$$

9-6 Pourcentage en masse ou en volume « % »

On les obtient par les formules :

$$\% = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de la solution}} \cdot 100$$

et

$$\% = \frac{\text{volume de soluté}}{\text{volume de la solution}} \cdot 100$$

9-7 Densité d'une solution « d »

☞ Dans le cas d'une solution aqueuse la densité (sans unité) est déterminée à partir de la masse volumique de la solution sur la masse volumique de l'eau.

$$d = \frac{\text{masse volumique de solution}}{\text{masse volumique de l'eau}} = \frac{\rho_{\text{solution}} \text{ (g/cm}^3\text{)}}{\rho_{\text{eau}} \text{ (g/cm}^3\text{)}} \quad \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$$

☞ Dans le cas des gaz :

$$d = \frac{\text{masse volumique du gaz}}{\text{masse volumique de l'air}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} \text{ (g/cm}^3\text{)}}{\rho_{\text{air}} \text{ (g/cm}^3\text{)}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

9-8 Fraction molaire(ou massique) d'un constituant i « X_i »

Elle est définie comme le rapport du nombre de moles (ou massique) du constituant "i" par le nombre de moles total (ou masse totale) "j" de tous les constituants présents dans la solution. La fraction molaire n'a pas d'unité.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_j} \quad \text{avec} \quad \sum X_i = 1$$

Si on a une solution constituée de deux composés ; le soluté (A) et le solvant (B). On aura :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \text{avec dans toute la solution:} \quad X_A + X_B = 1$$

Remarque : Une autre façon parfois utile est la fraction massique d'un constituant notée « x_i ». Elle est indépendante de la température et de la pression. La fraction massique est reliée à la fraction molaire par la relation :

$$x_i = \frac{m_i}{\sum m_j} = \frac{X_i \cdot M_i}{M}$$

Avec : M et M_i la masse molaire du constituant i et moyenne du mélange respectivement

9-9 Concentration exprimées en degré

Pour de nombreuses substances de la vie courante, la concentration d'une espèce chimique est parfois exprimée en degré (°). La définition du degré est alors spécifique de l'espèce chimique considérée.

➤ **Degré d'acidité d'un vinaigre :** l'acidité d'un vinaigre est liée à sa concentration en acide éthanóique (C₂H₄O₂). Cette valeur est indiquée en degré d'acidité qui correspond à la masse, exprimée en gramme, d'acide éthanóique dans 100 g de vinaigre.

Exemple : Un vinaigre possédant un degré d'acidité de 8°, signifie qu'une masse de 100 g de vinaigre, contient en solution 8 g d'acide éthanoïque. Sachant, que la masse volumique du vinaigre $\rho = 10 \text{ Kg.m}^{-3}$, il en résulte que la masse d'un litre ($1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$) de vinaigre est égale à 1 Kg. Donc un litre de vinaigre (soit 10^3 g) contiendrait 80 g d'acide éthanoïque.

➤ **Degré alcoolique d'une boisson alcoolisée** : les boissons alcoolisées contiennent de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Le degré alcoolique correspond au volume d'éthanol, exprimé en millilitre, contenu dans 100 mL de boisson.

➤ **Degré hydrotimétrique d'une eau** : généralement on caractérise la dureté d'une eau par son degré hydrotimétrique ($^{\circ}\text{HT}$). A noter, que la dureté d'une eau est liée à sa concentration en ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$. En notant C la somme des concentrations molaires en ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, exprimée en mmol.L^{-1} , la dureté, exprimée en $^{\circ}\text{TH}$, est égale à 10 C .

Exemple : Une eau douce, de dureté $< 10^{\circ}\text{TH}$, n'apporte pas suffisamment de calcium et de magnésium à l'organisme. Elle peut en outre favoriser la corrosion des canalisations métalliques

Pour complément d'information, lorsque les substances sont présentes sous forme de trace dans une solution, il est courant d'utiliser d'autres notions de concentrations telles que le **ppm** et le **ppb**. Il s'agit de facteurs multiplicatifs comme le pourcentage (% : facteur 100). Les parties par million (ppm) correspondent à un facteur 10^6 et les parties par milliard (ppb (billion en anglais)) correspondent à un facteur 10^9 .

10- Dilution

Par définition la dilution consiste à préparer, à partir d'une solution mère concentrée, une solution fille dont la concentration est moindre. Le plus souvent la méthode de dilution consiste à introduire, à l'aide d'une pipette, un volume déterminé de solution mère dans une fiole jaugée, de volume connu, et ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge. Ainsi, il est envisageable de calculer la concentration ou le volume d'une solution mère (état initial) ou fille (état final) via la formule :

$$C_{\text{mère}} \cdot V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \cdot V_{\text{fille}}$$

IL faut savoir que cette formule résulte sur la base que le nombre de moles de solutés présent dans la solution fille diluée est le même que dans la solution mère concentrée.

De plus, il faut retenir qu'il est envisageable d'introduire la notion de **facteur de dilution** noté « **F** ». Il est défini comme le nombre de fois que l'on dilue la solution mère pour préparer la solution fille.

$$F = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}} \quad \text{avec } F > 1$$

Rappel de sécurité : Dans le cas de la dilution d'un acide concentré, il est impératif de procéder par l'introduction de l'acide dans l'eau. Du fait que le processus inverse entraîne un dégagement de chaleur. Celle-ci peut amener l'eau à ébullition et causer ainsi des éclaboussures c'est-à-dire recevoir des gouttelettes d'acide sur soi. Il est donc très important de se rappeler que « *l'acide dans l'eau, c'est correcte et l'eau dans l'acide c'est danger* »

11- Quantité de matière d'une espèce gazeuse

On se limitera aux gaz parfaits décrits par la relation : $PV = nRT$

Avec : - P : pression exprimée en pascal (Pa)
- V : volume exprimé en m^3
- T : température exprimée en kelvin (K)
- n : quantité de matière exprimée en mole (mol)
- R : constante des gaz parfaits = $8,31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
= $0,82 \text{ l}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Pour rappel : 1 bar = 1 atm = 10^5 Pa et $T(\text{K}) = (^\circ\text{C}) + 273$

$$1\text{m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ L et } 1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3 = 10^6 \text{ mL}$$

✓ Une autre façon appropriée est d'utiliser la pression partielle (P_i) des gaz, qui est, pour chaque composant, la pression qu'il exercerait s'il occupait seul le volume total disponible. Selon la loi de Dalton sur les pressions partielles, dans un mélange de plusieurs composants, la pression totale

$$P_T = \sum P_i \text{ donc } X_i = P_i/P_T$$

De même il est possible de déterminer la quantité de matière via le volume molaire V_m . Ce dernier est employé pour les gaz et dépend donc des conditions de température et de pression. A la pression de 1 bar, il est égal à $22,71 \text{ dm}^3/\text{mol}$ à 0°C (conditions normales) et $24,78 \text{ dm}^3/\text{mol}$ à 25°C (conditions standards). A retenir que le volume molaire (V_m) et la masse d'une espèce gazeuse sont reliés à la densité d du gaz par rapport à l'air via la relation :

$$d = M / \rho_{\text{air}} \cdot V_m$$

Exercices d'auto-évaluation

1- Quelles sont les deux principales espèces chimiques que l'on trouve dans l'air ? S'agit-il d'un mélange homogène ou hétérogène ?

Parmi les espèces chimiques suivantes, donner la formule du corps chaque fois qu'il s'agit d'un corps simple : eau, azote, sodium, fer, ammoniac, méthane, chlore.

2- Sachant que l'azote naturel est un mélange isotopique composé de 99,692% de ^{14}N (masse isotopique relative = 14,00307 u) et de 0,371% de ^{15}N (masse isotopique relative = 15,000609 u), calculer la masse de l'azote naturel.

3- La composition centésimale de l'aspirine de masse moléculaire $180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est : C = 60 %, H = 4,44 %, O = 35,56 %. Déterminer la formule brute du composé.

4- Une mole d'un composé A contient $6,023 \cdot 10^{23}$ atome d'hydrogène, 35,5 g de chlore et 64 g d'oxygène. Parmi les composés proposés identifier le composé A :



5- Calculer le nombre de moles de molécules d'eau ainsi que le nombre de molécules d'eau qu'il y a dans 1 litre d'eau.

6- Combien y a-t-il de moles de molécules de HCl dans 20 ml de HCl 2 M.

7- A quelle masse correspond une mole de molécules de phénobarbital dont la formule moléculaire est $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$

8- Combien y a-t-il dans 0,6 mole de CO_2 : - de grammes de CO_2
- d'atomes de C et de O
- de molécules de CO_2

9- Combien y a-t-il de moles dans : - 100 g de CaCO_3 (carbonate de calcium)
- 100 g de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (saccharose)

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

11- Déterminer la masse molaire approchée d'une mole d'hémoglobine sachant que celle-ci contient environ 0,3% de fer et que l'on a un atome de fer par molécule.

12- Calculer la molalité d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 27,1%, sachant que sa masse volumique vaut $1,195 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

13- Une solution commerciale d'acide chlorhydrique (HCl) de masse volumique $1,18 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ a une pureté de 37% en masse. Calculer la molarité, la normalité, le titre ainsi que les fractions molaires X_i .

14- Combien y-a-t-il de grammes de H_2SO_4 dans 5 litres de solution si on utilise 22,5 mL de solution 0,095N de KOH pour titrer 25 mL de solution de H_2SO_4 .

15- Quel est le volume d'une solution 2N de HNO_3 qu'il faut pour préparer 3 litres de solution 0,1 N.

16- Calculer la molalité d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 27,1%, sachant que sa masse volumique vaut $1,195 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

17- Déterminer la masse volumique de l'éther sachant qu'un demi-litre d'éther pèse 358 g.

18- La molécule de cyanocobalamine (Vitamine B_{12}) de masse molaire moléculaire $1355,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ contient un atome de cobalt. Calculer le nombre d'atomes de cobalt présents dans 100 μg de cyanocobalamine.

La radioactivité, découverte en 1896 par Henri Becquerel, est un phénomène physique naturel au cours duquel des nucléides instables (nucléides présentant un excès en neutrons ou en protons) se désintègrent en émettant des particules subatomiques et des rayonnements électromagnétiques. Comme le signalait Marie Curie, qui reçut le prix Noble pour ces travaux de pionnier dans ce domaine « *la radioactivité est une propriété atomique de la matière qui peut fournir un moyen de recherche de nouveaux éléments* ».

La radioactivité est une réaction dite nucléaire car elle concerne le noyau de l'atome par opposition aux réactions chimiques qui ne concernent que le cortège électronique sans modifier le noyau. Il faut savoir que tous les nucléides qui comportent plus de 83 protons sont radioactifs. En outre, bon nombre d'isotopes radioactifs qui ne se trouvent pas à l'état naturel sur terre, ont été obtenus en laboratoire. Ainsi, un nucléide peut se transformer ou se désintégrer de façon :

☞ spontanée, non provoquée, on parlera alors d'une radioactivité naturelle

☞ non spontanée, provoquée, on parlera alors d'une radioactivité artificielle

1- Etat d'énergie du noyau

En 1905, Einstein postule que la masse est une des formes qui peut prendre l'énergie. Il en résulte qu'à toute particule au repos de masse « m » lui correspond une énergie : $E = m \cdot c^2$ (c : célérité de la lumière = $2,98 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Ainsi, pour le noyau qui contient Z protons et N (= A-Z) neutrons, lui correspond une énergie :

$$E = m_{(A,Z)} \cdot c^2 = \underbrace{[(Z \cdot m_p + N \cdot m_N)]}_{\text{masse théorique (calculée)}} - \underbrace{\Delta m}_{\text{défaut de masse}} \cdot c^2$$

↙
↑
↘

masse réelle (donnée)
masse théorique (calculée)
défaut de masse

Ce défaut de masse (Δm) se retrouve sous forme d'énergie de liaison ou de cohésion (E_L) des nucléons (A). De sorte que la formation d'un noyau à partir de ses constituants s'accompagne d'une perte de masse, donc d'un transfert d'énergie dans le noyau. Les nucléons sont alors en mouvement et en interaction. Cette énergie transférée correspond alors à l'énergie de liaison.

$$E_L = \Delta m \cdot c^2 \quad \text{avec} \quad \Delta m = m_{\text{théorique}} - m_{\text{réelle}}$$

Remarque : Un système qui évolue en dégageant de l'énergie voit sa masse diminuer ; inversement, s'il absorbe de l'énergie, sa masse augmente.

☞ L'unité l'égal de l'énergie est le Joule (J). Toutefois, en nucléaire l'unité la mieux adaptée est l'électron-volt (eV). Celle-ci correspond à l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel de 1 volt :

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} (\text{Coulomb}) \times 1 (\text{Volt}) = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

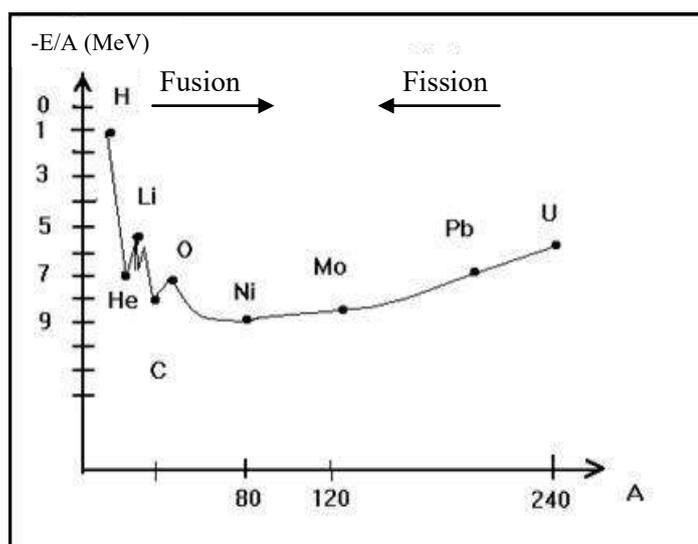
- ☞ On peut trouver aussi que l'énergie correspondant à une masse de $1 \text{ u} = 931,5 \text{ MeV}$. A signaler, que cette valeur est le plus souvent donnée égal à 933 MeV (dans le cas où on utilise les valeurs arrondies ; tel que $C = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$). L'intérêt de cette unité est de faire directement la correspondance entre une énergie et une masse.

2- Stabilité des noyaux

La stabilité des noyaux résulte de la compétition entre l'interaction forte, responsable de l'attraction des nucléons et de l'interaction électromagnétique responsable de la répulsion entre les protons. De plus, la stabilité des noyaux obéit aux lois de la mécanique quantique, à savoir :

un noyau qui possède trop de particules de mêmes types (protons et/ou neutrons) est instable donc radioactif.

Pour visualiser la stabilité nucléaire des différents éléments de la classification périodique par nombre de masse A croissant, on représente la courbe $-E_I/A$ (MeV/nucléon) en fonction de A . Cette courbe porte le nom de la *courbe d'Aston*, elle permet de comparer la stabilité des différents noyaux afin de prévoir la nature d'éventuelles réactions nucléaires (soit fission ou fusion). On peut constater via cette courbe, que l'énergie de liaison par nucléons est maximum pour $60 < A < 90$. Cela correspond aux noyaux les plus stables dont l'ordre de stabilité est d'environ $8,8 \text{ MeV/nucléons}$ ($E_I/A \sim 9 \text{ MeV/nucléons}$).

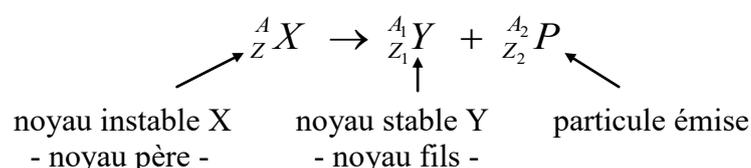


Courbe d'Aston

3- Différents types de radioactivité (ou de désintégration) naturelle

La désintégration radioactive spontanée d'un noyau instable X (dit noyau père) conduit à un noyau Y (dit noyau fils) avec émission de particule α ou β ou des rayonnements électromagnétiques γ .

L'équation de la désintégration s'écrit :



Il est à noter, qu'une réaction nucléaire se doit de respecter les *lois de conservation de Soddy* qui s'écrivent :

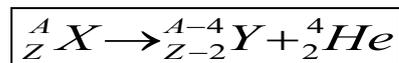
- loi de conservation du nombre de nucléons A : $A = A_1 + A_2$
- loi de conservation du nombre de charges Z : $Z = Z_1 + Z_2$

En fonction de la nature du rayonnement émis, on peut distinguer :

3-1 Radioactivité alpha (α)

Des noyaux sont dits radioactifs α s'ils émettent des noyaux d'**hélium** ${}^4_2\text{He} \equiv \alpha$. Ce type de radioactivité concerne généralement les nucléides lourds ($A \geq 200$).

D'après les lois de conservation de Soddy, l'équation s'écrit :



Exemple :

☞ L'Uranium 238 est un noyau radioactif α : ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$ (*Th* : noyau fils)

☞ Le radon 222 est un noyau radioactif α : ${}^{222}_{86}\text{Rn} \rightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^4_2\text{He}$ (*Po* : noyau fils)

Ces particules α sont arrêtées par quelques centimètres d'air ou par une feuille de papier, mais elles sont très ionisantes et donc dangereuses.

3-2 Radioactivité bêta (β)

La radioactivité β (ou transformation isobarique) résulte d'un déséquilibre trop important entre les neutrons et protons dans le noyau. Ce sont des transformations sans changement du nombre de masse A . On distingue :

a) Radioactivité β^- :

Des noyaux sont dits radioactifs β^- s'ils émettent des **négatons** ${}^0_{-1}e$. Cette radioactivité se manifeste lorsque le noyau présente un excès de neutrons.

D'après les lois de conservation de Soddy, l'équation s'écrit : $\boxed{{}^A_Z X \rightarrow {}^A_{Z+1} Y + {}^0_{-1} e^-}$

Exemple :

☞ Le cobalt 60 est un noyau radioactif β^- : ${}^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + {}^0_{-1}e$ (*Ni* : noyau fils)

Important et à retenir

☞ Il n'y a pas d'électron dans le noyau, mais le noyau peut en émettre en transformant un neutron excédentaire en un proton suivant le bilan : ${}^1_0 n \rightarrow {}^1_1 p + {}^0_{-1} e^-$

☞ Les particules β^- sont assez peu pénétrantes. Elles sont arrêtées par quelques millimètres d'aluminium.

b) Radioactivité β^+ :

Des noyaux sont dits radioactifs β^+ s'ils émettent des **positons** ${}^0_{+1}e$. Cette radioactivité touche les nucléides présentant un excès de protons.

Selon les lois de conservation de Soddy, l'équation s'écrit : $\boxed{{}^A_Z X \rightarrow {}^A_{Z-1} Y + {}^0_{+1} e}$

Exemple :

☞ Le phosphore 30 est un noyau radioactif β^+ : ${}^{30}_{15}P \rightarrow {}^{30}_{14}Si + {}^0_{+1}e$ (Si : noyau fils)

Important et à retenir

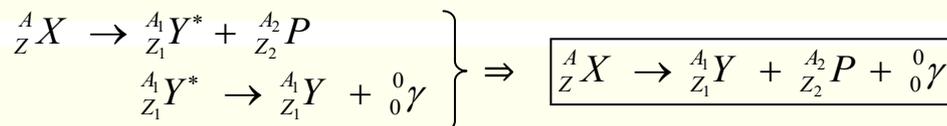
☞ Cette radioactivité ne concerne que les noyaux artificiels, obtenus par des réactions nucléaires, qui possèdent trop de protons. Le proton excédentaire se transforme en un positon et un neutron suivant le bilan : ${}^1_1 p \rightarrow {}^1_0 n + {}^0_{+1} e$

L'émission d'un rayonnement β^+ par un noyau n'est possible que si l'énergie disponible est supérieure à 1,022 MeV (soit la masse de deux électrons).

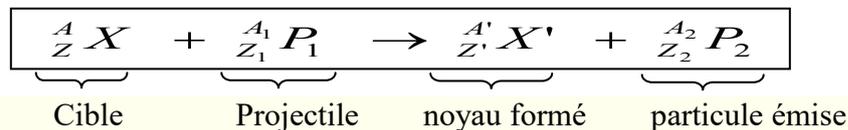
☞ Le positon présente une durée de vie très courte, il ne peut exister dans le noyau, il est donc émis lors d'une réaction nucléaire.

3-3 Rayonnement (ou désexcitation) γ :

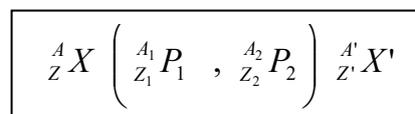
Le noyau fils Y est en général obtenu dans un état excité (niveau d'énergie élevé), il est noté Y^* (noyau fils excité). Cet état est instable, le noyau se désexcite en évacuant cette énergie excédentaire en émettant un rayonnement électromagnétique γ (particules très énergétiques appelées photos, ne possédant ni masse ni charge mais une énergie $E=h\nu$). Ainsi, la transformation du noyau père au noyau fils stable s'accompagne généralement avec émission d'un rayonnement électromagnétique γ :

**4- Radioactivité artificielle**

C'est une désintégration provoquée en bombardant des noyaux (cibles) par des particules (projectiles) sub-atomiques (${}^1_1 p$, ${}^1_0 n$, ${}^2_1 H$, α ,...). Les lois de Soddy sont vérifiées



Cette notation de réaction nucléaire peut être simplifiée ou abrégée comme suit :



Exemple :



Important et à retenir

Dans le cas où le noyau formé est radioactif, il se désintègre à son tour jusqu'à ce que le noyau formé soit stable. Ainsi l'ensemble de ces radionucléides constitue une famille radioactive. Il existe 4 familles radioactives :

* 3 familles radioactives naturelles qui aboutissent toutes à la formation d'un isotope stable : le Plomb (Pb)

* 1 famille radioactive artificielle qui conduit à la formation du noyau stable : le Bismuth (Bi)

↳ Bilan énergétique

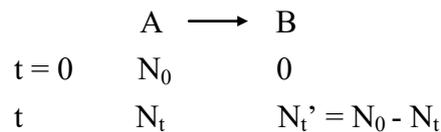
On considère le cas général d'une réaction nucléaire :
$$\underbrace{{}^{A_1}_{Z_1}X_1 + {}^{A_2}_{Z_2}X_2}_{\text{Réactifs}} \rightarrow \underbrace{{}^{A_3}_{Z_3}X_3 + {}^{A_4}_{Z_4}X_4}_{\text{Produits}}$$

D'après l'équivalence masse-énergie (relation d'Einstein), la variation d'énergie $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$ de la réaction correspond à la variation de masse $\Delta m = (m_3 + m_4) - (m_1 + m_2) = m_{\text{produits}} - m_{\text{réactifs}}$

Donc :
$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = (m_{\text{produits}} - m_{\text{réactifs}}) \cdot c^2$$

5- Loi de désintégration (ou décroissance) radioactive

Soit un nombre N_t d'atomes radioactifs (nucléide : A) d'une espèce présente à l'instant t . Entre $t+dt$ un certain nombre de noyaux se désintègrent et changent de nature (nucléide : B). On appelle dN la variation du nombre d'atome entre ces deux temps. Cette variation est proportionnelle au nombre N_t d'atomes à l'instant t , dépend du nucléide considéré et de l'instant t .



$$dN = -\lambda dt$$

le signe (-) vient du fait que N diminue au cours du temps

λ : constante radioactive positive, qui s'exprime en unité de temps.

N_0 : nombre de radionucléide initiaux à $t = 0$

N_t : nombre de radionucléide restant à t

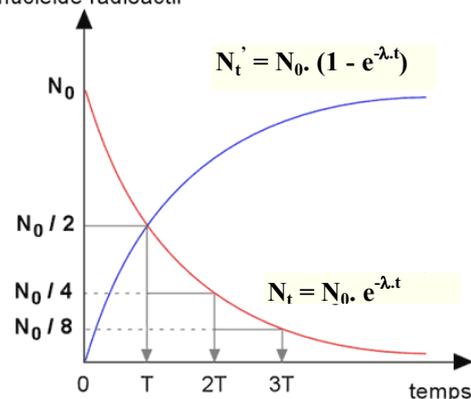
N_t' : nombre de radionucléide formé à t

En intégrant l'équation différentielle on obtient :

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_{t=0}^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\lambda \cdot t$$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda \cdot t}$$

nombre d'atomes
du nucléide radioactif



Comme on peut exprimer cette loi de désintégration des radionucléides en fonction de la masse :

Sachant que :

$$m(t) = \frac{N(t) \times M}{N_A}$$

M : masse molaire du radionucléide
 $m(t)$: masse du radionucléide à t
 $N(t)$: nombre de radionucléide restant à t
 N_A : nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$

On obtient :

$$m_t = m_0 e^{-\lambda t}$$

6- Période radioactive « T » (ou demi-vie radioactive)

Par définition la période notée $t_{1/2}$ ou T , est le temps nécessaire pour lequel la moitié des noyaux initiaux (N_0) se désintègrent.

$$\text{Ainsi : } t = T \longrightarrow N = N_0/2 \qquad \ln \frac{N_0/2}{N_0} = -\lambda T \Rightarrow \ln 2 = \lambda T$$

En remplaçant dans la loi de désintégration on obtient :

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Il faut retenir que plus le temps de demi-vie est court, plus λ est élevé, donc plus la désintégration est rapide

$$\begin{array}{l} t = T \Rightarrow N = N_0/2 \\ t = 2T \Rightarrow N = N_0/2^2 \\ t = 3T \Rightarrow N = N_0/2^3 \\ \vdots \\ t = nT \Rightarrow N = N_0/2^n \end{array}$$

7- Activité « A »

Par définition l'activité « A » d'un radionucléide est égale au nombre de désintégration qui se produit par unité de temps (généralement temps en seconde). L'activité peut être perçue comme une vitesse de désintégration.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad \Leftrightarrow \quad A = A_0 e^{-\lambda t}$$

L'unité dans laquelle s'exprime l'activité A est le Becquerel dont le symbole est Bq (1 Bq = 1 désintégration par seconde (dps)). Le Curie (Ci) est aussi une unité d'activité. C'est l'activité à 1% près, de 1g de ^{222}Ra de période 1600 ans. $1\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^{10}$ dps.

Le concept de l'activité d'une source peut servir à la datation d'un objet (âge de pièces archéologiques).

↳ Datation

☞ Principe

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \Rightarrow \frac{A}{A_0} = e^{-\lambda t} \Rightarrow \ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = -\lambda \cdot t$$

$$t = \frac{\ln A/A_0}{\lambda}$$

En connaissant un radioélément contenu dans l'objet, on détermine sa constante λ .
On peut mesurer A , si l'on connaît l'activité A_0 de l'échantillon, alors on peut connaître la date d'origine « t » de l'objet.

☞ Datation au carbone 14

La proportion de carbone 14 par rapport à l'isotope 12 abondant est de l'ordre de 10^{-12} , elle est à peu près constante car il est régénéré dans la haute atmosphère par l'interaction de neutrons cosmiques avec des noyaux d'azote :



Ce carbone 14 se mélange au carbone ordinaire de l'environnement et est ingéré par tous les organismes vivants : dissolution du CO_2 dans l'eau puis absorption, photosynthèse, respiration,... les tissus fixent ainsi l'élément carbone. La proportion de carbone 14 dans les tissus est donc identique à celle de l'atmosphère tant que l'organisme est en vie. A la mort de l'organisme, la quantité de carbone 14, radioactif β^- , diminue avec une période d'environ 5700 ± 30 ans selon la loi de décroissance radioactive. Dès lors, si on compare l'activité d'un échantillon vivant à celle d'un échantillon mort (ancien), on peut déterminer l'âge de l'échantillon ancien (objet en bois, restes humains ou animaux,...)

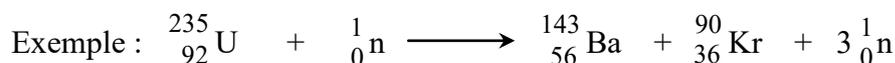
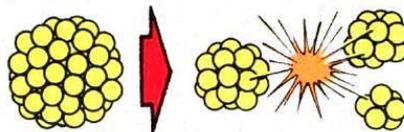
Important et à retenir

La datation au C14 se limite aux matériaux organiques d'âge inférieur à 50000 ans, on considère que la méthode est fiable jusqu'à 30000ans. Il faut noter qu'il existe d'autres méthodes de datation, comme la méthode Potassium/Argon ou Rubidium/strontium qui permettent de déterminer des âges supérieurs à 50000ans, par exemple : l'âge de la formation de la terre.

8- Différents types de réaction nucléaire

8-1 La fission nucléaire

Concerne les noyaux extrêmement lourds qui se désintègrent pour donner naissance à des noyaux plus légers.



Lorsque le noyau d'un atome lourd comme l'uranium 235 fissionne (ou se fragmente) en deux noyaux plus petits, il se produit un événement remarquable : l'addition des masses des deux noyaux résiduels est inférieure à la masse du gros noyau d'origine.

Question : Où est donc passée cette masse manquante?

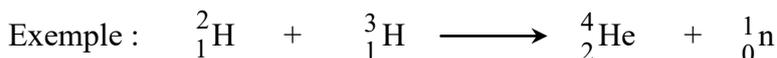
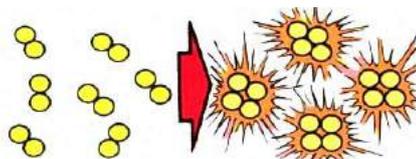
Elle s'est transformée en une énorme quantité d'énergie (selon l'équivalence masse-énergie d'Einstein). De plus, cette fission produit d'autres neutrons qui eux-mêmes iront briser d'autres noyaux d'uranium.... On assiste alors à une réaction en chaîne.

Important et à retenir

- ☞ Si cette réaction est contrôlée dans une centrale nucléaire, elle produit de l'énergie qui actionnera une turbine électrique.
- ☞ Si cette réaction n'est pas contrôlée et s'emballe, elle produit une explosion de type bombe atomique (testée à Hiroshima).
- ☞ L'énergie libérée par la fission d'un noyau est : $E_{\text{libérée}} = E_{\text{réactifs}} - E_{\text{produits}} > 0$. La réaction de fission est donc une réaction endothermique c'est-à-dire une réaction qui s'accompagne d'une adsorption d'énergie ($E > 0$).

8-2 La fusion nucléaire

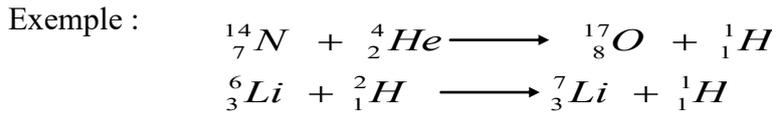
C'est en gros l'inverse de la fission. Elle consiste à former un noyau plus lourd à partir de l'union de noyaux plus légers.



Lorsque deux noyaux d'atomes comme l'hydrogène se percutent et fusionnent en un noyau plus gros, une énorme énergie se dégage. Cette énergie est produite de la différence de masse annihilée (masse finale du gros noyau est plus petite que la somme des masses des deux noyaux initiaux). Pour pouvoir provoquer une telle réaction de fusion, il faut forcer les noyaux, tous chargés positivement, à se rapprocher et à vaincre leur répulsion mutuelle (comme deux aimants qui se repoussent) : Ceci n'est possible qu'à de très hautes températures (la température correspond à l'intensité des chocs entre les particules). Voilà pourquoi la réaction de fusion nucléaire est aussi appelée **réaction thermonucléaire** (thermo = chaleur). Cette réaction non contrôlée a été utilisée dans la bombe à hydrogène ou **bombe H**.

Important est à retenir

- ☞ La réaction de fusion s'accompagne d'un dégagement d'énergie ($E < 0$) c'est donc une réaction exothermique.
- ☞ **La transmutation nucléaire** est un autre type de réaction de fusion qui utilise le plus souvent des particules : α , ou protons ou deutons comme particules de bombardement. Le nucléide résultant présente ainsi une masse égale ou voisine à celle du noyau cible. Le noyau formé peut être stable ou lui-même radioactif



↳ Applications médicales

Plusieurs isotopes radioactifs artificiels sont utilisés dans les diagnostics ou les traitements médicaux.

- Ainsi le ${}_{27}^{57}\text{Co}^*$ est utilisé dans le traitement du cancer. Le rayonnement accompagnant la désintégration détruit les cellules, particulièrement les cellules jeunes. Il exerce ainsi une action relativement sélective sur les cellules cancéreuses.
- Le rayonnement radioactif impressionne les films photographiques. Aussi l'ingestion de produits radioactifs qui se fixent de façon privilégiée sur un organe donne des autoradiographies qui permettent de déceler d'éventuelles anomalies.
- C'est le cas par exemple de l'iode radioactif ${}_{53}^{131}\text{I}^*$ qui, en se fixant sur la thyroxine, hormone contenant de l'iode et sécrétée par la glande thyroïde, permet l'autoradiographie de la glande.

Exercices d'auto-évaluation

- 1- Soit le nucléide ${}^{20}_9\text{F}$. Quelle est la constitution du noyau. Quelle est le défaut de masse correspondant. En déduire l'énergie de liaison en joule et en MeV.
- 2- Le noyau de l'atome de Lithium est formé de 4 neutrons et de 3 protons. Calculer en u.m.a la masse théorique du noyau. La comparer à sa valeur réelle de 7,01601 u. Calculer l'énergie de liaison du noyau en joule et en MeV.
- 3- Le cuivre naturel ($Z = 29$) est composé de deux isotopes stables dont les masses atomiques sont : $M^{63}\text{Cu} = 62,929$ u et $M^{65}\text{Cu} = 64,927$ u. Sachant que la masse atomique du mélange isotopique est 63,5 u.
- Calculer l'abondance de ces deux isotopes.
 - Quel isotope estimez-vous le plus stable. Calculer l'énergie de liaison par nucléon de chacun. Justifier la réponse précédente.
- 4- Le cobalt ${}^{59}_{27}\text{Co}$ est bombardé par des neutrons, le noyau capture alors un neutron pour donner un isotope radioactif qui émet un rayonnement β . Ecrire les réactions nucléaires de formation et de désintégration de l'isotope. Donner l'abréviation ainsi que la nature de chacune.
- 5- Compléter la réaction nucléaire suivante : ${}^{35}_{16}\text{S} \rightarrow {}^{35}_{17}\text{Cl} + \dots$
La période du soufre radioactif (${}^{35}_{16}\text{S}$) est de 88 jours. Calculer :
- le temps qu'il faut pour que la quantité de soufre diminue de 20%, 75% et 90% en partant d'un échantillon de 100 noyaux.
 - la masse du soufre non désintégrée après 176 jours, sachant que sa masse de départ est de 1 g.
- 6- Compléter la notation abrégée suivante et écrire la réaction nucléaire correspondante : ${}^{235}_{92}\text{U}(n, \dots) {}^{139}_{54}\text{Xe}, {}^{94}_{38}\text{Sr}$
- Calculer l'énergie libérée par la fission d'un noyau d'uranium 235. L'exprimer en joules et en MeV.
 - Quelle serait en « eV » l'énergie fournie par la fission d'une mole d'uranium 235.
- 7- La demi-vie ou la période du polonium (${}^{210}_{84}\text{Po}$) est $t_{1/2} = T = 138$ jours.
- Quelle est sa constante radioactive λ .
 - Un échantillon de polonium 210 a une activité $A_0 = 10^{10}$ dps. Exprimer l'activité en Ci et calculer le nombre N_0 de noyaux présents dans cet échantillon.
 - Après quelle durée l'activité sera-t-elle divisée par 4.
- 8- 25 g de carbone provenant d'une sandale de corde trouvée dans une grotte, présente une activité qui vaut 31% de celle de 25 g de carbone provenant d'un échantillon de bois récent. Calculer l'âge de la sandale. On donne : $\lambda = 1,25 \cdot 10^{-4}$ année $^{-1}$.
- 9- Par désintégration radioactive, le radium ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ se transforme en gaz inerte, le radon ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ avec émission d'une particule α . Une désintégration de 35,38% de radium a lieu tous les 1000 ans.
- Ecrire la réaction nucléaire.
 - Calculer l'énergie en MeV libérée par cette réaction.
 - Déterminer la constante radioactive de cette transformation et la période T.
 - Calculer l'activité d'un gramme de Ra en curie.
 - Le temps nécessaire pour que l'activité diminue de 1/8 de sa valeur initiale.
 - Le nombre de particules émises à partir d'un microgramme de Ra.
- On donne : $m_{\text{Ra}} = 226,0254$ u ; $m_{\text{Rn}} = 222,0176$ u ; $m_{\alpha} = 4,00260$ u ; $C = 3 \cdot 10^8$ m.s $^{-1}$

10- Le $^{14}_6\text{C}$ est un radio-isotope employé dans le domaine de la datation de pièces préhistoriques. Il se désintègre par émission de particules β .

- Ecrire les deux réactions de désintégration à envisager. Donner la nature et l'abréviation de chaque réaction.
- Laquelle de ces deux réactions est la plus convenable, sachant que le noyau qui se forme avec β contient un même nombre de protons et de neutrons.
- Quel est le temps nécessaire à l'émission de $301 \cdot 10^{21}$ particules β à partir d'une mole de $^{14}_6\text{C}$, sachant que la période est de 5590 années.
- Un échantillon de charbon de bois fraîchement préparé donne 1500 d.p.m. Quel est l'âge d'un charbon de bois préhistorique dont un échantillon de même masse que le précédent donne 232 d.p.m

11- On a trouvé par analyse qu'un échantillon d'eau de rivière contenait $8 \cdot 10^{-18}$ atomes de ^3_1H tritium par atome d'hydrogène ordinaire ^1_1H . Le tritium est radioactif et sa période est égale à 12,3 ans.

- Quelle sera la fraction de tritium par atome normal d'hydrogène, 49 ans après la récupération de l'échantillon si celui-ci est placé en un lieu où il n'y a pas possibilité de formation d'atomes de tritium par d'autres corps.
- Combien d'atomes individuels de tritium, 10 g de l'échantillon contiendrait-il 40 ans après sa récupération.

12- Le Technétium dont la période est de 6 heures est un élément chimique très utilisé en médecine nucléaire. Un mardi à 8 heures, un patient subit une scintigraphie osseuse, pour ce faire on lui injecte une dose de technétium d'activité $A = 555 \text{ MBq}$. (1 Bq correspond à 1 d.p.s)

- Calculer le nombre de noyaux de technétium reçu par le patient lors de l'injection.
- A la fin de l'examen, l'activité du patient est égale à 63% de sa valeur mesurée à 8 heures, juste après l'injection. A quelle heure se termine l'examen.

13- La fumée de la cigarette est très toxique elle contient du polonium 210. Cet élément est radioactif, il serait responsable de 1% de tous les cancers du poumon.

- Le polonium $^{210}_{86}\text{Po}$ est émetteur α . Ecrire la réaction de désintégration en identifiant le noyau formé.
- Une mesure du nombre de désintégrations d'un échantillon de tabac équivalent à une cigarette donne pour résultat 60 désintégrations en 10 minutes. Calculer l'activité de cet échantillon en d.p.s
- En fumant une cigarette, un fumeur ingère $172 \cdot 10^3$ noyaux de polonium. Au bout de combien de temps sera-t-il égal à 21500 sachant que la demi-vie du polonium est de 138 jours.
- Au bout de combien de temps peut-on considérer que le corps du fumeur ne contiendra plus que 1% de polonium radioactif.

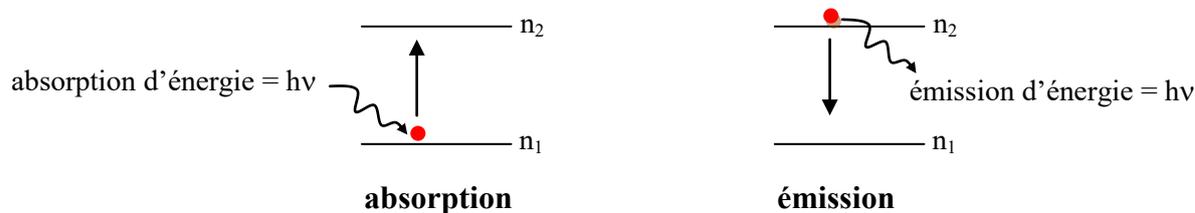
Avant l'apparition de la mécanique ondulatoire ou, plus communément, la mécanique quantique, plusieurs modèles de l'atome ont été proposés. Rutherford (vers 1905) a été le premier à présenter un modèle de l'atome. Celui-ci est constitué d'un noyau autour duquel gravitent les électrons à l'image d'un système planétaire miniaturisé. Neils Bohr (en 1913) repris le modèle instable de Rutherford et rajouta les résultats de la théorie de Planck et la quantification de l'énergie suivant la relation $E = h\nu$. Malheureusement ces modèles reflètent mal la réalité et ne permettent pas d'expliquer un certain nombre de phénomènes physiques tels que l'effet photoélectrique !

L'introduction de la mécanique quantique, une approche développée par de nombreux physiciens (Werner Heisenberg, Louis De Broglie et Erwin Schrödinger), nous apprend que l'électron gravite autour du noyau sous forme de nuage électronique. De Broglie (en 1924) proposa l'idée que l'électron était doté non seulement de propriétés corpusculaires (masse), mais également de propriétés ondulatoires (onde λ). Heisenberg, quant à lui indique qu'il n'est pas possible de donner la position exacte de l'électron. D'autre part, ce que l'équation de Schrödinger (en 1926) nous a permis de calculer, c'est la probabilité de trouver l'électron à un endroit donné de l'espace.

1- Modèle classique de l'atome : Modèle de Bohr

Le modèle de Bohr (cas de l'atome d'hydrogène) repose sur quatre postulats :

- Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m gravite autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .
- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie. Ces orbites sont dites « orbites stationnaires ».
- Lorsqu'un électron passe d'un niveau n_1 à un autre niveau n_2 ($n_2 > n_1$) il émet ou absorbe de l'énergie : $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ (ν : fréquence ; h : constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$).



- Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières précises (quantification du moment cinétique) : $mvr = n \cdot h/2\pi$ (n : nombre entier)

1-1 Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

Dans un atome de noyau immobile de charge $+Ze$ et entouré de Z électrons (cas de l'atome d'hydrogène : $Z = 1$), le système n'est stable et en équilibre que si la force d'attraction

($\vec{F}_a = \frac{k \cdot e^2}{r^2}$; $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \text{ SI}$) et la force centrifuge ($\vec{F}_c = \frac{m \cdot v^2}{r}$) sont équivalentes.

Donc on aura :

$$\vec{F}_a = \vec{F}_c \quad \Leftrightarrow \quad mv^2 = \frac{k \cdot e^2}{r} \dots\dots\dots(1)$$

a) Energie totale du système

L'énergie totale (E_T) d'un atome correspond à la somme de l'énergie cinétique ($E_C = \frac{1}{2}.mv^2$) et de l'énergie potentielle ($E_P = \int \vec{F}_a . d\vec{r} = -\frac{k.e^2}{r}$)

Ainsi on obtient :

$$E_T = E_C + E_P \quad \Leftrightarrow \quad E_T = -\frac{k.e^2}{2r} \dots\dots\dots(2)$$

b) Rayon de l'orbite

D'après le quatrième postulat de Bohr ($mvr = n.h/2\pi$), on peut noter :

$$mv^2 = \frac{n^2 . h^2}{4\pi^2 . m . r^2} \dots\dots\dots(3)$$

Si on combine l'équation (1) et (3), on obtient le rayon de l'orbite où circule l'électron, il est quantifié :

$$r_n = \frac{n^2 . h^2}{4\pi^2 k . m . e^2} \dots\dots\dots(4)$$

c) Expression de l'énergie

Si on remplace (4) dans (2), on obtient l'énergie totale quantifiée ou discrète d'un électron :

$$E_n = \frac{2\pi^2 mk^2 e^4}{n^2 . h^2} \dots\dots\dots(5)$$

Ainsi pour :

- ☞ $n = 1$ (état fondamental), l'électron occupe une orbite de rayon $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$ et d'énergie $E_1 = -13,6 \text{ eV}$
- ☞ $n = 2$ (premier état excité), $r_2 = 4r_1 = 2,116 \text{ \AA}$ et $E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$
- ☞ $n = 3$ (deuxième état excité), $r_3 = 9r_1 = 4,761 \text{ \AA}$ et $E_3 = E_1/9 = -1,51 \text{ eV}$
- ⋮

En conclusion : pour une orbite n où circule l'électron on définit :

$$r_n = 0,53.n^2 \text{ (\AA)}$$

$$E_n = -13,6/n^2 \text{ (eV)}$$

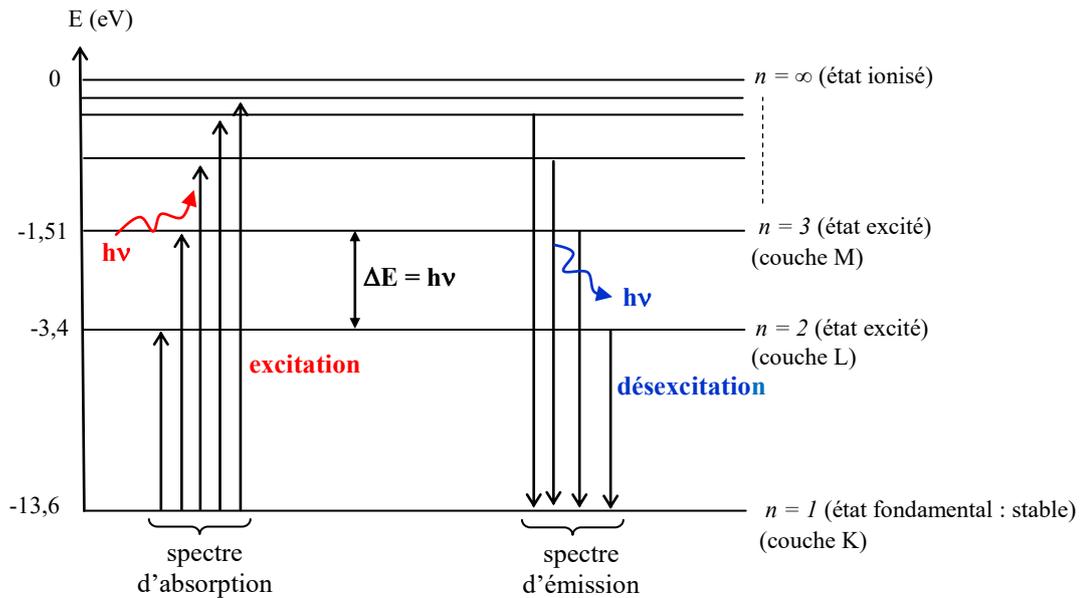
Important et à retenir

- ☞ Plus n augmente, plus r_n augmente et moins l'électron est lié au noyau. A la limite, si $n \rightarrow \infty$, l'électron est expulsé de l'atome. Ce dernier est alors ionisé.
- ☞ Si n augmente, les niveaux énergétiques se rapprochent de plus en plus.
- ☞ Le niveau d'énergie le plus bas correspond à $n = 1$. C'est l'état fondamental de l'atome. Si $n > 1$, l'atome se trouve dans un état excité.
- ☞ L'énergie d'ionisation E_{ioni} ($= E_\infty$) de l'atome d'hydrogène est l'énergie minimale qu'il faut lui fournir pour arracher l'électron à partir de l'état fondamental.

1-2 Diagramme d'énergie d'un atome

Un électron ne peut absorber ou émettre de l'énergie c'est-à-dire rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) initial n_i à un autre niveau final n_f . Ce changement d'orbites induit des lumières (photons) caractérisées par des fréquences ν reliées à l'énergie ΔE via la relation de Planck :

$$\Delta E = E_{n_f} - E_{n_i} = h \cdot \nu$$



on note que : $E_n = \frac{2\pi^2 m \cdot e^4 \cdot k^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$

avec : $\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$

$\left[\begin{array}{l} c : \text{vitesse de la lumière} = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \\ \sigma : \text{nombre d'ondes} \end{array} \right]$

Des trois relations on aura :

$$\sigma = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{c \cdot h} = \frac{2\pi^2 m \cdot e^4 \cdot k^2}{c \cdot h^3} \left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right]$$

En posant :

$$R_H = \frac{2\pi^2 m \cdot e^4 \cdot k^2}{c \cdot h^3} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (\text{constante de Rydberg})$$

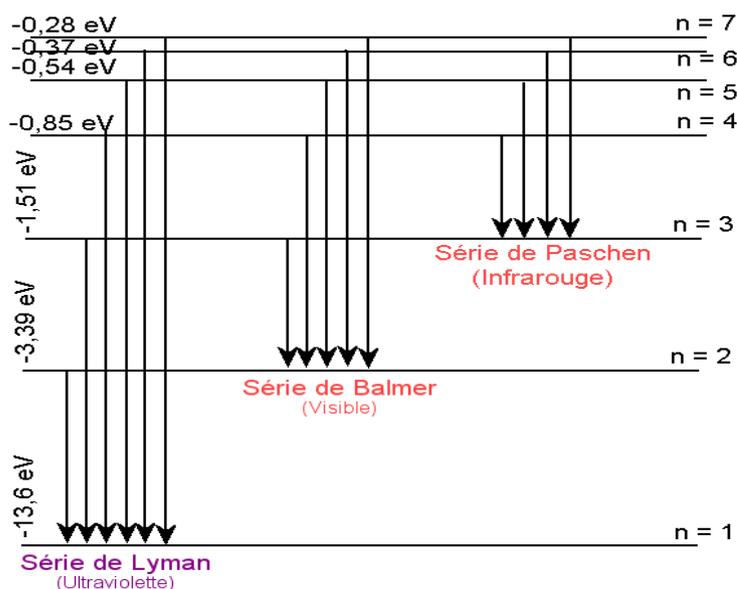
On obtient :

$$\sigma = R_H \cdot \left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right] \quad \text{ou bien} \quad \sigma = \frac{13,6}{c} \cdot \left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right] \quad (eV)$$

Cette relation permet de calculer les différentes longueurs d'ondes correspondantes aux transitions électroniques de l'hydrogène entre deux niveaux d'énergie. En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron.

Chaque groupe de raies est nommé **série** et porte le nom du savant qui l'a découvert. On distingue plusieurs séries de raies :

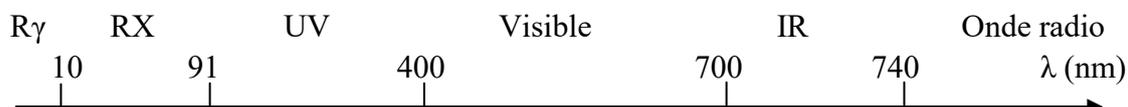
Série	Niveau		Domaine
	n_1	n_2	
Lyman	1	2..... ∞	Ultraviolet lointain
Balmer	2	3..... ∞	Visible et Ultraviolet
Paschen	3	4..... ∞	Infra rouge proche
Brachett	4	5..... ∞	Infra rouge proche
Pfund	5	6..... ∞	Infra rouge lointain



Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Important et à retenir

- ☞ Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = n+1$ cela représente la **première raie**
- ☞ Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = \infty$ cela représente la **raie limite**
- ☞ Lorsque l'électron est amené de son **état fondamental vers ∞** , on parle de l'**ionisation** de l'atome et l'énergie mise en jeu est dite **énergie d'ionisation** : $E_{ioni} = \Delta E = E_{\infty} - E_1 = 13,6 \text{ eV}$
- ☞ Le spectre de l'ensemble des radiations peut se présenter de la façon suivante :



1-3 Généralisation du modèle de Bohr aux ions hydrogénoïdes

Par définition un ion hydrogénoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un et devient ainsi un ion ne comportant qu'un seul électron et Z protons. Ainsi, les résultats et raisonnements précédents tels appliqués à l'atome d'hydrogène sont généralisables aux ions hydrogénoïdes.

Exemple : He ($Z = 2$) -----> He⁺ (possède 1 électron)
 Li ($Z = 3$) -----> Li²⁺ (possède 1 électron)

Donc, un raisonnement analogue à celui suivi dans le cas de l'atome d'hydrogène conduit aux expressions de r_n et E_n suivantes :

$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 k.m.e^2}$	ou bien	$r_n = r_1 \cdot \frac{n^2}{Z} = 0,53 \cdot \frac{n^2}{Z} \quad (A^\circ)$
$E_n = \frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{2\pi^2 m.k^2.e^4}{h^2}$	ou bien	$E_n = r_1 \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (eV)$

Il faut signaler que le modèle de Bohr assimilant un électron tournant autour du noyau s'avère une théorie approchée. Celle-ci n'arrivait pas à expliquer certains phénomènes physiques tel que les spectres d'émissions d'atomes poly-électroniques, et faisait apparaître quelques incohérences. De sorte que si le modèle de Bohr est juste, l'électron possède une trajectoire bien définie et subit une accélération. Les équations de l'électromagnétisme montrent que dans un tel cas de figure l'électron accéléré doit rayonner et perdre progressivement de l'énergie. Il doit donc se rapprocher du proton avec pour aboutissement ultime une rencontre proton/électron, autrement dit une catastrophe. Par ailleurs, dès que le nombre d'électrons n'est pas égal à 1, le modèle de Bohr même affiné ne donne pas de résultats satisfaisants. Ainsi, la physique classique est dans l'incapacité d'expliquer les phénomènes observés, il s'en suit que l'introduction de la mécanique quantique est indispensable.

2- Modèle quantique de l'atome – Notion d'orbitale atomique

Pour contourner le caractère arbitraire de l'hypothèse de Bohr relative à la quantification, la notion de mécanique quantique (ou ondulatoire) a été introduite par de nombreux physiciens (Werner Heisenberg, Louis De Broglie, Erwin Schrödinger) en tenant compte non pas de la position précise de l'électron, mais de sa probabilité de présence en un point de l'espace.

2-1 Dualité onde-corpuscule – Onde de De Broglie

La physique quantique associe une onde et une particule. Cette association se traduit par la dualité onde-corpuscule, un paradoxe qui concilie du continu (onde) avec du discontinu (corpuscule). L'exemple le plus représentatif est celui de la lumière qui se présente tantôt sous un aspect ondulatoire (théorie de Maxwell) et tantôt sous un aspect corpusculaire (théorie d'Einstein). Principe selon lequel la lumière est perçue comme un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , constitué d'un jet de particules (les photos) sans masse se propageant à la vitesse de la lumière ($c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$). Chaque photo

transporte un quantum d'énergie donnée par la relation de Bohr : $E = h \cdot \nu$ (h : constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s) et comme $\nu = c/\lambda$, alors la relation peut s'écrire : $E = h \cdot c/\lambda$

Par analogie avec les photons, Louis De Broglie (1924), à son tour, associa à chaque particule de la matière l'aspect ondulatoire. Il s'en suit qu'à toute particule matérielle (comme l'électron) douée d'une quantité de mouvement $p = m \cdot v$ est associée une longueur d'onde dite de De Broglie : $\lambda = h/p$

Il en résulte :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

2-2 Effet Photoélectrique

Basé sur le concept onde-corpuscule, l'effet photoélectrique est défini comme une interaction entre un photon et un électron. Ce phénomène fut découvert expérimentalement lors d'une radiation par un rayonnement lumineux dans l'ultraviolet d'une plaque métallique qui a provoqué une photoémission.

L'interprétation de ce phénomène revient à Einstein grâce à la théorie des quanta, formulée quelques années par Planck. Il proposa de concevoir la lumière comme un flux de particule (les photons) dotée d'une énergie $E = h\nu$. Sur son parcours, chaque photon peut éventuellement rencontrer un électron du métal et lui céder instantanément son énergie. Lorsqu'un électron absorbe un photon, trois cas peuvent être envisagés :

- L'énergie du photon est inférieure au travail d'expulsion de l'électron. Cela correspond à ce que l'énergie du photon est insuffisante pour extraire un électron du métal. Ainsi, l'effet photoélectrique ne se produit pas et l'électron reste dans le réseau métallique.
- L'énergie du photon est égale au travail de sortie de l'électron. Cela correspond à ce que l'énergie du photon suffit juste à arracher l'électron du métal. Ainsi, la fréquence du photon (ν) correspond à la fréquence du seuil du métal (ν_0).
- L'énergie du photon est supérieure au travail d'expulsion de l'électron. Cela correspond à ce que l'électron capte l'énergie du photon. Une partie de cette énergie sert à libérer l'électron du métal (effet photoélectrique) et l'autre partie est conservée par l'électron sous une forme cinétique qui lui permet de se déplacer.

2-3 Principe d'incertitude d'Heisenberg

Ce principe énonce qu'il est impossible de connaître simultanément la quantité de mouvement ($p = m\nu$) et la position précise de l'électron. La conséquence de ce principe est qu'il n'est possible d'attribuer une trajectoire précise sous forme d'orbite à l'électron tel énoncé par Bohr. Devant cette impossibilité, la notion de probabilité de présence de l'électron autour du noyau est introduite.

2-4 Equation de Schrödinger

L'introduction de l'équation de Schrödinger (équation mathématique) est considérée comme l'équation clef de la théorie quantique. Cette équation concilie la nature ondulatoire des particules avec le principe d'incertitude de Heisenberg. De sorte que l'équation de Schrödinger associe à toute particule (et en particulier à l'électron) une (des) fonction(s) d'onde(s) représentée(s) par la lettre psi (Ψ). Cette fonction d'onde, dite aussi

orbitale atomique (O.A), caractérise la position de(s) l'électron(s) selon les coordonnées spatiales (x,y,z) à un instant t , et que le carré de la fonction d'onde ($\Psi^2(x,y,z,t)$) désigne une densité de probabilité de présence de l'électron. Dans ce sens, $\Psi^2 \Delta V$ représente la probabilité de trouver l'électron dans un petit élément de volume ΔV dans un région spatiale (x,y,z) entourant le noyau à un instant t .

Il faut savoir que la résolution de l'équation de Schrödinger est extrêmement complexe qui nécessite certaines connaissances mathématiques. De ce fait, nous nous contenterons d'introduire les quatre nombres spécifiques apparaissant dans la solution de l'équation de Schrödinger. Ces nombres sont dit les nombres quantiques : n , l , m et s . Les trois premiers définissent la nature géométrique de l'orbitale atomique dans laquelle on trouve l'électron, qui lui est défini par le quatrième nombre quantique s .

3- Les nombres quantiques

Les nombres quantiques ne peuvent prendre que certaines valeurs permises. Ces valeurs sont déduites soit de l'expérience (à partir de l'étude des spectres d'émission) ou de la théorie (à partir de la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger).

3-1 Le nombre quantique principal « n »

C'est un nombre entier positif ($n \in \mathbb{N}^*$) qui définit l'énergie moyenne de l'électron par rapport au noyau. Plus la valeur de n sera grande, plus l'énergie de l'électron sera grande et plus la distance séparant l'électron du noyau sera importante du fait que la taille de l'orbitale augmente. Généralement, les niveaux énergétiques sont désignés par une lettre majuscule : K, L, M,....

Chaque niveau (ou couche) lui correspond un maximum de $2n^2$ électrons

Exemple :

Niveau : n	1	2	3	4	5
Couche	K	L	M	N	O
nombres d'e ⁻ max	2	8	18	32	50

3-2 Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) « l »

Le nombre quantique secondaire « l » est introduit car les électrons d'un même niveau « n » peuvent occuper des niveaux d'énergies légèrement différents nommés sous-niveaux (sn) ou sous-couche (sc). Par conséquent, plus la valeur de n est grande et plus il y aura de sous-couche. A retenir, que les valeurs que prend l sont des valeurs entières positives comprises entre 0 et $n-1$. De plus, chaque valeur de l représente une forme d'orbitale schématisée tel schématisé ci-dessous.

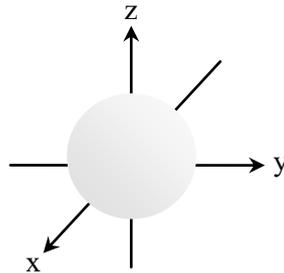
$$0 \leq l \leq n-1$$

Les différents types de sous-couches sont :

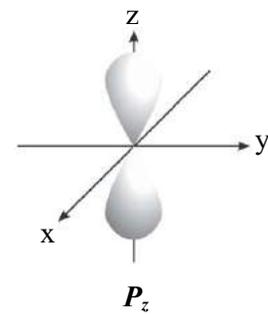
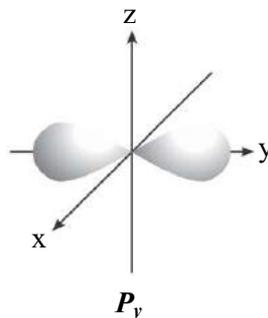
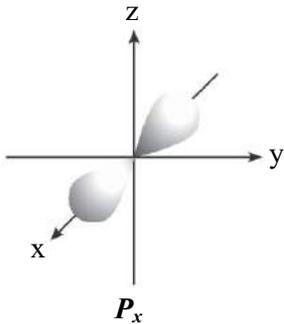
- $l = 0$ sous-couche s forme : sphérique
- $l = 1$ sous-couche p // : haltère
- $l = 2$ sous-couche d // : haltères croisés
- $l = 3$ sous-couche f // : multilobes complexes

Exemple : $n = 1 \Rightarrow l = 0$ sc : s

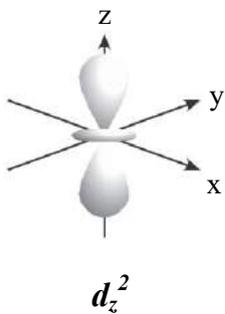
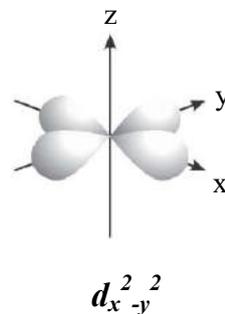
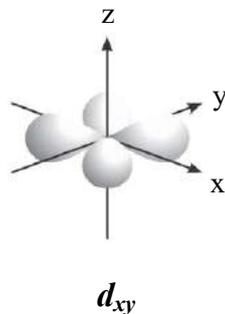
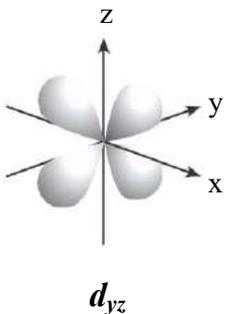
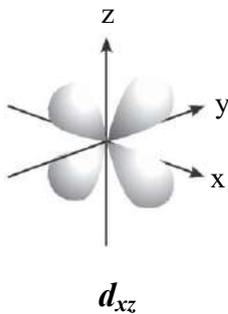
$$n = 2 \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \text{ sc : } s \\ l = 1 \text{ sc : } p \end{cases}$$



L'orbitale « s »



Les orbitales « p »



Les orbitales « d »

Représentation des orbitales atomiques

3-3 Le nombre quantique magnétique « m »

Le nombre quantique magnétique « m » caractérise les différentes possibilités d'orientation spatiale des orbitales d'une même sous-couche (voir figure ci-dessus) et prend toutes les valeurs comprises entre $-l$ et $+l$.

$$-l \leq m \leq +l \quad \text{et pour toute valeur de } l \Rightarrow m \text{ prend une valeur de } 2l+1$$

A retenir que les électrons ayant les mêmes valeurs de n et de l mais des valeurs de m différentes ont la même énergie.

Exemple :

- $l = 0$ sc : $s \Rightarrow m = 0$ 1 OA (ou 1 case quantique : s)
- $l = 1$ sc : $p \Rightarrow m = 3$ (-1, 0, +1) 3 OA (3 cases quantiques : p_x, p_y, p_z)
- $l = 2$ sc : $d \Rightarrow m = 5$ (-2, -1, 0, +1, +2) 5 OA (5 cases quantiques : $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)

3-4 Le nombre quantique de spin « s »

Le terme de spin (verbe en anglais to spin qui signifie tourner) évoque une bille tournant autour de son axe. Il caractérise les deux états de rotation possible de l'électron sur lui-même. Ainsi, l'électron produit un champ magnétique qui aura deux orientations possibles : $s = +\frac{1}{2}$ symbolisé par \uparrow ou $s = -\frac{1}{2}$ symbolisé par \downarrow .

Il faut noter que le nombre quantique de spin s ne provient pas de l'équation d'onde.

Important et à retenir

- ☞ Une orbitale atomique est définie comme une région de l'espace, entourant le noyau, où l'on a une probabilité (99%) de trouver l'électron.
- ☞ L'identification d'une orbitale atomique associée à un électron est obtenue via les trois nombres quantiques n, l, m . Chaque combinaison possible de ces trois nombres quantiques décrit une orbitale différente.
- ☞ La description de l'état quantique de l'électron est complète que si on donne la valeur des quatre nombres quantiques : n, l, m et s

Exemple récapitulatif

<u><i>n</i></u>	<u><i>l</i></u>	<u><i>m</i></u>	<u>sous-couche</u>	<u>nombre d'orbitale</u>
1	0	0	1s	1 $\uparrow\downarrow$ 2e ⁻
2	0	0	2s	1 $\uparrow\downarrow$
	1	-1, 0, 1	2p	3 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ 6e ⁻ } 8 e ⁻ max
3	0	0	3s	1 $\uparrow\downarrow$
	1	-1, 0, 1	3p	3 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d	5 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ 10e ⁻ } 18 e ⁻ max
4	0	0	4s	1 $\uparrow\downarrow$
	1	-1, 0, 1	4p	3 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
	2	-2, -1, 0, 1, 2	4d	5 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f	7 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ 14e ⁻ } 32 e ⁻ max

4- Configuration électronique des atomes

La répartition des électrons au sein des divers orbitales atomiques est appelée configuration électronique de l'atome. Il est à noter que l'écriture de la configuration électronique d'un atome peut se faire :

- ☞ Dans son état fondamental, c'est-à-dire dans son état électronique autorisé dont l'énergie est la plus basse.
- ☞ Dans son état excité, c'est-à-dire dans un état qui correspond à la transition de l'électron le plus énergétique de l'état fondamental vers une orbitale d'énergie supérieure disponible.

4-1 Principes (ou règles) régissant la structure électronique des atomes

La structure ou la configuration électronique des éléments correspond à la liste des orbitales atomiques occupées par ses *Z* électrons. Pour déterminer la structure électronique de l'atome dans son état fondamental, il faut procéder selon les règles de remplissage suivantes :

a) *Ordre énergétique (ou règle de Klechkowski ou principe de stabilité)*

Les électrons d'un atome dans son état fondamental, occupent les niveaux d'énergies les plus bas possibles. Ceci correspond au principe de l'énergie minimale qui permet d'établir une configuration électronique de l'atome la plus stable (état fondamental).

Cet ordre énergétique des orbitales atomiques suit la progression qui peut être représentée par le diagramme d'énergie ou la méthode de Klechkowski (un moyen mnémotechnique) donné ci-dessous.

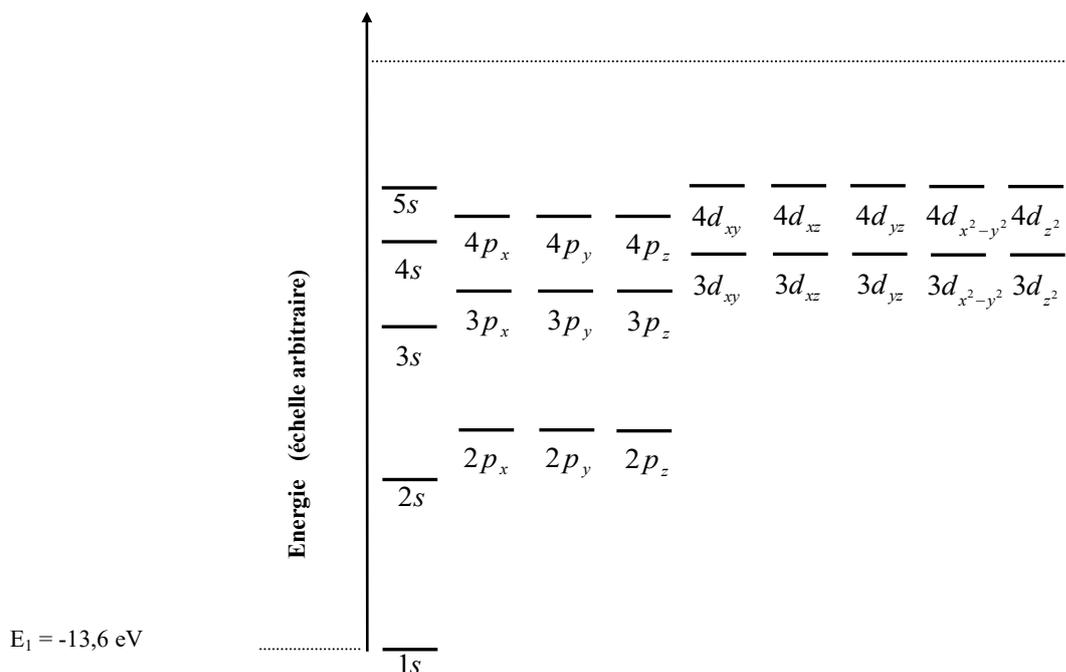


Diagramme d'énergie des orbitales atomiques des atomes polyélectroniques

Sur ce diagramme d'énergie, on constate que l'ordre énergétique de remplissage est le suivant :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < \dots$$

Il ressort de ce classement une inversion de niveau entre 4s et 3d. Il en existe d'autres et pour les identifier, on procède selon les deux règles suivantes :

- ☞ Lorsque $n+l$ est identique pour plusieurs orbitales, on doit respecter l'ordre de remplissage selon n croissant.

Exemple :

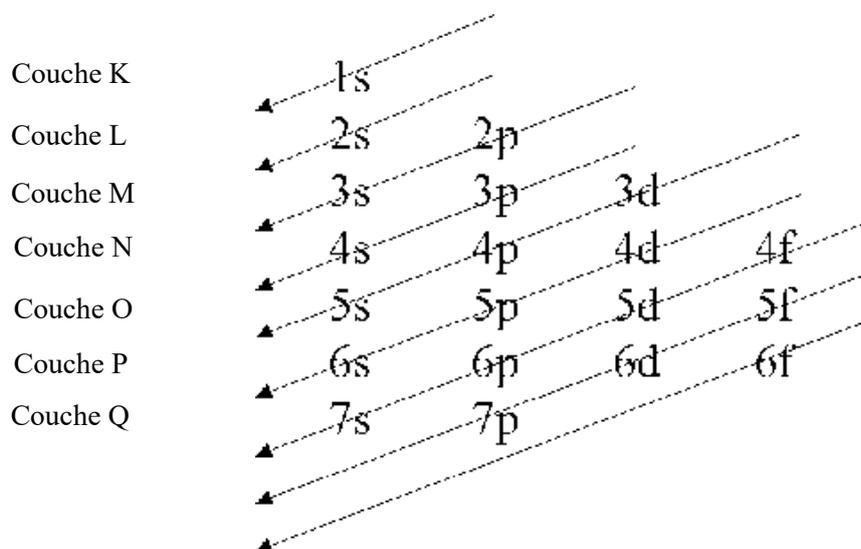
$$\left. \begin{array}{l} \text{Soit les deux orbitales : } 3p \Leftrightarrow n+l = 3 + 1 = 4 \\ \phantom{\text{Soit les deux orbitales : }} 4s \Leftrightarrow n+l = 4 + 0 = 4 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{l'ordre de remplissage est } 3p \ 4s$$

- ☞ Lorsque l'ordre de remplissage se fait selon $n+l$ croissant, alors l'orbitale ns est remplie avant $(n-1)d$

Exemple :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Soit les deux orbitales : } 4s \Leftrightarrow n+l = 4 + 0 = 4 \\ \phantom{\text{Soit les deux orbitales : }} 3d \Leftrightarrow n+l = 3 + 2 = 5 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{l'ordre de remplissage est } 4s \ 3d$$

Moyen mnémotechnique



Ordre de remplissage des orbitales atomiques – Règle de Klechkowski –

Important et à retenir

☞ Les énergies permises sont déterminées uniquement par le nombre quantique principal n et la charge Z de l'atome, et sont données par la relation :

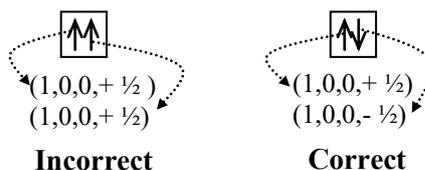
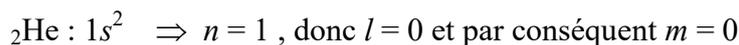
$$E_n = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{eV})$$

☞ La dernière couche remplie est dite couche externe ou couche de valence. De même les électrons qui occupent cette couche sont dits électrons de valence. Ce sont ces électrons qui interviennent dans les réactions et les liaisons chimiques.

b) Règle d'exclusion de Pauli

Cette règle énonce qu'il n'est pas possible que deux électrons aient un même état quantique, c'est-à-dire avoir leurs quatre nombres quantiques (n, l, m, s) identiques. Ceci induit, qu'il est possible de placer deux électrons (maximum) par orbitale atomique à condition qu'ils soient de spins opposés.

Exemple :



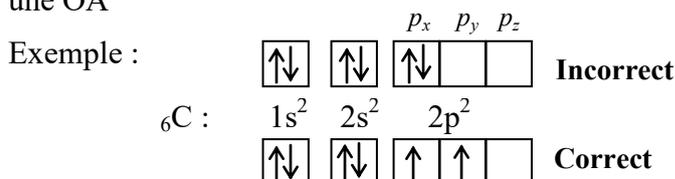
c) Règle de Hund

Dans une orbitale atomique (O.A) de même niveau énergétique, les électrons occupent le maximum d'orbitales (cases quantiques) ayant le même nombre quantique secondaire l avant de les compléter par un deuxième électron de spin opposé.

Cette règle introduit 2 notions :

☞ électron non apparié (ou célibataire, ou paramagnétique) \Leftrightarrow un seul électron dans une OA

☞ électrons appariés (ou diamagnétique) \Leftrightarrow deux électrons de spin opposé ($s = \pm 1/2$) dans une OA



Important et à retenir

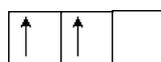
L'ordre de remplissage des orbitales s'effectue suivant la règle de Klechkowski en respectant le principe de Pauli et en appliquant la règle de Hund. Dans le cas contraire, ou une des règles est non respectées, l'atome ne sera plus dans son état fondamental mais dans un état excité.

Exemple :

Soit deux électrons dans une sous-couche p . Il existe deux possibilités:



(1)



(2)

Dans le cas (1), les électrons sont appariés (un électron avec $s = +1/2$ et l'autre électron avec $s = -1/2$), dans le cas (2), ils sont parallèles (les deux valeurs de s sont égales $(+1/2)$). La règle de Hund indique que la deuxième possibilité est la plus stable.

4-2 Ecriture de la configuration électronique

Dans l'état fondamental de l'atome, les électrons occupent les couches en commençant par la couche K, L, M,... Une couche est complètement remplie (saturée) avec $2n^2$ électrons.

Exemple de configuration électronique de quelques atomes :

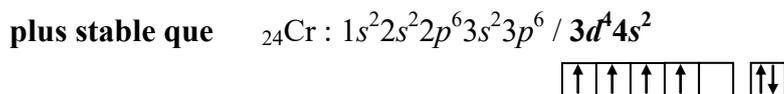
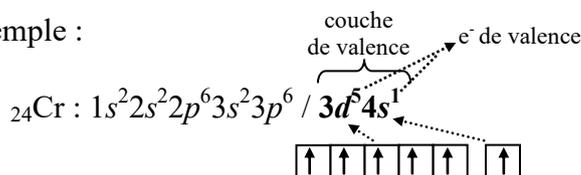
Elément	Z	Configuration	\square (1s)	\square (2s)	\square \square \square (2p)
H	1	$1s^1$	\uparrow		
He	2	$1s^2$	$\uparrow\downarrow$		
Li	3	$1s^2 2s^1$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

Important et à retenir

Certains éléments à couche externe renfermant la sous-couche « *d* » souffrent d'un certain nombre d'exception. Les règles de remplissage ne sont qu'une approximation qui décrit l'atome.

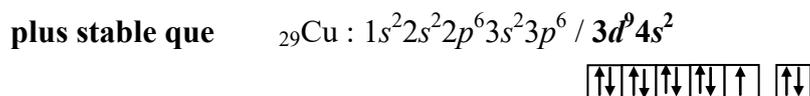
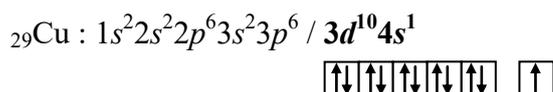
☞ Une sous-couche « *d* » à moitié remplie confère à l'élément une certaine stabilité en vertu de la règle de Hund.

Exemple :



☞ Un autre point remarquable concerne les sous-couches « *d* » saturées qui donnent une grande stabilité à l'élément.

Exemple :



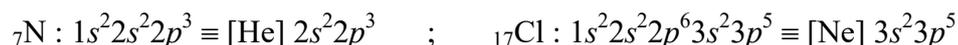
Dans les deux cas, un électron a été réquisitionné dans l'orbitale 4s de manière à pouvoir remplir à moitié ou complètement l'ensemble des orbitales 3d, ce qui confère à l'atome un supplément de stabilité

a) Simplification d'écriture de la structure électronique

Pour simplifier l'écriture de la structure électronique, il convient de ne représenter que les électrons externes ou de valence, c'est-à-dire à partir du dernier niveau occupé. Pour les électrons internes, on indique le gaz rare qui précède l'élément.

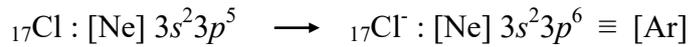
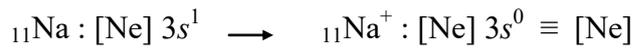
A noter que l'appellation gaz rare (noble : inerte chimiquement) désigne tout élément (atome) dont la couche externe renferme 8 électrons c'est-à-dire une structure de type : $ns^2 np^6$ (exception pour l'hélium : gaz noble qui ne présente que 2 électrons de valence).

Exemple :

**b) Structure électronique des ions**

Pour cela établir la configuration électronique de l'élément, si il s'agit d'un cation enlever un ou plusieurs électrons, si il s'agit d'un anion ajouter un ou plusieurs électrons. Dans ce cas chaque élément va essayer d'obtenir la configuration électronique du gaz rare (très stable) qui lui est le plus proche.

Exemple :



Ce sont les ions les plus stables susceptibles de se former dans le but d'acquérir la structure stable du gaz noble le plus proche.

Cette étude de configuration électronique des atomes permet de prévoir la périodicité ou la classification périodique des éléments et par conséquent la construction du tableau périodique appelée encore classification périodique de Mendeleïev.

Exercices d'auto-évaluation

1- Le spectre de l'atome d'hydrogène présente une raie d'absorption à 485 nm (située dans le domaine du visible). Déduire la transition électronique qui l'a produit.

2- Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène dans la région UV est caractérisé par les transitions allant des couches L, M, N, O vers la couche K.

- Représenter sur un diagramme énergétique les transitions électroniques correspondantes
- Calculer la longueur d'onde de chaque transition
- Calculer l'énergie correspondante à chaque niveau (L, M, N, O) de l'atome d'hydrogène.
- En déduire les énergies des 5 premiers niveaux de l'hydrogénoïde Li^{2+}

3- On considère le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. La raie limite de la série de Balmer a une longueur d'onde égale à 364 nm.

- Calculer la longueur d'onde de la raie limite de la série de Brackett
- Calculer la longueur d'onde de la quatrième raie de la série de Balmer

4- Une radiation de longueur d'onde 0,1 nm provoque l'ionisation d'un atome hydrogénoïde initialement à l'état fondamental.

- Calculer la charge nucléaire Z et l'énergie d'ionisation de cet hydrogénoïde.
- Calculer le rayon de l'orbite électronique de cet atome hydrogénoïde, pris dans son premier état excité, selon le modèle de Bohr.

5- Dans un atome, combien d'électrons peuvent-ils être caractérisés par les valeurs suivantes d'un ou plusieurs nombres quantiques ?

- a) $n = 4, l = 2$; b) $n = 2, m = 0$; c) $n = 2, l = 1, m = -1, s = -1/2$; d) $n = 4, s = +1/2$

6- Soient 3 électrons d'un même atome définis par les valeurs suivantes de nombres quantiques :

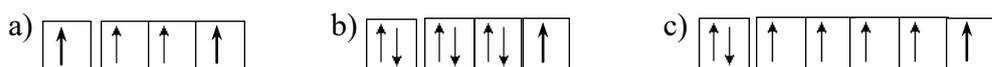
$$n = 3, l = 1, m = 0 \quad ; \quad n = 3, l = 2, m = 1 \quad ; \quad n = 4, l = 0, m = 0$$

- Identifier les sous couches correspondantes à chacun de ces électrons.
- Classer les électrons par ordre d'énergie croissant.
- Donner les valeurs des 4 nombres quantiques caractérisant chacun des électrons de C ($Z = 6$) dans son état fondamental.

7- Parmi les configurations électroniques suivantes d'un atome ou d'un ion, quelles sont celles qui correspondent à un état fondamental ? Justifier.

$$1s^1 2s^1 2p^1 \quad ; \quad 1s^2 2s^1 2p^3 \quad ; \quad 1s^2 2s^2 2p^6 \quad ; \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^1 \quad ; \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 \quad ; \\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$$

8- Parmi les configurations électroniques suivantes, quelles sont celles qui ne peuvent pas représenter l'état fondamental d'un atome ? Pourquoi ?



9 Ecrire les structures électroniques à l'aide des cases quantiques dans l'état fondamental des atomes suivants :

- ✓ le fer (${}_{26}\text{Fe}$) et de ses ions Fe^{+2} et Fe^{+3}
- ✓ le fluor (${}_{9}\text{F}$) et son ion F^-

- Indiquer les nombres quantiques qui caractérisent l'électron célibataire du fluor.
- Quelles sont les valeurs des nombres quantiques pour les électrons du fer situés dans l'orbitale d'énergie la plus élevée.

De nombreux chimistes du 19^{ème} siècle ont essayé de classer les éléments chimiques, souvent sans grand succès. C'est Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) qui proposa la classification la plus convaincante, aujourd'hui appelée classification périodique des éléments. Il ordonna les éléments suivant le nombre de masse croissant. Ce n'est qu'en 1913 que la classification évolua : on s'aperçut que si on tient compte des propriétés chimiques des éléments naturels, les éléments ne doivent pas être classés selon leurs masses atomiques mais selon leurs numéros atomiques Z croissant.

1- Description du tableau périodique

Dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, chaque élément occupe une case à l'intersection d'une ligne et d'une colonne.

☞ Chaque **ligne** horizontale représente une **période**; il y a en tout 7 périodes rassemblant l'ensemble des éléments connus, naturels ou synthétiques. La période est caractérisée par le nombre n de la couche de valence (périphérique).

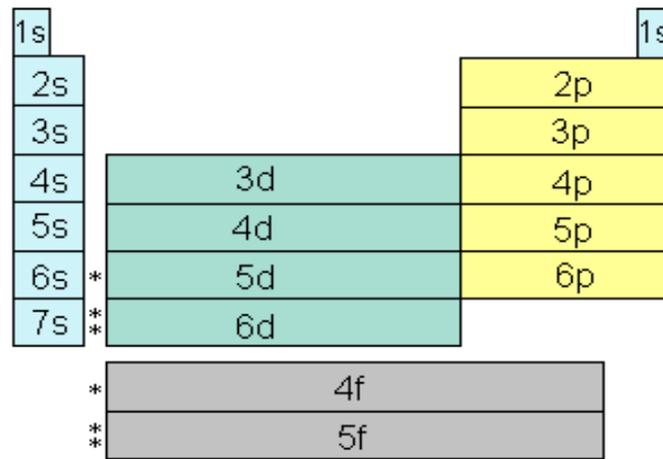
☞ Chaque **colonne** verticale représente un **groupe**; il y a en tout 18 groupes. Le groupe est caractérisé par le nombre d'électrons de valence, et numéroté par un chiffre romain de I à VIII. De plus, dans chaque groupe on distingue les sous-groupes ou les familles.

✓ **Les sous-groupes** sont désignés par la lettre **A** ou **B** :

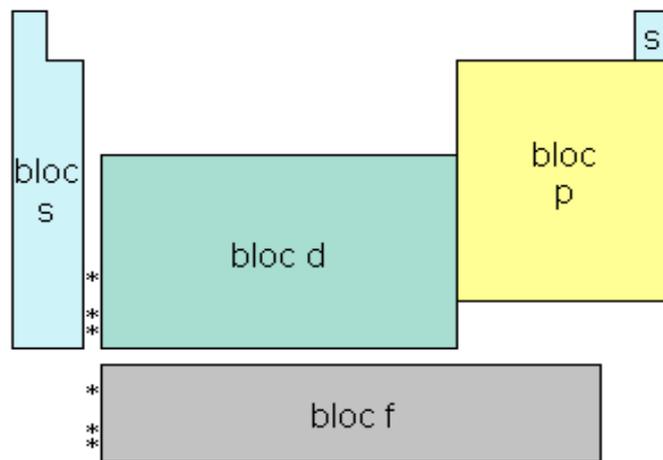
- **sous-groupe A** : les électrons de valence occupent les orbitales atomiques s et/ou p .
- **sous groupe B** : les électrons de valence occupent l'orbitale atomique d .

✓ **Les familles** se présentent en **famille principale** (blocs s ou p) et en **famille secondaire** (blocs d ou f).

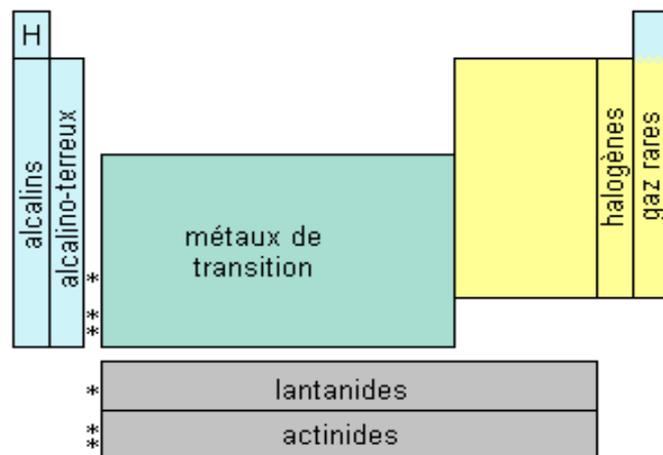
- **bloc «s»** rassemble les éléments à structure électronique externe ns^1 : famille des **alcalins** à l'exception de l'hydrogène (groupe I_A) et ns^2 : famille des **alcalino-terreux** à l'exception de l'hélium (groupe II_A)
- **bloc «p»** rassemble les éléments à structure électronique externe $ns^1 np^x$ ($1 \leq x \leq 6$), on trouve :
 - les **non métaux** ($ns^2 np^{1 \rightarrow 4}$) : groupe III_A → VI_A
 - les **halogènes** ($ns^1 np^5$) : groupe VII_A
 - les **gaz nobles** ($ns^2 np^6$) : groupe VIII_A
- **bloc «d»** rassemble les éléments à structure externe $ns^2 (n-1)d^y$ ($1 \leq y \leq 10$). Les éléments sont dits **métaux de transition** (groupe III_B → VIII_B). Les éléments appartenant au groupe VIII_B, refermant 3 colonnes, sont dits la **triade** : **Fe** ($4s^2 3d^6$), **Co** ($4s^2 3d^7$), **Ni** ($4s^2 3d^8$) du fait de la similitude de leurs propriétés chimiques
- **bloc «f»** rassemble les éléments à structure externe $ns^2 (n-1)d^y (n-2)f^k$ ($y = 0$ ou 1 ; $1 \leq k \leq 14$).
 - remplissage de la sous-couche **4f** : famille des **lanthanides** ou **terres rares**
 - remplissage de la sous-couche **5f** : famille des **actinides**



Découpage du tableau périodique suivant le remplissage des sous-couches



Découpage du tableau périodique suivant les blocs

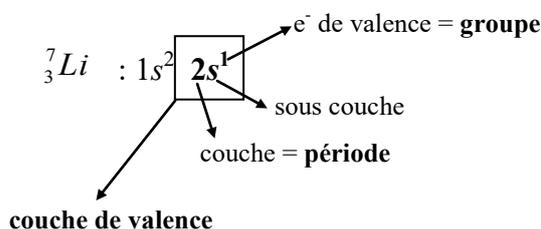


Découpage du tableau périodique suivant la famille des éléments

- * : lanthanides ⇔ Z = 57-71
- ** : actinides ⇔ Z = 89-103

Exemple :

Situer les éléments suivants : ${}^2\text{He}$, ${}^3\text{Li}$, ${}^6\text{C}$, ${}^{18}\text{Ar}$, ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{27}\text{Co}$ et ${}^{17}\text{Cl}$ dans le tableau périodique (période, groupe, sous groupe et bloc).



donc : ${}^7_3\text{Li} \in 2^{\text{ème}}$ période ; groupe I_A ; bloc s ; famille des alcalins

Elément	structure	période	groupe/sous-groupe	bloc	famille
${}^2\text{He}$	$1s^2$	1	II_A	s	gaz noble
${}^3\text{Li}$	$[\text{He}] 2s^1$	2	I_A	s	alcalin
${}^6\text{C}$	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	2	IV_A	p	non métaux
${}^{17}\text{Cl}$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	3	VII_A	p	halogène
${}^{18}\text{Ar}$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	3	VIII_A	p	gaz noble
${}^{24}\text{Cr}$	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	4	VI_B	d	métaux de transition
${}^{27}\text{Co}$	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	4	VIII_B	d	métaux de transition

Important et à retenir

Il est possible de donner le nombre d'éléments x que peut renfermer une période et ceci à partir de la formule suivante :

$$\Leftrightarrow x = \frac{1}{2}(n+1)^2 \quad \text{si } n \text{ est impair (} n : \text{couche (nombre quantique principal))}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{1}{2}(n+2)^2 \quad \text{si } n \text{ est pair}$$

Exemple :

Couche de valence (n)	1	2	3	4
Nombre d'élément	2	8	8	18

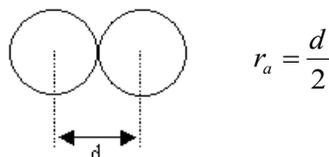
2- Evolution des propriétés physiques des éléments au sein du tableau périodique

Les propriétés chimiques d'un élément dépendent essentiellement de ses électrons de valence qui sont les plus énergétiques et donc les plus réactifs. Comme le tableau périodique est construit en regroupant les éléments en fonction de leur structure électronique de valence, il apparaît logique que les éléments d'un même groupe (colonne) possèdent des propriétés chimiques similaires, mais que les propriétés varient en traversant une période du tableau périodique. Il existe donc des tendances prédictibles pour les propriétés chimiques des éléments, ce sont les lois périodiques.

2-1 Rayon atomique « r_a »

Lorsqu'on parle de la grosseur des atomes, et de ses variations en fonction du numéro atomique Z , on admet implicitement qu'ils ont une forme sphérique. Leur grosseur est donc définie par la valeur de leur rayon atomique noté r_a .

Il est à noter, que le rayon atomique r_a d'un élément correspond à la moitié de la distance entre deux atomes voisins de cet élément pris dans les conditions standard.



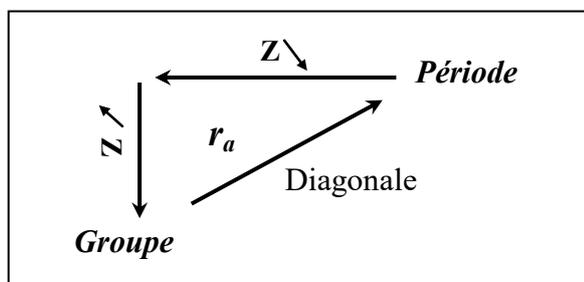
☞ Dans une **période**, le nombre de couches (niveaux : n) est constant, mais le nombre d'électrons Z augmente et ils se rapprochent d'autant plus du noyau que celui-ci exerce sur eux une force d'attraction plus forte et par conséquent le rayon atomique diminue.

$$(F_{att} = \frac{q_{noyau} \cdot q_{electron}}{r_a^2})$$

☞ Dans un **groupe**, chaque élément possède une couche électronique de plus que celui qui est au-dessus de lui. Donc le volume atomique augmente régulièrement avec Z , ce qui induit une force d'attraction noyau-électrons plus faible avec l'augmentation du rayon atomique.

On résumé ————

- dans une période r_a croît quand Z décroît de droite à gauche
- dans un groupe r_a croît quand Z croît de bas en haut



Important et à retenir

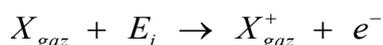
☞ La force d'attraction réellement perçue par un électron est inférieure à celle qu'il percevait s'il était seul. On dit que les autres électrons font écran entre lui et le noyau. Afin de tenir compte de cet **effet d'écran**, on définit pour le noyau une **charge nucléaire effective** différente de sa charge réelle $+Z$.

☞ La formation d'un ion à partir d'un atome s'accompagne d'une importante variation de volume. Les cations (perte d'électrons) sont moins volumineux que les atomes dont ils dérivent, même si la couche externe n'a pas complètement disparue. Les anions (gain d'électrons) sont, au contraire, plus volumineux que l'atome neutre.

$$r_a^+ < r_a < r_a^-$$

2-2. Energie d'ionisation « E_i ou I »

L'énergie d'ionisation E_i correspond à l'énergie à fournir pour arracher un électron à un élément X, dans son état gazeux, pour former le cation.



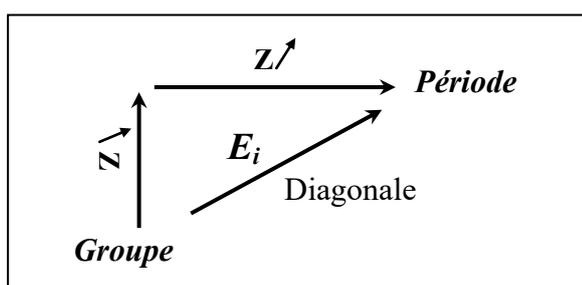
Il faut signaler que le phénomène d'ionisation ne se limite pas à l'arrachement d'un électron. Si l'atome possède plusieurs électrons, il existera plusieurs énergies d'ionisation ($E_{i1}, E_{i2}, E_{i3}, \dots$) jusqu'à épuisement des électrons. Cependant, l'énergie d'ionisation augmente avec le nombre d'électrons à arracher c'est-à-dire que : $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < \dots$. La variation de E_i révèle la force avec laquelle les électrons, se trouvant dans les différentes couches et sous couches, sont liés au noyau. Plus l'électron est proche du noyau, plus la force d'attraction électron-noyau augmente et par conséquent E_i augmente.

☞ Dans une **période**, E_i augmente à peu près régulièrement quand Z croît ; ceci correspond à une augmentation continue de la charge du noyau, et à une augmentation en parallèle de la charge effective

☞ Dans un **groupe** quelconque, E_i diminue quand Z augmente. Ce phénomène est dû à un effet d'écran croissant des électrons périphériques qui diminuent la charge élevée positive du noyau vue par l'électron le plus externe appelée charge effective, lequel est moins lié au noyau que les autres électrons.

On résumé ————

- dans une période E_i croît quand Z croît de gauche à droite
- dans un groupe E_i croît quand Z décroît de bas en haut



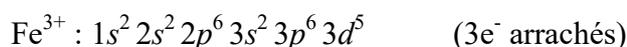
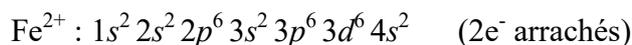
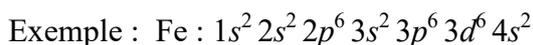
Important est à retenir

- ☞ Les gaz rares (couche externe : $ns^2 np^6$) sont caractérisés par une E_i la plus élevée.
- ☞ Les éléments ayant de faibles E_i perdent facilement un ou plusieurs électrons, ils sont dits **réducteurs** (facilement oxydable)



↙
réducteur

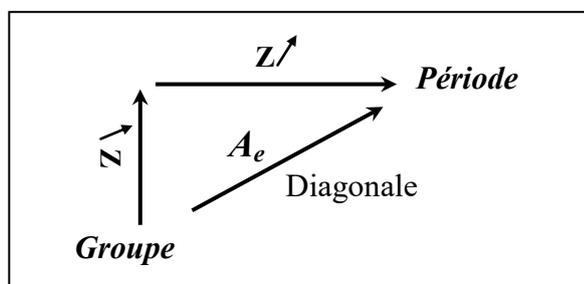
- ☞ L'ordre de départ des électrons se fait selon l'ordre décroissant de E_i : les électrons périphériques partiront en premier.

**2-3. Affinité électronique « A_e »**

L'affinité électronique A_e est l'énergie qui accompagne la capture d'un électron par un élément X, dans son état gazeux, pour former l'anion.



Par comparaison avec l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique lui serait équivalente en valeur absolue. Ceci induit que A_e varie dans le même sens que E_i dans le tableau périodique.

**Important est à retenir**

- ☞ Les halogènes (couche externe : $ns^2 np^5$) sont caractérisés par des valeurs de A_e les plus négatives.
- ☞ Les gaz rares ($ns^2 np^6$) et les métaux alcalins (ns^1) aux alcalino-terreux (ns^2), à l'exception de Be, sont tous caractérisés par une A_e positive.
- ☞ Les éléments possédant une faible A_e captent facilement un ou plusieurs électrons, ils sont dits **oxydants** (facilement réductible).



↙
oxydant

2-4. Électronégativité « E_n ou χ »

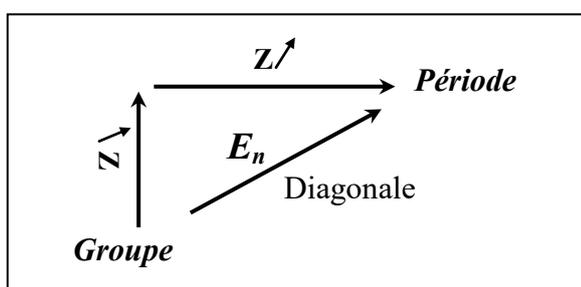
L'électronégativité est définie comme étant la capacité d'un atome d'attirer vers lui l'électron de l'atome voisin au sein d'un édifice moléculaire.

Il faut noter que l'atome qui capte l'électron est dit électronégatif et celui qui cède l'électron est dit électropositif.

Plusieurs définitions avaient été proposées pour cette mesure de l'électronégativité. Parmi celles-ci, la définition proposée par Mulliken est la plus fondamentale et la plus usuelle. Selon Mulliken l'électronégativité χ est mesurée par la moyenne algébrique de l'énergie de première ionisation et de l'affinité électronique :

$$\chi = \frac{E_i + A_e}{2}$$

De ce fait l'électronégativité χ d'un élément évolue dans le même sens que E_i et/ou A_e dans le tableau périodique :



Important est à retenir

Soit une molécule AB, l'atome A prendra plus facilement l'électron de l'atome B que si :

- l'affinité électronique A_e de A est plus élevée.
- l'énergie d'ionisation E_i de B est plus faible.

Ainsi :

- A est un élément attracteur d'électrons est appelé atome **électronégatif**
- B est un élément donneur d'électrons est appelé atome **électropositif**

Exercices d'auto-évaluation

1- Donner sous forme d'un tableau de 4 colonnes, les caractéristiques suivantes des éléments ayant moins de 36 électrons et possédant à l'état fondamental 3 électrons célibataires.

- nombre total d'électrons de l'élément.
- configuration électronique de l'élément.
- numéro de la période qui contient l'élément.
- numéro du groupe qui contient l'élément (groupe et sous groupe).

2- On considère les éléments : ${}_{20}\text{Ca}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{38}\text{Sr}$, ${}_{51}\text{Sb}$, ${}_{28}\text{Ni}$

- Quels sont parmi ces éléments ceux qui appartiennent à la même période et ceux qui appartiennent au même groupe.

- Attribuer à chaque élément son électronégativité prise parmi les valeurs suivantes : 1,04 ; 2,06 ; 1,75 ; 0,99 ; 1,82

3- Parmi les éléments suivants : ${}_{55}\text{Cs}$, ${}_{38}\text{Sr}$, ${}_{21}\text{Sc}$, ${}_{9}\text{F}$, identifier l'élément :

- ✓ le plus électronégatif.
- ✓ de plus grand rayon atomique.
- ✓ qui possède l'énergie de première ionisation la plus importante.

Attribuer à chaque élément un ou plusieurs qualificatifs choisis parmi les suivants : halogène, alcalin, alcalino-terreux, métal de transition.

4- On considère un atome A dont le numéro atomique est $Z = 82$ et un atome B dont le numéro atomique est $Z = 8$.

- Etablissez la configuration électronique de l'atome A.
- Etablissez la configuration électronique de l'atome B.
- Placez les éléments A et B dans le tableau périodique en donnant leur période, leur groupe et leur bloc.
- Donnez tous les ions stables de ces deux atomes. Justifiez votre réponse.
- Entre les atomes A et B lequel possède :
 - l'énergie de première ionisation la plus élevée.
 - le rayon atomique le plus élevé.

5- Soient les éléments X et Y dont les numéros atomiques sont Z et $2Z + 3$. Sachant que X appartient à la 3^{ème} période groupe II_A .

- Situer les atomes dans le tableau périodique et indiquer lequel appartient aux éléments de transitions.
- Donner les quatre nombres quantiques de chacun des électrons célibataires de l'atome le plus électronégatif.
- Donner la configuration électronique de l'ion le plus probable obtenu avec l'atome le moins électronégatif, c'est-à-dire le plus électropositif.

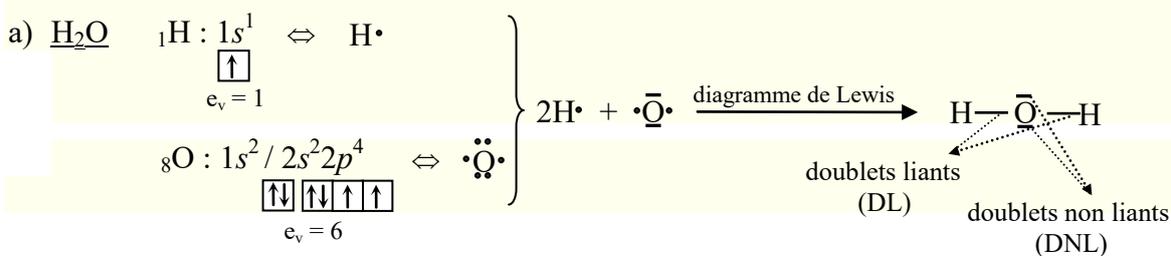
Les chimistes font constamment appel à la notion de liaisons pour expliquer et prévoir les réactions. De façon élémentaire la liaison chimique est définie comme une interaction électromagnétique des électrons de valence des atomes en présence, assurant ainsi une cohésion entre les molécules qui constituent la matière. D'un point de vue énergétique la molécule formée est d'autant plus stable si les atomes mettent en commun, donnent ou reçoivent des électrons dans le but d'être entouré de huit électrons : c'est la **règle de l'octet**. Cette règle, introduite en 1904 par Abegg, énonce que les atomes qui rentrent dans la formation d'un édifice moléculaire ont tendances à acquérir la configuration la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche (ns^2np^6). Par ailleurs, il faut signaler, que l'hydrogène fait exception à cette règle de sorte qu'il évolue dans le sens à acquérir la structure électronique de l'hélium = 2 électrons, ainsi la règle est dite : **règle de Duet**.

1- Représentation de la liaison chimique : Modèle ou diagramme de Lewis

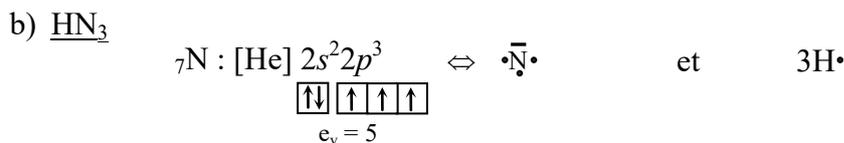
Le premier vrai modèle de la liaison chimique a été proposé par le chimiste Gilbert Lewis (1916). Ce modèle permet de prédire le nombre de liaisons que forme chaque atome, et d'expliquer la composition des molécules à partir de règles simples et efficaces. Il faut retenir, que la représentation schématique de Lewis est établie via la structure électronique des atomes. Pour cela il faut :

- faire le décompte du nombre total des électrons de valence (e_v). Représenter un électron célibataire par un point et un doublet électronique (liant ou non liant) par un tiret ou deux points.
- déduire le nombre total de doublets (liants et non liants) à placer dans la structure en respectant la règle de l'octet (ou de Duet) lorsque cela est possible.

Exemple :

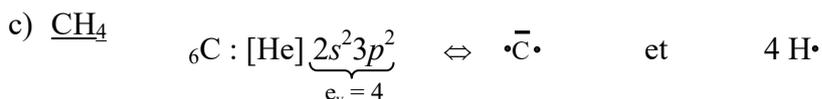


nombre total de doublets = $2 \times 1 + 6 = 8$ électrons = 4 doublets (2 liants et 2 non liants)
 ↳ autour de O \Rightarrow règle de l'octet vérifiée (ROV)

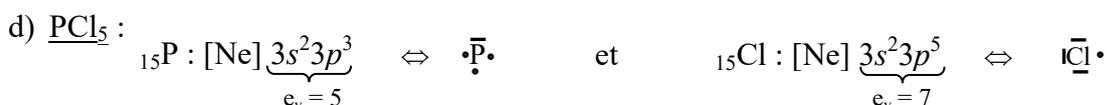
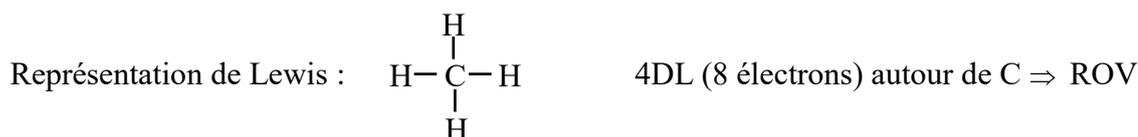
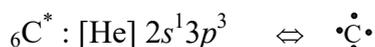


nombre total de doublets = $3 \times 1 + 5 = 8$ électrons = 4 doublets (3DL et 1DNL)
 ↳ autour de N \Rightarrow règle de l'octet vérifiée (ROV)

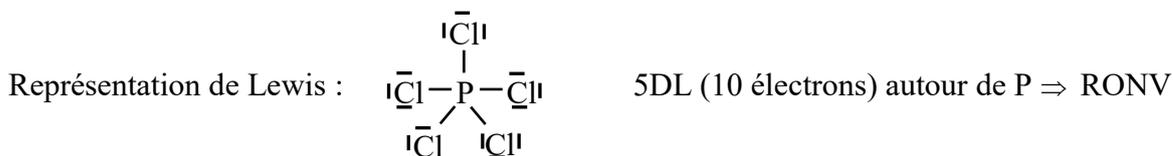




nombre total de doublets = $4 \times 1 + 4 = 8$ électrons = 4 doublets liants. Ceci entraîne le carbone à passer de l'état fondamental à un état excité ($\text{C}^* : 2s^1 2p^3$) \Rightarrow les $4e_v$ seront paramagnétiques.

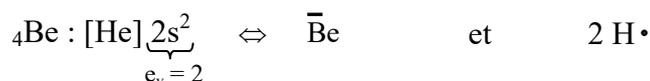


nombre total de doublets = $5 \times 7 + 5 = 40$ électrons = 20 doublets (5DL et 15DNL)



La formation de cet édifice moléculaire entraîne le phosphore à passer de l'état fondamental à un état excité ($\text{P}^* : [\text{Ne}] 3s^1 3p^3 3d^1$) \Rightarrow les $5e_v$ paramagnétiques.

Remarque : Cet exemple (PCl_5) illustre *une exception à la règle de l'octet* (autour de l'atome central) *par excès*. De sorte, que certains atomes peuvent s'entourer de plus de 8 électrons dans le but de former l'édifice moléculaire. De même, une exception à la règle de l'octet peut apparaître *par défaut*, c'est-à-dire que certains atomes peuvent s'entourer de moins de 8 électrons : exemple de la molécule BeH_2



Représentation de Lewis : $\text{H} - \text{Be} - \text{H}$ 2 DL (4 électrons entour de Be) \Rightarrow RONV

a) Charge formelle

Pour une même molécule (ou ion moléculaire) il est souvent possible d'écrire plus d'une représentation de Lewis satisfaisant à la règle de l'octet. Dans ce cas, la formule la plus représentative est choisie en tenant compte de la valeur de la charge formelle (C_F) que l'on peut attribuer aux atomes qui constitue la molécule (ou l'ion moléculaire).

Pour déterminer la charge formelle de l'atome on peut appliquer la relation suivante :

$$C_F = (e_v)_{\text{atome libre}} - [DL - 1/2 DP]_{\text{atome lié}}$$

e_v : nombre d'électrons de valence de l'atome libre (non engagé dans une liaison chimique)

DL : nombre d'électrons sous forme de doublets libres de l'atome lié

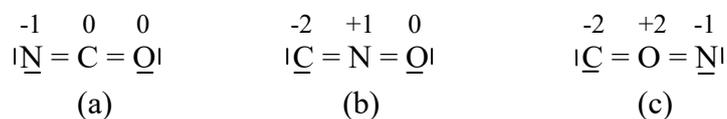
DP : nombre d'électrons sous forme de doublets partagés de l'atome lié

Il est important de retenir les points suivants :

- La somme des charges formelles de tous les atomes dans une molécule (ou ion moléculaire) donné doit être égale à la charge globale de la molécule (ou ion moléculaire).
- La formule de Lewis la plus correcte d'une molécule (ou ion moléculaire) est celle qui fait apparaître tous les atomes constitutifs dépourvus de charge formelle.
- Les structures de Lewis ont l'énergie la plus basse lorsque les charges formelles des atomes des non-métaux sont proches de zéro. Les meilleures structures sont celles où la redistribution des charges est minimum par rapport aux atomes libres.
- Si aucune des formules de Lewis que l'on peut représenter pour une espèce ne fait apparaître tous les atomes dépourvus de charge formelle, la formule représentative est celle qui contient les charges formelles les plus faibles ou les charges formelles les plus approchées.
- Si, pour une espèce donnée, il existe des représentations de Lewis différentes, ceux dont la charge formelle est le plus près de zéro et dont les charges formelles négatives appartiennent aux atomes les plus électronégatifs sont ceux qui décrivent le mieux les liaisons de la molécule (ou ion).
- Les charges formelles donnent une indication sur l'importance des gains ou des pertes d'électrons subis par les atomes lors de la formation des liaisons ; les structures possédant les charges formelles les plus faibles présentent l'énergie la moins élevée.

Exemple :

☞ Soit les représentations de Lewis de l'ion cyanate NCO^- suivantes :

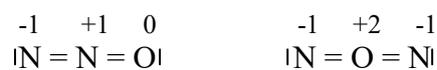


L'attribution des charges formelles pour chaque atome correspondant aux trois structures de Lewis laisse apparaître que les charges formelles sont les plus proches de zéro dans (a). Cette représentation est donc la plus plausible.

☞ Pour la molécule CO_2 , la règle des charges formelles suggère que la structure du dioxyde de carbone est plutôt OCO que COO , comme représenté ci-dessous :



De même, pour ce qui est de la molécule NO_2 , la règle de la charge formelle suggère que la structure de l'oxyde de diazote est plutôt NNO que NON :



b) Hybride de résonance (forme mésomère)

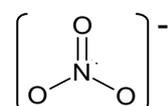
Il arrive parfois que la localisation précise de chaque doublet électronique ne permet pas de décrire les propriétés de certaines molécules ou ions moléculaires. Ceci se traduit pour une même molécule (ou ions moléculaires) la présence de plusieurs représentations de Lewis différentes toutes mais aussi valables les une que les autres : appelées formes mésomères ou hybrides de résonance. On considère ainsi que la représentation réelle est une moyenne (un mélange) entre les différentes formes de résonance qui diffèrent uniquement par une délocalisation de certains doublets et non pas par l'enchaînement des atomes.

D'autre part, il est important de retenir les points suivants :

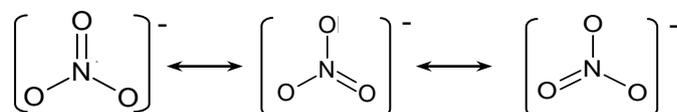
- Dans l'hybride de résonance, les électrons ne sont pas localisés sur un seul atome mais ils sont répartis uniformément sur l'ensemble des liaisons. Dès lors, ces électrons sont dits électrons délocalisés représentés par des pointillés.
- La présence simultanée dans une molécule (ou ion moléculaire), de plusieurs paires d'électrons π (liaison double) ou d'électrons π et de doublets non liants séparés par une seule liaison covalente simple conduit à leur délocalisation suite à une conjugaison électronique.
- Les différentes formes de résonance sont généralement séparés par des flèches à deux pointes qui signifie qu'elles représentent la même molécule (ou ion moléculaire).
- S'il y a plusieurs formes de résonance, ne garder que les plus représentatives, c'est-à-dire celles qui minimisent le nombre de charges formelles et celles dont les charges formelles semblent adéquates avec l'électronégativité des atomes.

Exemple :

☞ Soit l'ion nitrate (NO_3^-) représenté via le diagramme de Lewis suivant :



On constate de ce diagramme, même s'il satisfait aux règles d'écriture d'un diagramme de Lewis, il ne reflète pas la réalité en ce qui concerne les liaisons dans NO_3^- . De sorte qu'il n'y a aucune raison ou condition d'attribuer à un atome d'oxygène en particulier la liaison double. En fait, il existe trois diagrammes possibles (voir ci-dessous). Il en résulte que l'ion nitrate n'existe pas sous l'une ou l'autre de ces formes, mais plutôt sous une forme qui est la moyenne des structures de résonance :



Remarque : Dans toutes ces structures de résonance, la disposition des noyaux demeure la même, seul l'emplacement des électrons diffère. Les flèches ne signifient pas que les molécules passent d'une structure de résonance à une autre ; elles représentent juste le fait que la structure réelle est une moyenne de ces trois structures de résonance.

☞ Dans le cas de l'ion SCN^- : $\left[\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \text{S}=\text{C}=\ddot{\text{N}} \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \right]^- \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{S} \equiv \text{C}-\ddot{\text{N}} \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \right]^- \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \text{S}-\text{C} \equiv \text{N} \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \right]^-$
-1 +1 -2 -1

La seconde forme de résonance n'est pas admise du fait que les charges formelles y sont plus importantes.

Important et à retenir

Le diagramme de Lewis n'est qu'une représentation plane de la molécule, il ne donne aucune information sur la géométrie de celle-ci.

2- Différents types de liaisons

Généralement on distingue les liaisons fortes et les liaisons faibles. Parmi les premières, on trouve les liaisons ioniques, covalentes et métalliques. Les liaisons faibles sont principalement les liaisons par forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène.

2-1 Liaisons fortes

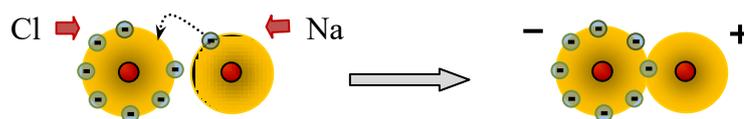
Ce type de liaison, dit aussi liaison intramoléculaire, dépend de la différence d'électronégativité, plus l'électronégativité est importante, plus l'électron est attiré par un atome particulier et plus la liaison a un caractère ionique. Si l'électronégativité est faible, la liaison est covalente.

a) Liaison ionique

La liaison ionique se caractérise par le fait que deux atomes ne partagent pas mais échangent des électrons. Il s'agit au fait d'un type de liaison chimique qui peut être constitué par une paire d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité, typiquement entre un métal et un non-métal. De sorte que le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un cation et le non-métal capte ces électrons pour former un anion. Ainsi, les deux ions formés acquièrent souvent la configuration du gaz noble (ils respectent la règle de l'octet) et la stabilité de la liaison est assurée par l'interaction électrostatique entre le cation et l'anion.

Exemple :

Le chlorure de sodium NaCl (Sel de cuisine) : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{NaCl}$



Lors de l'échange d'électrons entre ces deux atomes, l'atome Na libère son électron de valence ($3s^1$) pour prendre une charge positive ($\text{Na}^+ : [\text{Ne}]$). L'atome Cl quant à lui prend l'électron que Na vient de libérer, ce qui lui donne une charge négative ($\text{Cl}^- : [\text{Ar}]$). Une attraction s'exerce alors entre Na^+ et Cl^- , permettant la formation de la molécule.

Important et à retenir

☞ La liaison ionique pure n'existe pas. L'ensemble des composés présentent un degré de liaison covalent. Plus la différence d'électronégativité entre deux atomes est importante, plus la liaison présente un caractère ionique.

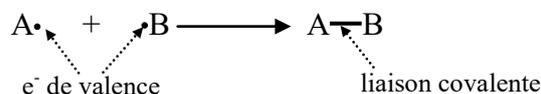
☞ Les composés ioniques amènent l'électricité à l'état fondu ou en solution. Ils possèdent le plus souvent un point de fusion élevé et sont fréquemment solubles dans l'eau.

☞ Contrairement à la liaison covalente, la liaison ionique n'est pas dirigée ni située. Dans un cristal ionique les anions et les cations s'attirent mutuellement dans l'ensemble des directions de l'espace.

b) Liaison covalente et de coordinence

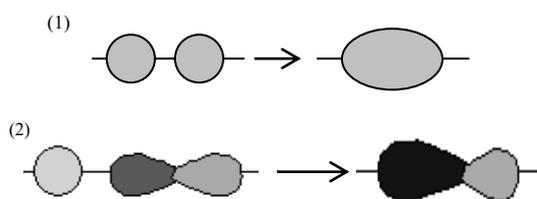
☞ Liaison covalente

Une liaison covalente est une liaison dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches externes (e^- de valence) afin de former un doublet d'électrons liant les atomes. On symbolise ce type de liaison par un tiret.

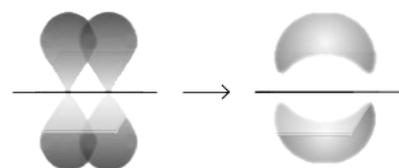


Important et à retenir

☞ Les liaisons covalentes sont des liaisons σ (sigma) les plus fortes (car le recouvrement axial est plus important que le recouvrement latéral), et il ne peut exister qu'une seule liaison σ entre deux atomes, si des liaisons supplémentaires sont créées (liaisons multiples), elles sont faibles et sont de type liaison π (pi) (recouvrement latéral).



Les 2 lobes des orbitales s (cas (1)) ou orbitales s + p (cas (2)) sont sur le même axe : recouvrement axial et forment une liaison σ .



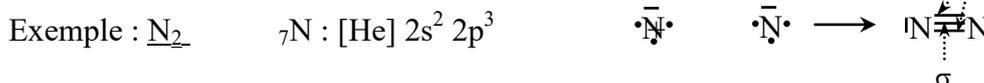
Les 2 lobes des orbitales p sont parallèles et forment une liaison π de part et d'autre de la molécule

☞ Le partage de deux ou trois paires d'électrons implique la formation de liaisons multiples à savoir : double ou triple.

❖ Liaison double (2 paires d' e^-)



❖ Liaison triple (3 paires d' e^-)

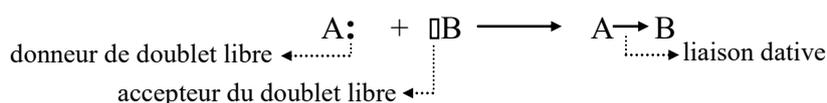


☞ Liaison covalente de coordinence ou dative

La liaison dative est une liaison dans laquelle le doublet liant mis en commun est apporté par un seul des atomes donneur de doublet à l'autre qui joue le rôle d'accepteur.

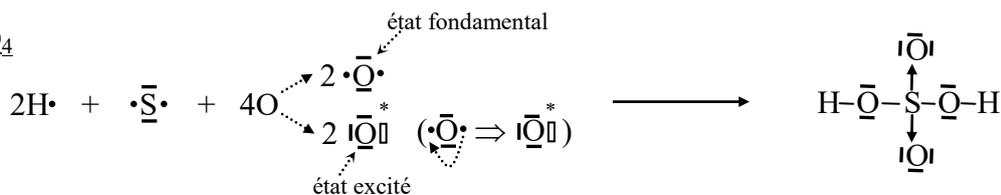
- le donneur doit posséder un doublet libre.
- l'accepteur doit posséder une case ou orbitale atomique vide (lacune électronique).

On symbolise une liaison dative par une flèche dirigée du donneur vers l'accepteur.

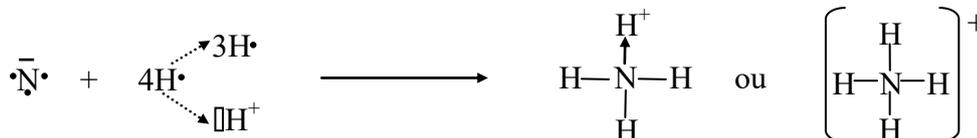


Exemple :

a) H_2SO_4



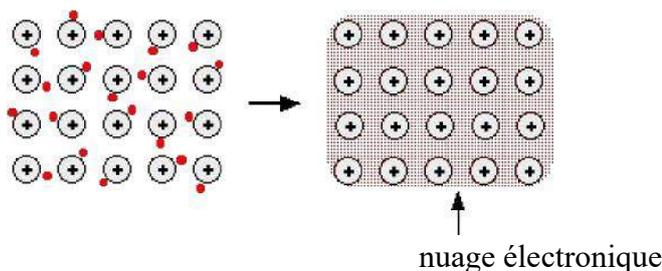
b) NH_4^+ (ion ammonium)



c) Liaison métallique

La liaison métallique est une liaison qui permet la cohésion des atomes d'un solide. Ces atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons, dits électrons libres. Ces électrons externes se délocalisent et se comportent comme s'ils étaient libres, tout en restant dans l'échantillon. C'est cette libre mobilité des électrons entre les noyaux d'atomes métalliques positifs qui fait que les métaux sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité. Ainsi, c'est le nombre d'électrons mis en commun entre les atomes métalliques qui assurera la force de la liaison. Plus un atome métallique possède d'électrons de valence à mettre en commun avec les autres atomes de métal, plus la liaison métallique sera forte, le métal sera dur et la température de fusion et d'ébullition seront élevées.

On peut décrire le métal comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductivité électronique des métaux.



En réalité, une liaison intermoléculaire n'est pas vraiment ionique, covalente ou métallique : elle est souvent de nature intermédiaire.

2-1-1 Polarité des liaisons et Moment dipolaire

La polarisation d'une liaison est étroitement liée à la différence d'électronégativité des atomes liés entre eux. Plus la différence est importante, plus la liaison est polarisée.

a) Liaison polaire et apolaire

❖ Une liaison est polaire, si la différence des électronégativités des atomes formant la liaison n'est pas nulle, créant ainsi une dissymétrie du nuage électronique. En effet, l'atome le plus électronégatif attire vers lui le doublet de la liaison, acquérant un

excédant de charge négative noté $-\delta$, tandis que l'autre atome, le moins électronégatif, se retrouve avec un déficit de charge noté $+\delta$, bien entendu l'ensemble reste électriquement neutre.

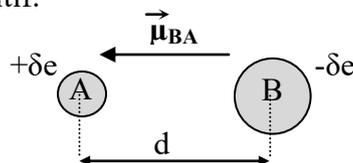
Exemple : H-O ; C-F ; N-O

❖ **Une liaison est apolaire**, si la différence des électronégativités des atomes formant la liaison est nulle, créant ainsi une symétrie du nuage électronique. Cette liaison est purement covalente. (voir annexe page 147 : valeurs d'électronégativité)

Exemple : H-H ; Cl-Cl ; C-I ; N-Cl

b) Moment dipolaire

La dissymétrie de la densité électronique au sein de la liaison conduit à l'existence d'un dipôle dont l'intensité est mesurée par le moment dipolaire (ou moment électronique moléculaire) noté μ . Par définition, le moment dipolaire μ est le vecteur résultant entre deux charges de signes opposées et distantes de « d ». L'orientation du dipôle est dirigée du pôle négatif vers le pôle positif c'est-à-dire de l'atome le plus électronégatif vers le plus électropositif.



Attention !! La convention répandue encore dans certains ouvrages de chimie est l'orientation inverse, bien qu'elle ne doit plus être utilisée.

$$\vec{\mu} = q \cdot d = \delta e \cdot \vec{d}$$

δ représente le caractère ionique (ou l'ionicité) de la liaison. Pour une valeur de δ égale à

- $\delta = 0$, la liaison est purement covalente (100% apolaire)
- $\delta = 1$, la liaison est purement ionique (100% polaire)
- $0 < \delta < 1$, la liaison est dotée de la dualité de caractère $\Rightarrow \delta\%$ ionique et $100 - \delta\%$ covalente.

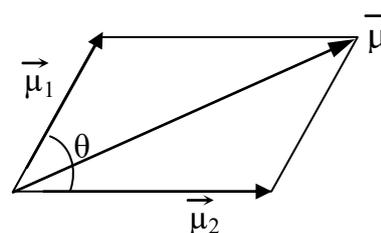
L'unité de μ dans le système international est le Coulomb-mètre (C.m). En pratique, on utilise le Debye (D), avec $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Important et à retenir

☞ Dans le cas de molécules polyatomiques, le moment dipolaire global est égal au moment dipolaire résultant qui se calcule soit, par la valeur de son module (équation 1), soit par les relations trigonométriques entre les moments de liaisons (ou partiel) (équation 2).

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1 \mu_2 \cos \theta} \quad (\text{équation 1})$$

$$\mu = 2\mu_1 \cos \frac{\mu_1 \mu_2}{2} \quad (\text{équation 2})$$

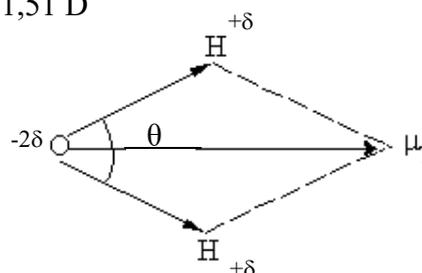


L'orientation du moment dipolaire de liaison est effectuée vers les atomes les moins électronégatifs.

Exemple :

Soit la molécule H₂O avec $\theta(\widehat{\text{HOH}}) = 104^\circ$ et $\mu_{\text{OH}} = 1,51 \text{ D}$

$$\mu_{\text{T}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{OH}} \cdot \cos \frac{104}{2} = 1,86 \text{ D}$$

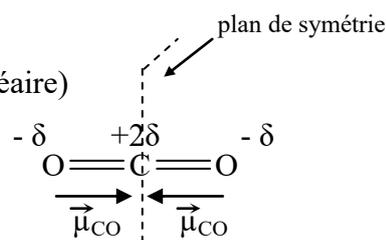


☞ Il faut signaler que le moment dipolaire global peut être nul par compensation des moments dipolaires de liaisons dans le cas des molécules symétriques.

Exemple:

Soit la molécule CO₂ avec $\theta(\widehat{\text{OCO}}) = 180^\circ$ (molécule linéaire)

$$\mu_{\text{CO}_2} = 2\mu_{\text{CO}} \cdot \cos \frac{180}{2} = 0$$



2-1-2 Caractère ionique d'une liaison covalente

Généralement les liaisons entre atomes différents sont intermédiaires entre des liaisons covalentes et des liaisons ioniques pures. Dans ce cas, on dit que la liaison covalente possède un certain caractère ionique (C.I), qui est d'autant plus fort que la différence d'électronégativité entre les atomes est grande. Le pourcentage de caractère ionique (ou pourcentage de la charge partielle relative) peut être évalué à l'aide des moments magnétiques, par la relation :

$$\% \text{ C.I} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{thé}}} \cdot 100 = \frac{\delta e \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \delta \cdot 100$$

μ_{exp} : moment dipolaire expérimental.

$\mu_{\text{thé}}$: moment dipolaire théorique ; la molécule est considérée totalement polarisée \Leftrightarrow % ionique

Exemple :

Soit la molécule HCl avec un $\mu_{\text{exp}} = 1,08 \text{ D}$ et une longueur de la liaison H-Cl = 0,128 nm

$$\% \text{ C.I} = \frac{1,08 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,128 \cdot 10^{-9}} \times 100 \Rightarrow \% \text{ C.I} = 17\%$$

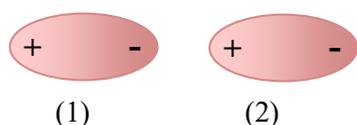
Contrairement à ce qu'on pourrait le croire, la molécule de HCl est à 17% ionique uniquement et à 83% covalente.

2-2 Liaisons faibles

La liaison intermoléculaire est une liaison qui unit les molécules. On la définit comme une force électrostatique résiduelle faible s'établissant entre les dipôles des molécules. Le plus souvent cette force est appelée **Force de Van der Waals (F.V.W)**, du nom Hollandais Johannes Diderik Van der Waals, prix Nobel de physique 1910. De cette appellation (F.V.W) on distingue 3 types d'interactions ou forces entre les molécules.

a) Interaction entre deux dipôles permanents « Force de Keesom »

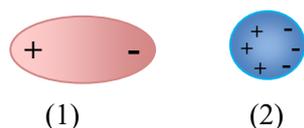
C'est une interaction entre des molécules présentant des dipôles permanents. Ces dipôles vont interagir les uns sur les autres comme des charges électriques ordinaires de façon à ce que les attractions entre une région plus riche en électrons (δ^-) et une région plus pauvre en électrons (δ^+) soient maximales et les répulsions (δ^-) (δ^-) et (δ^+) (δ^+) soient minimales. Il en résulte ainsi une interaction intermoléculaire dite de Keesom.



Les molécules (1) et (2) sont polaires de moment dipolaire μ_1 et μ_2 respectivement \Rightarrow la molécule (1) est dans le champ électrique E_2 créée par la molécule (2) (et vis versa)

b) Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit « Force de Debye »

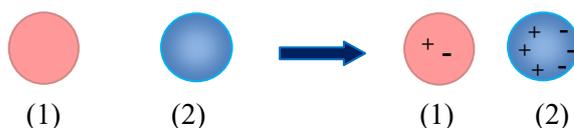
Des molécules polarisées créent autour d'elles un champ électrique qui polarise des molécules initialement neutres à leur contact. Il y aura alors déformation de la partie non polaire de la molécule c'est-à-dire création d'une polarisation induite à l'approche du dipôle permanent (δ^+) ou (δ^-). Cette interaction dipôle permanent-dipôle induit est appelée force de Debye.



La molécule (1) polaire de dipôle permanent μ crée un champ électrique E sur la molécule neutre (2) \Rightarrow la molécule (2) polarisable acquiert un moment dipolaire induit sous l'effet du champ E

c) Interaction dipôle instantané « Force de London »

Ce type d'interaction existe entre les molécules non polaires. En effet bien que les molécules non polaires soient pratiquement électriquement neutres, à un instant donné elles ont un petit moment dipolaire dû au mouvement fluctuant rapide de leurs électrons. Cette attraction entre les dipôles instantanés appelée force de London (ou force de dispersion) est suffisante pour maintenir les molécules liées.



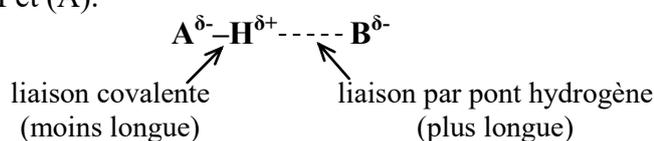
Les molécules (1) et (2) ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Néanmoins, le mouvement des électrons par rapport au noyau dans chaque molécule \Rightarrow une des molécules va former un dipôle instantané, dont le moment dipolaire induit un dipôle dans l'autre molécule.

Important et à retenir

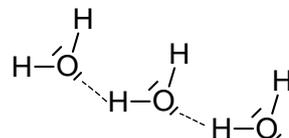
Un cas très particulier des interactions dipôles permanents-dipôles permanents est la liaison hydrogène dite aussi liaison par pont hydrogène.

☞ **Liaison hydrogène** : cette liaison est souvent présente dans toute la chimie de la vie. Par définition une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène, déjà uni à un premier atome (A) très électronégatif, peut établir un second lien avec un autre atome (B), également très électronégatif et porteur d'un ou plusieurs doublets non liants. L'origine de la liaison hydrogène est essentiellement électrostatique et de type dipôle-dipôle. L'hydrogène lié à un atome électronégatif porte une fraction de charge positive localisée qui interagit fortement avec le dipôle produit par l'autre atome électronégatif fonctionnant comme accepteur. Les trois atomes A-H et B sont alors alignés. Généralement les atomes (A) et (B) qui interviennent sont : l'azote,

l'oxygène, le fluor et le chlore. Il faut retenir que le second lien établit, entre H et (B), est souvent représenté par des pointillés (trait discontinu) pour le distinguer de la liaison covalente établit entre H et (A).



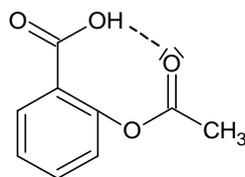
L'exemple le plus connu pour une liaison d'hydrogène est celle établit entre les molécules d'eau. En effet, les interactions électrostatiques entre les dipôles de deux molécules d'eau tendent à les orienter de sorte que la liaison O-H d'une molécule d'eau est dirigée vers le nuage d'électrons d'un doublet non partagé de l'oxygène de l'autre molécule d'eau. Il en résulte ainsi une liaison d'hydrogène intermoléculaire.



liaison hydrogène intermoléculaire (en pointillé) dans l'eau

Il faut savoir qu'une molécule d'eau peut former quatre liaisons hydrogène en tout, deux par ses atomes d'hydrogène et deux autres par les doublets non liants de l'atome d'oxygène.

- D'autre part, des liaisons hydrogène peuvent aussi s'établir entre atomes appartenant à la même molécule (liaison intramoléculaire) : c'est la chélation. Dans la molécule d'aspirine (acide acétylsalicylique), elle s'établit ainsi entre les groupements alcool et cétone.



liaison hydrogène intramoléculaire (en pointillé) dans

La présence de ce type de liaison peut bloquer la molécule dans une conformation particulière qui rend l'hydrogène moins sensible à des interactions avec d'autres molécules. Il en résulte que l'hydrogène soit moins disponible vis-à-vis d'un échange avec une molécule basique. La chélation, dans ce cas, diminue l'acidité de la molécule.

Important et à retenir

☞ Lorsqu'un atome d'hydrogène est lié à un hétéroatome très électronégatif, la concentration de la charge partielle négative est d'autant plus importante pour les atomes électronégatifs à faible volume (cas de F, O et N). Ceci explique les faibles liaisons hydrogène avec le chlore malgré une électronégativité proche de celle de l'azote mais de volume atomique plus important.

☞ La formation de la liaison hydrogène, dont la force est généralement de l'ordre de 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (exemple : NH_3 ($5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; H_2O ($25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; HF ($29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)), domine toutes les autres interactions de van der Waals. Toutefois, elle est dix fois plus faible que celle des liaisons covalentes (quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

☞ La forme d'une molécule de protéine est due en partie à des liaisons hydrogène, et si ces liaisons sont rompues, la fragile organisation de la molécule disparaît. C'est le cas lorsque nous faisons cuire un œuf, l'albumine limpide devient blanc laiteux parce que la chaleur brise la liaison hydrogène de ces molécules.

La description de la forme géométrique des molécules, c'est-à-dire de la disposition des atomes les uns aux autres dans l'espace, peut être abordée par deux théories :

- ☞ Théorie V.S.E.P.R ou modèle de Gillespie.
- ☞ Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques (OA).

1- Théorie V.S.E.P.R (Valence Shell Electron Pairs Repulsion soit Répulsion des Paires Electroniques de la couche de Valance)

Dans ce modèle, la disposition dans l'espace des doublets mentionnés dans le modèle de Lewis, est imposée par la **répulsion entre les nuages électroniques de valence** de chaque atome. Il s'agit d'un procédé de raisonnement simple est efficace pour connaître la géométrie des molécules en appliquant les **règles de Gillespie**

- **Règle 1** : On s'intéresse à tous les doublets d'électrons de la couche de valence de l'atome central **A**. On note **m** le nombre de doublets liants (qui participent à la liaison) et **n** le nombre de doublets non liants (qui ne participent pas à la liaison). On note (**m + n**) le nombre total de doublets. Ainsi, on obtient une formule de type :



Question : Comment choisit-on l'atome central ?

1^{ère} condition : On choisit l'atome dont le coefficient stoechiométrique est le plus petit. Sinon, passer à la deuxième condition.

2^{ème} condition : On choisit l'atome dont le nombre d'électrons célibataires est le plus élevé. Sinon, passer à la troisième condition.

3^{ème} condition : On choisit l'atome dont le numéro atomique Z est le plus élevé.

Exemple :

- ✓ Géométrie de la molécule NH₃ selon Gillespie
- ✓ l'atome central est N ⇒ **A** (choix établi selon la 1^{ère} condition).
- ✓ l'atome lié est H, avec **m** = 3 doublets liants ⇒ **X₃**
- ✓ l'atome N dans cette molécule présente un doublet libre (**n** = 1) ⇒ **E_n = E**

Résultat : NH₃ est de type : **AX₃E** ⇔ géométrie : **Pyramidale**

Pour la molécule CH₄, elle est de type **AX₄** ⇔ géométrie : **Tétraédrique**

- **Règle 2** : Dans le cas où la molécule présente des liaisons covalentes multiples (σ+π). Seul la liaison simple (σ) est prise en considération.

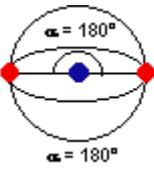
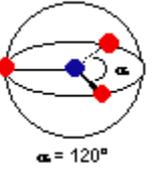
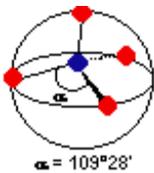
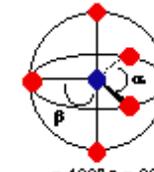
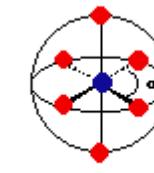
Exemple :

Géométrie de la molécule C₂H₄ (H₂C = CH₂)

- ✓ l'atome central est C ⇒ **A** (choix établi selon la 1^{ère} condition).
- ✓ l'atome est lié à 2 H et 1 C, avec **m** = 3 doublets liants ⇒ **X₃**
- ✓ l'atome C ne présente pas de doublets liants (**n** = 0) ⇒ **E_n = 0**

Résultat : H₂C = CH₂ est de type **AX₃** ⇔ géométrie : **Trigonale** (pour chaque atome de carbone)

- **Règle 3 :** Dans la molécule, les doublets d'électrons n'ont pas la même équivalence.
 - ☞ Un doublet non liant est plus gênant (occupe plus d'espace) qu'un doublet liant.
 - ☞ Une liaison multiple est plus gênante qu'un doublet liant.
 - ☞ Un atome électronégatif est plus gênant qu'un atome électropositif.
 - ☞ Plus le nombre de doublets libres augmente, plus la répulsion entre eux augmente, ce qui entraîne la diminution des angles de la forme géométrique considérée et il s'ensuit une déformation de la structure.

Figure : Répulsion	AX_mE_n	$m + n$	m	Géométrie	Exemples
	AX_2	2	2	Linéaire	$BeCl_2$; CO_2 ; HCN
	AX_3	3	3	Trigonal plan	BF_3 ; $AlCl_3$; NO_3^- ; CO_3^{2-} ; $COCl_2$
	AX_2E_1		2	en V (coudée)	SO_2 ; $SnCl_2$; NO_2
	AX_4	4	4	Tétraèdre	CH_4 ; NH_4^+ ; PO_3^{3-}
	AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3 ; H_3O^+ ; PCl_3
	AX_2E_2		2	en V	H_2O ; H_2S ; TeF_2
	AX_5	5	5	Bipyramide trigonale	PCl_5
	AX_4E_1		4	Pyramide	$TeCl_4$; SF_4 ; TeF_4
	AX_3E_2		3	en T	ICl_3 ; ClF_3
	AX_2E_3		2	Linéaire	XeF_2
	AX_6	6	6	Octaèdre	SF_6 ; SeF_6 ; TeF_6
	AX_5E_1		5	Pyramide à base carrée	BrF_5 ; IF_5
	AX_4E_2		4	Carrée	XeF_4 ; ICl_4^-

2- Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

Cette théorie permet de décrire les orbitales atomiques (OA) qui interviennent pour le partage des électrons de valence, et par conséquent la formation de la liaison. En effet, les OA de valence de l'atome central se combinent pour former de nouvelles orbitales mixtes appelées aussi orbitales hybrides, qui rentrent en jeu pour la formation de la liaison.

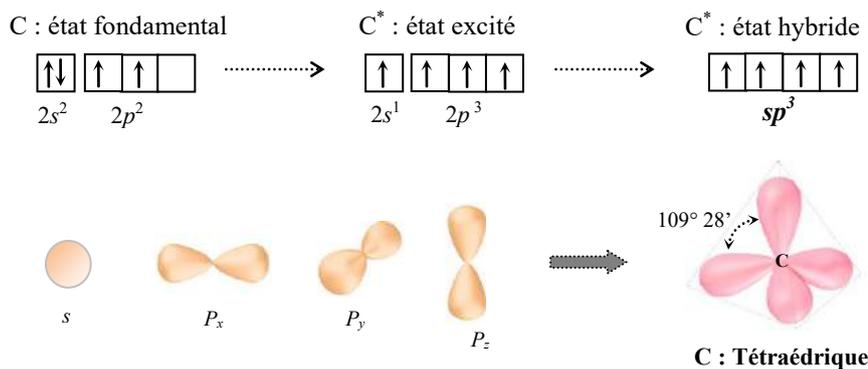
a) Hybridation sp^3

Elle résulte de l'hybridation (combinaison) de 1OA s et de 3 OA p

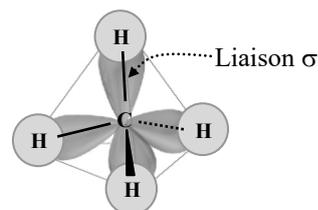
Exemple :

☞ CH_4 :

Dans cette molécule de méthane il se forme 4 liaisons identiques C–H. Ce processus ne peut s'effectuer que par la présence de quatre orbitales identiques. En effet, l'orbital de valence s s'hybride avec les trois orbitales p (p_x , p_y , p_z) donnant ainsi des orbitales hybrides identiques : $sp_x p_y p_z \equiv sp^3$. La position de ces orbitales les unes par rapport aux autres adoptent une géométrie d'un tétraèdre équilatéral, avec des angles entre les axes de $109,5^\circ$. L'hybridation ainsi obtenue présente une forme tétraédrique ou tétragonale.

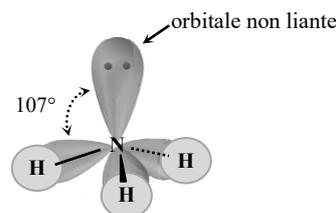
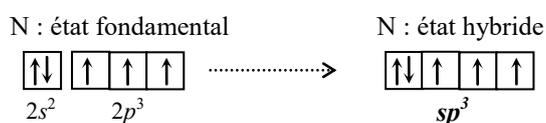


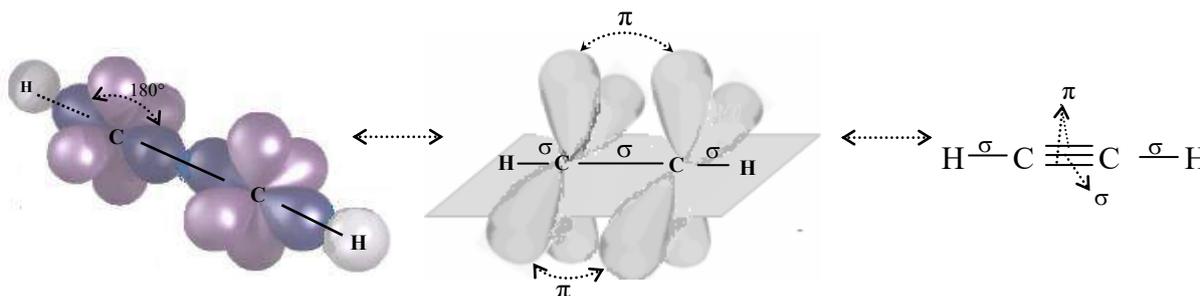
Le recouvrement axial des quatre orbitales hybrides sp^3 du carbone et l'OA $1s$ de l'hydrogène forme 4 OM (orbitale moléculaire) σ dites liaisons σ : libre rotation autour de l'axe C–H



☞ NH_3 :

Cette molécule d'ammoniac présente 3 liaisons N–H. De même, que pour le méthane, l'hybridation des orbitales de valence de l'atome d'azote donne des orbitales hybrides sp^3 avec des angles de 107° proches de 109° . Cette légère différence est due à la répulsion entre l'orbitale liante et l'orbitale non liante.



b) C_2H_2 

Le recouvrement axial donne 3 liaisons σ au total : 2 liaisons σ (C–H) + 1 liaison σ (C–C). La disposition proche des orbitales non hybridées $2p_y$ et de $2p_z$ (de chaque atome C) conduit à un recouvrement latéral pour donner deux liaisons π (rotation bloquée autour de l'axe C–C)

d) Hybridation spd

Ce type d'hybridation est généralement rencontré chez les d-éléments, en faisant participer l'orbitale d . De sorte que les orbitales d s'hybrident avec celles de s et p pour donner des orbitales hybrides identiques. Cette hybridation est à la base de la formation des complexes comme par exemple $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$.

De ces différents orbitales hybrides, on trouve :

- ☞ dsp^2 : exemple $([\text{PtCl}_4]^{2-})$, l'hybridation résultante présente une forme géométrique carrée.
- ☞ d^2sp^3 : exemple $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$, l'hybridation résultante présente une forme octaédrique
- ☞ sp^3d : exemple (PCl_5) , l'hybridation résultante présente une forme bipyramide à base carrée
- ☞ sp^3d : exemple (IF_5) , l'hybridation résultante présente une forme bipyramide à base pentagonale

Important et à retenir

Il nous est possible de connaître l'hybridation d'une molécule à partir de sa géométrie **AXmEn** (V.S.E.P.R), la procédure est la suivante :

- $m + n = 2 \Rightarrow$ Hybridation de 1 OA « s » et 1 OA « p » \Rightarrow Hybridation : sp
- $m + n = 3 \Rightarrow$ Hybridation de 1 OA « s » et 2 OA « p » \Rightarrow Hybridation : sp^2
- $m + n = 4 \Rightarrow$ Hybridation de 1 OA « s » et 3 OA « p » \Rightarrow Hybridation : sp^3
- $m + n = 4 \Rightarrow$ Hybridation de 1 OA « s », 2 OA « p » et 1 OA « d »
 \Rightarrow Hybridation : sp^2d
- $m + n = 5 \Rightarrow$ Hybridation de 1 OA « s », 3 OA « p » et 1 OA « d »
 \Rightarrow Hybridation : sp^3d
- $m + n = 6 \Rightarrow$ Hybridation de 1 OA « s », 3 OA « p » et 2 OA « d »
 \Rightarrow Hybridation : sp^3d^2

La description d'une matière ne peut se limiter à l'énumération de ses composantes chimiques ni à la connaissance des liaisons inter atomiques. Il est aussi important de connaître l'organisation des atomes et des molécules de cette matière dans l'espace.

Dans un liquide et dans un gaz, les atomes ou les molécules changent de place en permanence. Par contre quand un solide se forme, à partir du liquide ou du gaz (par abaissement de température ou élévation de pression), le mouvement des atomes ou des molécules se fige. Les atomes s'organisent et occupent alors des positions fixes. Deux cas sont possibles :

- les positions atomiques ou moléculaires sont distribuées de manière périodique (répétitive), on définit alors une structure cristalline, exemple : NaCl, CsCl,.....
- les positions atomiques ou moléculaires ne sont pas distribuées de manière périodique (elles s'écartent des positions cristallines), on définit ainsi une structure amorphe, exemple : le verre, la craie,...

Généralement on dénombre quatre types de cristaux :

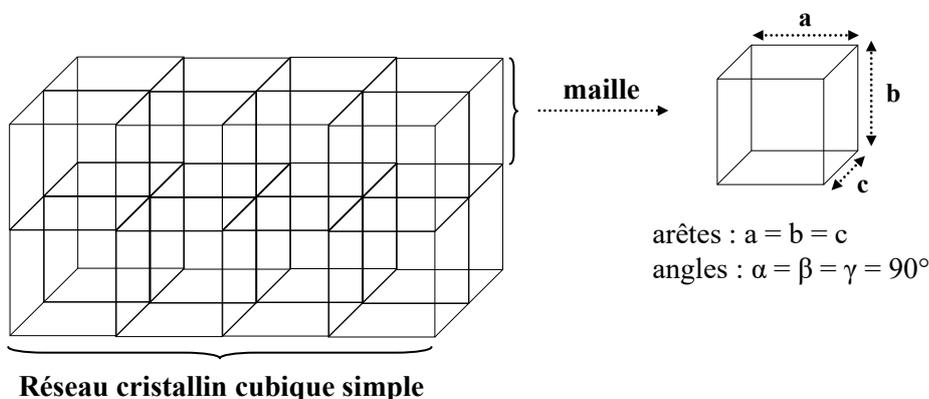
- ✓ cristaux covalents ou la cohésion du réseau est assurée par des liaisons covalentes. Exemple : diamant, quartz, graphite,.....
- ✓ cristaux ioniques ou la cohésion de la structure est assurée par les liaisons ioniques entre les cations et les anions. Exemple : NaCl, CsCl,.....
- ✓ cristaux métalliques ou la cohésion du réseau est assurée par les liaisons métalliques. Exemple : cuivre, fer,...
- ✓ cristaux moléculaires ou la cohésion est faible est due aux forces de Van der Waals ou aux liaisons hydrogène. Exemple : H₂O sous sa forme solide c'est-à-dire H₂O glace.

1- Réseau et maille cristalline

Dans les cristaux, l'arrangement des atomes est tri périodique, c'est-à-dire qu'il y a répétition d'un volume élémentaire à l'échelle atomique appelé **maille** élémentaire dans les trois directions de l'espace (x, y, z). Cette répétition constitue le **réseau cristallin**.

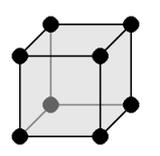
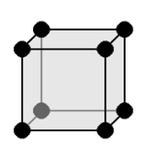
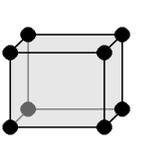
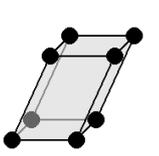
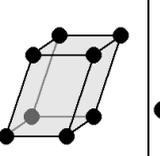
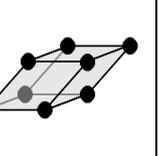
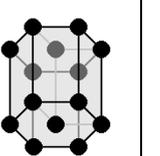
Il faut savoir, que la **maille cristalline** à la forme d'un polyèdre (motif géométrique) régulier dans lequel les atomes occupent des positions bien définies (centre, sommets, centre des faces,...). De plus, la maille est caractérisée par trois arêtes notées : a, b et c orientées selon les directions de l'espace et par les angles α , β et γ entre ces trois arêtes.

Exemple : le Polonium (Po) cristallise dans un réseau cubique simple.



Important et à retenir

Dans la nature, les solides ne se cristallisent que selon 7 systèmes cristallins possibles, c'est-à-dire par arrangement de 7 types de maille cristalline élémentaire ou polyèdre. Ces 7 systèmes sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

cubique	quadratique	orthorhombique	monoclinique	triclinique	rhomboédrique	hexagonal
						
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

2- Nombre d'atome(ou nœud) par maille pour une structure cubique

Généralement, le décompte du nombre d'atomes, appelé aussi nœud, présents dans une maille élémentaire d'un réseau cubique est donné comme suit :

- ☞ Un atome situé au sommet de la maille est partagé (ou est en commun) par 8 mailles élémentaires. Cet atome comptera donc pour 1/8 dans la maille.
- ☞ Un atome situé sur une arête de la maille est partagé par 4 mailles. Cet atome comptera pour 1/4 dans la maille
- ☞ Un atome situé sur une face de la maille est partagé par 2 mailles. Cet atome comptera pour 1/2 dans la maille.
- ☞ Un atome situé au centre de la maille appartient entièrement à cette maille. Cet atome comptera pour 1 atome par maille.

Ainsi, il est possible de donner le nombre d'atomes ou nœuds N par maille en appliquant la relation suivante :

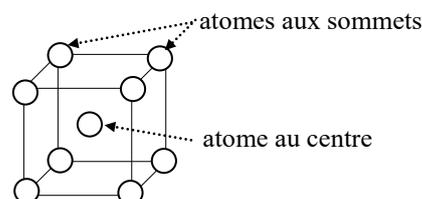
$$N = \frac{n_s}{8} + \frac{n_a}{4} + \frac{n_f}{2} + n_i$$

Avec : n_s , n_a , n_f , n_i sont respectivement les nombres d'atomes situés aux sommets, sur les arêtes, sur les faces et à l'intérieur (centre) de la maille.

Exemple :

a) Quel est le nombre d'atomes N par maille pour une structure cubique centrée (CC)?

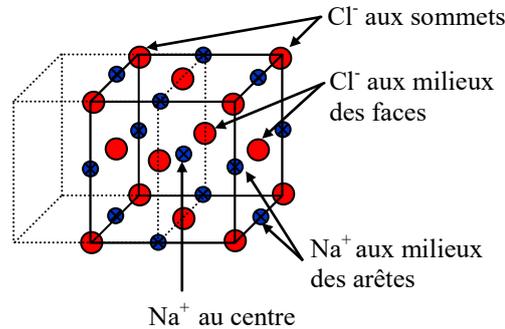
- sommets : $n_s = 8$
- arêtes : $n_a = 0$
- faces : $n_f = 0$
- intérieur : $n_i = 1$



Donc : $N = 8/8 + 1 = 2$ atomes par maille pour une structure CC

b) Quel est le nombre d'atomes N et de molécules M par maille pour une structure cubique face centrée (CFC), cas de NaCl ?

Soit : ● : atome Cl^- et ● : atome de Na^+



Pour le Cl⁻:

$$n_s = 8 ; n_a = 0 ; n_f = 6 ; n_i = 0$$

$$N_{\text{Na}^+} = 8/8 + 6/2 = 4 \text{ atomes Cl}^- \text{ par maille}$$

Pour le Na⁺:

$$n_s = 0 ; n_a = 12 ; n_f = 0 ; n_i = 1$$

$$N_{\text{Cl}^-} = 12/4 + 1 = 4 \text{ atomes Na}^+ \text{ par maille}$$

➤ Nombre de molécules par maille : $M = \Sigma$ atomes par maille

Donc $M = N_{\text{Na}^+} + N_{\text{Cl}^-} = 4 + 4 = 4$ molécules de NaCl par maille

3- Masse volumique d'un cristal cubique

La masse volumique « ρ » est la masse par unité de volume s'exprimant en g.cm^{-3} .

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \times M}{V \times N_A} = \frac{N \times M}{a^3 \times N_A}$$

M : masse molaire

n : nombre de mole

V : volume de la maille ($= a^3$ (a : arête) pour une structure cristalline)

N : nombre d'atome par maille

N_A : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)

4- Compacité ou taux de remplissage

L'arrangement géométrique des atomes (ou ions) dans le cristal est généralement donné par le rapport occupé réellement par les atomes de la maille sur le volume total de celle-ci.

$$\text{Compacité} : C = \frac{V_{\text{occupé par les atome}}}{V_{\text{maille}}} \times 100 = \frac{N \times v_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} \times 100$$

v_{atome} : volume de l'atome considéré sphérique $= 4/3 \pi r^3$ (r : rayon de l'atome)

Important et à retenir

☞ Dans une structure cristalline quelconque, les atomes sphériques sont considérés tangents selon la diagonale. Ce qui permet d'avoir la plus petite distance entre les atomes, donc un bon contact est par conséquent une bonne stabilité du cristal.

☞ Une structure cristalline sera d'autant plus compacte que ses atomes occupent le maximum d'espace dans la maille de telle sorte que la compacité s'approche de l'unité.

☞ Dans le cas d'une structure cristalline ionique (cohésion assurée par des liaisons ioniques) la compacité est calculée par la relation :

$$C = \frac{\text{rayon cation}}{\text{rayon anion}} \times 100 = \frac{r_+}{r_-} \times 100$$

Exemple :

Déterminer la compacité dans une structure CFC (cubique face centrée) ?

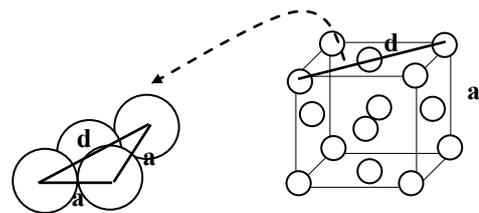
$$C = \frac{V_{\text{occupé par les atome}}}{V_{\text{maille}}} \times 100 = \frac{4 \times V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} \times 100 = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \times 100$$

Pour un CFC, les atomes sont tangents selon la diagonale de la face.

D'où la relation :

$$d^2 = a^2 + a^2 = (r + 2r + r)^2 = (4r)^2 \Rightarrow a = 4/\sqrt{2} \cdot r$$

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3 r^3} \times 100 = 74\%$$



Donc 74% du volume est occupé par les atomes et 26% est constitué de vide.

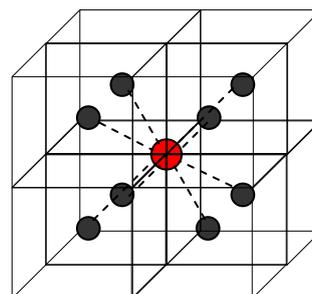
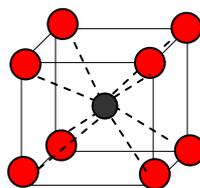
5- Nombre ou indice de coordination (IC)

L'indice de coordination (IC) appelé quelquefois coordinance d'un ion est le nombre d'ions voisins immédiats et de signe opposé, qui l'entourent dans les trois directions de l'espace. La coordinance maximale possible est égale à 12.

Dans un réseau cubique on peut trouver un :
 IC = 4 pour une structure cubique simple
 IC = 8 pour une structure cubique centrée
 IC = 6 pour une structure cubique face centrée

Exemple : CsCl (composé ionique de structure CC)

● : Cl⁻ et ● : Cs⁺



IC = 8 (que ce soit pour Cl⁻ ou Cs⁺)

Exercices d'auto-évaluation

1- On donne les molécules et ions suivants : CO_2 ; SF_6 ; SO_3^{2-} ; ClO_4^- ; NO_2^+ ; NH_4^+
 - Donner la représentation de Lewis correspondant à ces groupements.
 - Préciser dans chaque cas la nature des liaisons et dans quel cas la règle de l'octet n'est pas vérifiée.

2- Donner la représentation de Lewis des molécules et ions suivants :

$(\text{PBr}_4)^+$; SO_2Cl_2 ; SOF_2 ; $(\text{SCN})^-$; $(\text{PO}_4)^{3-}$; ClF_3 ; ICl_4^-

L'atome central est souligné, tous les autres y sont directement liés.

Quels sont les types de liaisons, la géométrie des différents groupements en utilisant la règle de Gillespie et l'état d'hybridation de l'atome central.

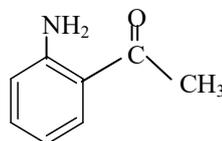
3- Donner le diagramme de Lewis des différents composés du chlore : HCl ; HClO ; HClO_2 ; HClO_3 ; HClO_4 . Dans les composés oxygénés, le chlore est lié aux oxygènes et les hydrogènes sont toujours liés à des oxygènes.

- Donner le degré d'oxydation du chlore dans ces différents composés.

- On donne les électronégativités dans l'échelle de Pauling de : $\text{H} = 2,10$; $\text{O} = 3,50$ et $\text{Cl} = 2,83$

Indiquer la polarité des liaisons et leur nature.

4- Soit la molécule suivante :



- Compléter cette formule avec les doublets électroniques libres.

- Donner l'état d'hybridation des atomes numérotés, quels sont ceux qui se trouvent dans un même plan.

- Représenter une liaison hydrogène intermoléculaire entre cette molécule et une molécule d'eau.

- Représenter une liaison hydrogène intramoléculaire de cette molécule.

5- Dans la molécule de H_2S , l'angle HSH est de 93° et la longueur de la liaison S-H est de $1,35 \text{ \AA}$. Le moment dipolaire de la molécule est de $0,96 \text{ D}$.

- Déterminer la charge réelle sur le soufre et les hydrogènes dans la molécule.

- Quel est le pourcentage du caractère ionique de la liaison S-H

- Donner le type d'hybridation de l'atome central et la géométrie de la molécule.

- Que peut-on dire du moment dipolaire de la molécule de CO_2

6- Le moment dipolaire de LiH est de $1,964 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$ et la distance inter-atomique entre Li et H dans cette molécule est $1,596 \text{ \AA}$. Quel est le pourcentage du caractère ionique de LiH . Déterminer les charges partielles portées par chacun des deux atomes.

7- Le chlorure de césium (CsCl) cristallise dans un système cubique (CC) qui présente un ion Cl^- à chaque sommet et un ion Cs^+ au centre du cube.

- Calculer le nombre de molécules de CsCl par maille.

- La masse volumique de CsCl étant égale à $3,988 \text{ g.cm}^{-3}$, calculer l'arête a de la maille élémentaire.

- En assimilant les ions à des sphères et en supposant que les cations et les anions sont en contact dans la maille, déterminer la valeur du rayon ionique de l'ion Cs^+ celui de Cl^- étant de $1,84 \text{ \AA}$.

- Donner l'indice de coordination (voisins immédiats) de chaque atome.

8- L'or (Au) cristallise dans un système cubique à face centrée (CFC). Un lingot d'or d'un kilogramme occupe un volume $V = 52,5 \text{ mL}$.

- Quelle est la plus petite distance entre les atomes d'or. Quelle est la compacité de cette structure.

Données : $M(\text{Cs}) = 132,905 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Au}) = 196,967 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

CHIMIE ORGANIQUE

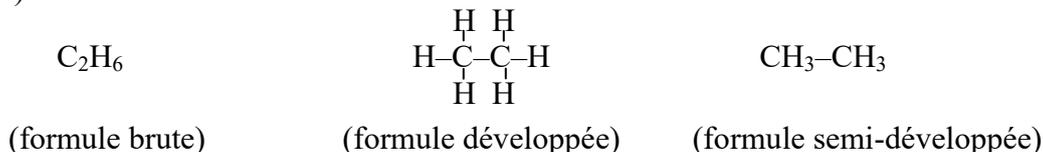
La chimie organique est la chimie des composés du carbone d'origine naturelle ou produits par synthèse. Outre le carbone, on trouve en particulier de l'hydrogène, on a alors des hydrocarbures (composé de C et H), mais aussi l'oxygène, l'azote, le phosphore, le soufre ou les halogènes. Cette chimie concerne donc une infinité de domaines : protéines, sucres, graisses, pétrole, plastiques, pharmacologie,...

Pour décrire une molécule organique, on peut adopter plusieurs « formules »

- ☞ la formule brute ($C_xH_yO_z$), elle nous renseigne sur la nature et le nombre des atomes constitutifs.
- ☞ la formule développée plane, dans la quelle toutes les liaisons de covalence apparaissent.
- ☞ la formule semi-développée plane, dans laquelle les liaisons C-H n'apparaissent pas; seules les liaisons du carbone avec les autres atomes (C, O, N, X,...) figurent.
- ☞ la formule ou l'écriture topologique, le plus souvent utilisée lorsque la chaîne carbonée devient de taille plus grande et dans laquelle :
 - les liaisons carbone-carbone sont indiquées par des segments en zig-zag.
 - les atomes de carbone ne sont pas indiqués.
 - seuls les atomes appartenant à des groupes caractéristiques sont mentionnés.

Exemple :

a) La molécule d'éthane :



b) La molécule d'heptanol



1- Nomenclature des hydrocarbures (HC)

Les chimistes ont adopté des règles systématiques de nomenclature dans le cadre de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Le nom systématique d'un composé organique est formé de trois parties :



Ainsi, la nomenclature permet de trouver le nom d'une molécule connaissant la structure ou bien trouver la structure de la molécule connaissant le nom.

1-1 Hydrocarbures saturés : les alcanes

Les hydrocarbures saturés sont des alcanes de formule brute générale C_nH_{2n+2} . Dans ces composés, les atomes de carbone présentent une géométrie tétraédrique (hybridation sp^3) et peuvent tourner librement autour des liaisons covalentes simples qu'ils forment.

a) Alcanes acycliques à chaînes linéaires

Les quatre premiers alcanes ont un nom d'usage : méthane, éthane, propane, butane. Pour les autres alcanes à chaîne linéaire, on utilise un préfixe grec indiquant le nombre d'atomes de carbone que l'on fait suivre du suffixe **ane**

Nombre d'atome de carbone	5	6	7	8	9	10
Préfixe	pent	hex	hept	oct	non	déc
Nom	pentane	hexane	heptane	octane	nonane	décane

b) Alcanes acycliques à chaînes ramifiées

Un alcane acyclique ramifié est constitué d'une chaîne principale sur laquelle sont greffés des substituants (groupes alkyles nommés aussi radical, racine ou ramification).

Les groupes alkyles sont obtenus en enlevant un hydrogène à un alcane. Ces groupes sont symbolisés par la lettre **R** dont le nom s'obtient en remplaçant la terminaison « ane » de l'alcane par la terminaison « yle ». Les principaux groupes alkyles sont donnés dans le tableau ci-dessous.

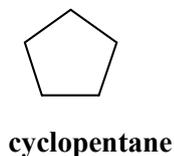
Principaux groupes alkyles		
Formule	Nom	Symbole
$-CH_3$	Méthyle	Me
$-CH_2-CH_3$	Ethyle	Et
$-CH_2-CH_2-CH_3$	Propyle	Pr
$CH_3-\underset{ }{CH}-CH_3$	Isopropyle	isoPr ou iPr
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Butyle primaire	Bu
$CH_3-\underset{ }{CH}-CH_2-CH_3$	Butyle secondaire	secBu ou sBu
$-CH_2-\underset{ }{CH}-CH_3$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad CH_3$	Isobutyle	isoBu ou iBu
$CH_3-\underset{ }{C}-CH_3$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad CH_3$	Tertiobutyle (butyle tertiaire)	terBu ou tBu

Il faut signaler qu'un atome de carbone lié à :
 - un C est dit carbone primaire (CI)
 - deux C est dit carbone secondaire (CII)
 - trois autres C est dit tertiaire (CIII)

c) Alcanes à chaînes cycliques

De formule générale C_nH_{2n} , ces alcanes sont appelés alcanes cycliques ou cycloalcanes. Ils sont nommés en faisant précéder du préfixe **cyclo** le nom de l'alcane correspondant.

Exemple :

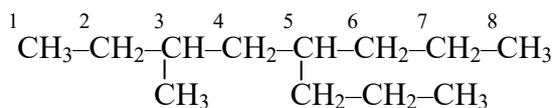


↳ Règles de nomenclature d'un HC selon l'UICPA

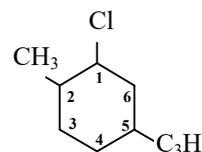
1- Repérer et nommer la chaîne carbonée la plus longue que l'on puisse trouver dans la molécule. Cette chaîne (linéaire ou cyclique) correspond à la chaîne principale et son nom constitue la base du nom.

2- Identifier le, ou les, groupe(s) alkyle(s) qui constitue(nt) le, ou les, substituant(s) de la chaîne principale, et on énonce son (leurs) nom(s) devant celui de cette chaîne. S'il y a plusieurs substituants, on les classe par ordre alphabétique et le sens de la numérotation est choisi de telle sorte que l'ensemble des indices de positions soit le plus petit possible. De plus, **les substituants ne prennent pas de « e » ; terminaison « yl ».**

Exemple :



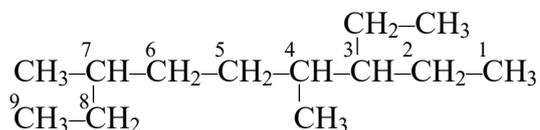
3-méthyl-4-propyloctane



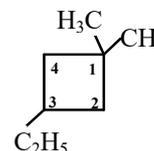
1-chloro-2-méthyl-5-propylcyclohexane

3- Si la chaîne principale contient un même substituant en plusieurs exemplaires (identiques), on fait précéder le nom de celui-ci par un préfixe multiplicateur tel que : di, tri, tétra, penta, ...etc. Les indices de position sur la chaîne principale sont indiqués par des chiffres séparés par des virgules et placés immédiatement avant le nom du substituant. **Les préfixes multiplicateurs ne sont pas pris en considération dans l'arrangement alphabétique.**

Exemple :



3-éthyl-4,7-diméthylnonane

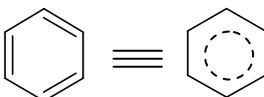


3-éthyl-1,1-diméthylcyclobutane

4- Dans le cas de ramifications multiples, la chaîne latérale est numérotée à partir du carbone lié à la chaîne principale. Si nécessaire, le nom de la chaîne secondaire est mis entre parenthèse.

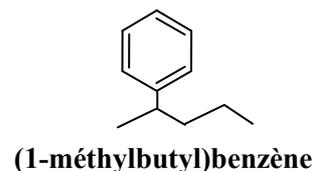
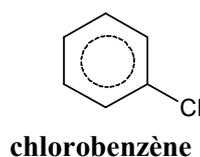
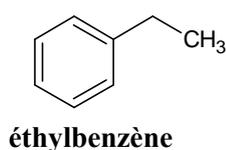
1-3 Hydrocarbures aromatiques

La série aromatique ou benzénique comprend tous les composés dont la molécule renferme un ou plusieurs cycles insaturés ; le plus connu de ces hydrocarbures est le benzène C_6H_6 .

Formule développée plane du benzène : 

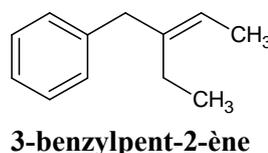
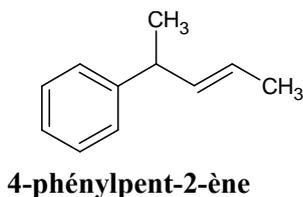
☞ Dans une molécule simple, le benzène est qualifié de chaîne principale et les chaînes latérales, si présentes, greffées sur le benzène comme préfixe. Ainsi, le nom systématique est **alkylbenzène**

Exemple :



☞ Le benzène peut perdre la place de chaîne latérale au dépend de ses chaînes principales si celles-ci sont plus complexes. Ainsi, le benzène est en position de préfixe et son nom en tant que substituant est **phényl** ($-C_6H_5$), à ne pas confondre avec le substituant benzyl ($-CH_2-C_6H_5$).

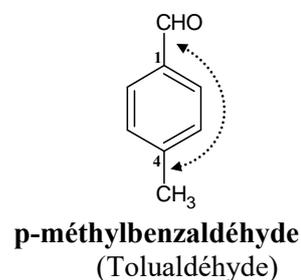
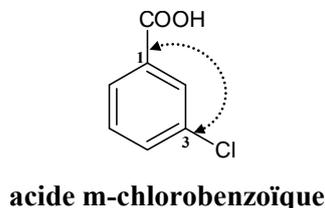
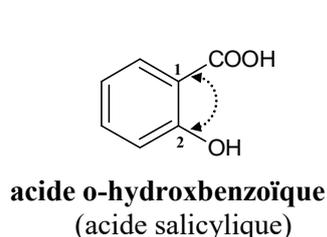
Exemple :

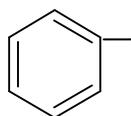
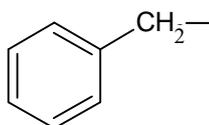
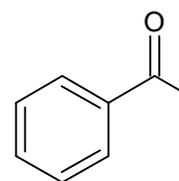


☞ Pour les dérivés disubstitués du benzène ; il ya 3 arrangements possibles :

- ✓ les substituants peuvent être positionnés en **1,2** ; désignés par le préfixe **ortho** (ou **o-**)
- ✓ les substituants peuvent être positionnés en **1,3** ; désignés par le préfixe **méta** (ou **m-**)
- ✓ les substituants peuvent être positionnés en **1,4** ; désignés par le préfixe **para** (ou **p-**)

Exemple :



1-4 Substituants usuels des hydrocarbures insaturés☞ Doubles liaisons : terminaison **ényle** (ényl dans le nom) $\text{CH}_2=\text{CH}-$ **vinyle** (au lieu de éthényle) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ **allyle** (au lieu de prop-2-ényle) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ **propényle** (au lieu de prop-1-ényle)☞ Triples liaisons $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ **but-2-ynyle**☞ Cycle aromatique**phényl****benzyl****benzoyl****2- Nomenclature des hydrocarbures à fonctions simples et multiples**

Le nom d'un composé fonctionnel est déterminé à partir de celui de l'hydrocarbure correspondant auquel on rajoute des préfixes et/ou des suffixes. Le nom systématique d'un composé fonctionnel est formé de quatre parties :

Préfixe	Chaîne principale	Suffixe d'insaturations	Suffixe de fonctions
---------	-------------------	-------------------------	----------------------

Pour donner le nom d'une molécule fonctionnalisée il faut :

- 1- Déterminer la chaîne ou le cycle principal.
- 2- Classifier les différents groupes fonctionnels selon l'ordre de priorité (voir tableau ci-dessous). La fonction prioritaire est désignée par le suffixe correspondant précédé de l'indice de position du carbone fonctionnel (carbone qui porte la fonction) encadré par deux traits d'union.
- 3- Tous les autres groupes ou fonctions sont désignés par des préfixes et assemblés selon l'ordre alphabétique.

Suffixe et préfixe utilisés pour désigner quelques groupes importants. Les groupes présentés dans ce tableau sont rangés dans l'ordre décroissant de priorité.

Groupe	Formule	Préfixe : groupe secondaire	Suffixe : groupe principal
Acide carboxylique	-COOH	Carboxy-	Acide...oïque Acide...carboxylique (*)
Acide sulfonique	-SO ₃ H	Sulfo-	Acide...sulfonique
Anhydride d'acide	R-CO-O-OC-R'	-	Anhydride d'acide...
Ester	-COOR	R-oxycarbonyl-	...oate de R ...carboxylate de R (*)
Halogénure d'alcyde	-CO-halogène	Halogènoformyl-	Halogénure de ...carbonyle Halogénure de ...oyle
Amide	-CO-NH ₂	Carbamoyl-	-amide -carboxamide (*)
Amidine	-C(=NH)-NH ₂	Amidino-	- amidine -caroxamidine (*)
Nitrile	-C≡N	Cyano-	-nitrile -carbonitrile (*)
Aldéhyde	-CHO	Formyl-	-al -carbaldéhyde (*)
Cétone	R – CO – R'	Oxo-	-one
Alcool	R-OH	Hydroxy-	-ol
Phénol	(phényl)-OH	Hydroxy-	–
Thiol	-SH	Mercapto-	-thiol
Hydroperxyde	-O-OH	Hydroperoxy-	–
Amine	-NH ₂	Amino-	-amine
Imine	=NHH	Imino-	-imine
Ether	-OR	R-oxy-	–
Sulfure	-SR	R-thio-	–
Peroxyde	-O-OR	R-dioxy-	–
Composés halogénés	R-X (R ≠ H ; X = halogène)	haloR	–

(*) : fonction protégée par un cycle

Quelques groupes fonctionnels importants de la chimie

Dérivés halogénés
R – X

Organométalliques
R – M

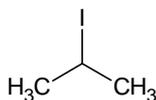
Fonctions oxygénées	
$R-OH$	Alcool
$C-O-C$	Ether
$H-C=O$ R	Aldéhyde
$R-C=O$ R'	Cétone
$R-C=O$ HO	Acide
$R-C=O$ R'O	Ester
$R-C=O$ O R'-C=O	Anhydride

Fonctions azotées	
$C-N$	Amine
$C=N$	Imine
$C\equiv N$	Nitrile
$R-C=O$ N	Amide

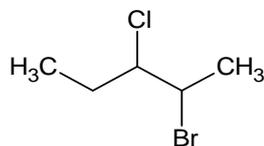
a) Les dérivés halogénés « R-X »

Ce sont des composés dont le groupe $-X$ ($X = F, Cl, Br, I$) est toujours désigné en position de préfixe. Le nom systématique des dérivés halogénés est soit **halogénoalcane** ou **halogénure d'alkyle**:

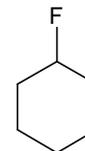
Exemple :



2-iodopropane
(ou Iodure de propyle)



2-bromo-3-chloropentane



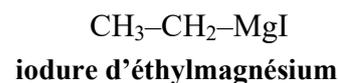
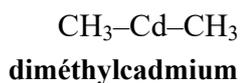
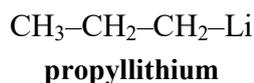
fluorocyclohexane

b) Les organométalliques « R-M »

Ce sont des composés organiques possédant des métaux $-M$ ($M = Li, Mg, Cu, Zn, \dots$), ils sont nommés : **alkylmétal**.

Il faut noter que lorsque le métal est le magnésium (Mg), il est toujours accompagné d'un halogène. Ainsi, le nom est désigné par : **halogénure d'alkyle magnésium**

Exemple :



c) Les alcools « R-OH »

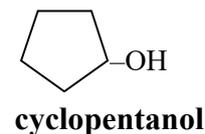
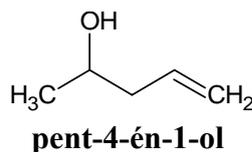
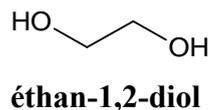
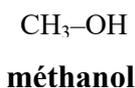
Ce sont des composés dont le groupement $-OH$ est un groupe principal, à condition que ce dernier ne soit pas porté par un atome de carbone appartenant au cycle aromatique. Il existe trois classes d'alcool : primaire (I (porté par CI)), secondaire (II (porté par CII)), tertiaire (III (porté par CIII)).

Lorsque $-OH$ est en position de groupe :

☞ principal, il est considéré comme suffixe \Rightarrow le nom de l'alcool, correspond au nom de l'alcane correspondant en remplaçant le « e » final par la terminaison « **-ol** »

☞ secondaire, il est considéré comme préfixe \Rightarrow le nom de la chaîne carbonée principale est précédé du terme « **hydroxy-** »

Exemple :



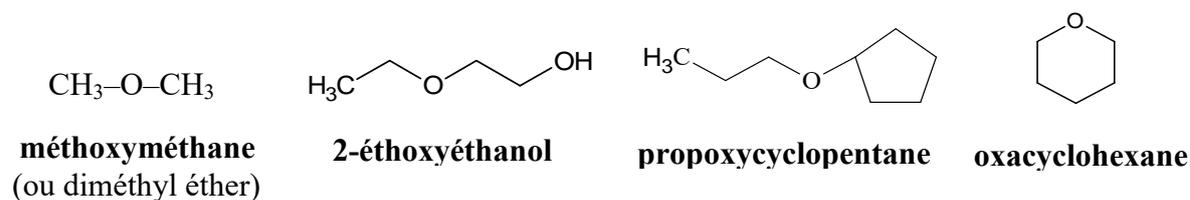
d) Les éthers « R–O–R' »

Ce sont des composés dont le groupe principal est **R–O–R'**, ils sont considérés comme des dérivés des alcools dans lequel le proton hydroxylique est remplacé par un groupe alkyl –R'. Le nom systématique des éthers est : **oxyde alkyle et alkyle** ou **alkoxyalkane** (les groupes alkyles représentent les deux chaînes carbonées classées par ordre alphabétique).

☞ Comme on peut trouver une vieille façon de nommer les éthers dans le cas de courtes chaînes carbonées en utilisant le nom générique : **alkyl alkyl éther** (noter les espaces entre les mots)

☞ Pour les éthers cycliques, ils sont nommés avec le préfixe **oxa-** qui indique qu'un carbone du cycle a été remplacé par un oxygène et le nom du cycloalcane.

Exemple :



e) Les aldéhydes « R–CHO »

Ce sont des composés dont le groupe principal est **–CHO**. Il faut retenir que :

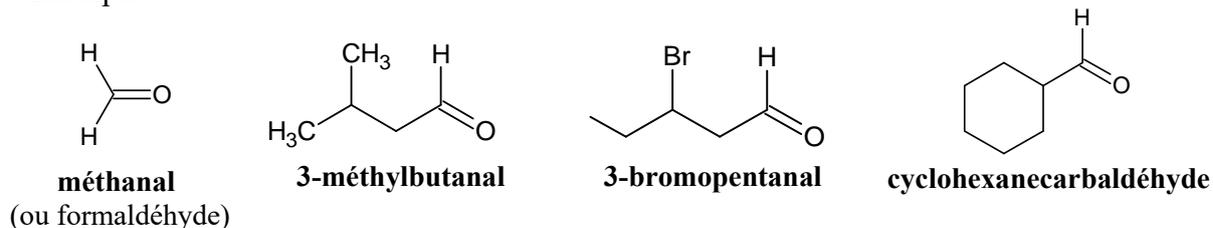
❖ Lorsque **–CHO** est porté par une chaîne linéaire et est en position de groupe :

☞ principal, l'aldéhyde est considéré comme suffixe \Rightarrow terminaison : **-al**

☞ secondaire, l'aldéhyde est considéré comme préfixe \Rightarrow **formyl-**

❖ Lorsque **–CHO** est porté par un cycle, on ajoute la terminaison **carbaldéhyde** au nom du composé dans lequel **–CHO** est remplacé par H.

Exemple :



f) Les cétones « R–CO–R' »

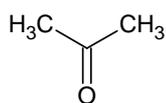
Ce sont des composés contenant un atome d'oxygène doublement lié à un seul atome de carbone, ce dernier étant lié à deux atomes de carbone.

Lorsque **–CO–** est en position de groupe :

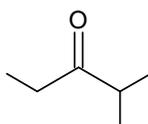
☞ principal, il est considéré comme suffixe \Rightarrow terminaison : **-one** et indice de position le plus faible

☞ secondaire, il est considéré comme préfixe \Rightarrow **oxo-**

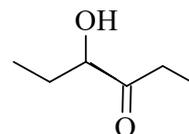
Exemple :



propanone (ou cétone)



2-méthylpentan-3-one



4-hydroxyhexan-3-one

g) Les acides carboxyliques « R-COOH »

Ce sont des composés dont le groupe principal est $-\text{CO}_2\text{H}$ et se présente au bout de la chaîne carbonée. Comme pour les aldéhydes et les amides l'indice 1 est omis.

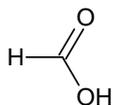
❖ Lorsque $-\text{CO}_2\text{H}$ est porté par une chaîne linéaire et est en position de groupe :

☞ principal, l'acide est considéré comme suffixe \Rightarrow **acide -oïque** (deux mots)

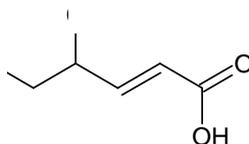
☞ secondaire, l'acide est considéré comme préfixe \Rightarrow **carboxy-**

❖ Lorsque $-\text{CO}_2\text{H}$ est porté par un *cycle*, on ajoute la terminaison **carboxylique** au nom du composé dans lequel H est remplacé par $-\text{CO}_2\text{H}$.

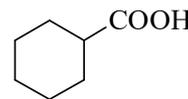
Exemple :



acide méthanoïque
(ou acide formique)



acide 4-méthylhex-2-énoïque



acide cyclohexanecarboxylique

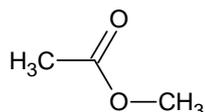
h) Les esters « R-COO-R' »

Ce sont des composés dont le groupe principal est $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$. Ils comportent deux chaînes carbonées séparées par un atome d'oxygène et issus de la déshydratation entre le groupe hydroxyle d'un acide organique et celui d'un alcool.

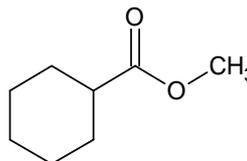
Dans la dénomination d'un ester, les deux chaînes doivent être nommées séparément. Il apparaît ainsi deux termes : l'un est **alkanoate** (R), avec la terminaison **oate** (ou **ate** : désigne la chaîne principale provenant de l'acide carboxylique) et l'autre un groupe **alkyle** (R').

❖ Lorsque $-\text{COO}-\text{R}'$ est porté par un *cycle*, on ajoute la terminaison **carboxylate** au nom du composé dans lequel $\text{R}-\text{CO}_2-\text{R}'$ est remplacé par H.

Exemple :



éthanoate de méthyle

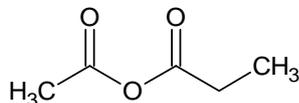


cyclohexanecarboxylate de méthyle

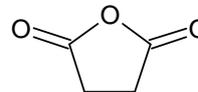
i) Les anhydrides « RCOOCR' »

Ces composés dont le groupe principal est $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ dérivent des acides carboxyliques par d'hydratation. Ils sont nommés comme les acides correspondants en supprimant le mot acide en le remplaçant par le terme **anhydride**.

Exemple :



anhydride éthanoïque propénoïque



anhydride butanedioïque
(anhydride succinique)

j) Les amines « R-NH₂ »

Ce sont des composés dont le groupement $-\text{NH}_2$ est un groupe principal.

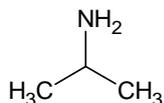
❖ Lorsque $-\text{NH}_2$ est porté par une chaîne linéaire et est en position de groupe :

☞ principal, l'amine est considérée comme suffixe \Rightarrow terminaison : **-amine**

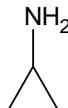
☞ secondaire, l'amine est considérée comme préfixe \Rightarrow **amino-**

❖ Pour les **amines cycliques**, elles sont nommées avec le préfixe **aza** qui indique qu'un carbone du cycle a été remplacé par un azote et le nom du cycloalcane.

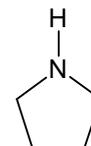
Exemple :



propan-2-amine



cyclopropanamine



azacyclopentane
(pyrrolidine)

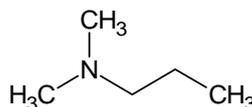
Généralement on distingue trois types d'amines : amines primaires ($\text{R}-\text{NH}_2$), amines secondaires ($\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$) et amines tertiaires ($\text{R}-\text{N}-\text{R}'\text{R}''$). Le groupe alkyle le plus important est choisi comme structure de base et les groupes restants sont traités comme substituants précédés de l'indice :

- ✓ **N-** dans le cas des amines secondaires
- ✓ **N,N-** dans le cas des amines tertiaires à deux substituants identiques
- ✓ **N- N-** dans le cas des amines tertiaires à deux substituants différents.

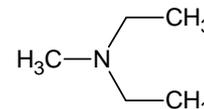
Exemple :



N-méthyléthanamine



N,N-diméthylpropanamine



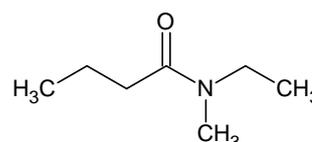
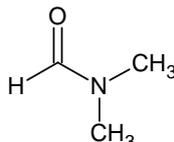
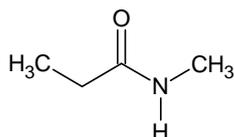
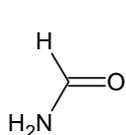
N-éthyl N-méthyléthanamine

k) Les amides « R-CO-NH₂ »

Ce sont des composés dont le groupe principal $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-NH}_2$ dérive de la fonction acide carboxylique par remplacement du groupe -OH par -NH_2 . Dans ce cas, on parle d'amides primaires, elles sont nommées à partir du nom de l'acide correspondant en supprimant le mot acide et en remplaçant la terminaison oïque par amide.

❖ Lorsque R-CO-NH₂ est porté par un **cycle**, on ajoute la terminaison **carboxyamide** au nom du composé dans lequel -H est remplacé par -CO-NH_2 .

Exemple :



méthanamide
(formamide)

N-méthylpropanamide

N,N-diméthylméthanamide

N-éthyl N-méthylbutanamide

l) Les nitriles « R-C≡N »

Ce sont des composés comportant un groupe cyano $\text{-C}\equiv\text{N}$. Ils sont aussi des dérivés d'acides carboxyliques car ils peuvent être hydrolysés en amides ou en acides carboxyliques.

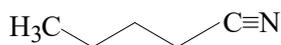
❖ Lorsque $\text{-C}\equiv\text{N}$ est porté par une chaîne linéaire et est en position de groupe :

☞ principal, le nitrile est considéré comme suffixe \Rightarrow terminaison : **-nitrile**

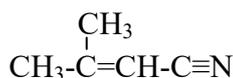
☞ secondaire, le nitrile est considéré comme préfixe \Rightarrow **cyano-**

❖ Lorsque $\text{-C}\equiv\text{N}$ est porté par un cycle, on ajoute la terminaison **carbonitrile** au nom de l'hydrocarbure.

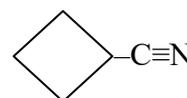
Exemple :



pentanenitrile



3-méthylbut-2-énitrile



cyclobutanecarbonitrile

Exercices d'auto-évaluation

1- Donner la formule développée des molécules suivantes, préciser le groupe caractérisant la famille.

a) 2,2-diméthylbutane ; *b)* 2-éthyl-3-méthylpent-1-ène ; *c)* 2,2-diméthylbutan-1-ol ;
d) 3-méthyl-2-propylhexanal ; *e)* 2,4-diméthylpentan-3-one ; *f)* acide 4-méthylpentanoïque ; *g)* 3-méthylbutan-2-amine ; *h)* triméthylamine ; *i)* formyl acide méthanoïque ; *j)* 3-cyano-1,5-pentanedinitrile ; *k)* 3-(carboxyméthyl)acide adipique ; *l)* isopropylcyclohexane ; *m)* 2-méthylbut-2-ène ; *n)* 1,3-dichlorocyclopentane ; *o)* 3-(2-aminocyclobutyl)pent-3-énamide ; *p)* 3-phénylbutan-2-ol ; *q)* acide 4-carbamoyl-4-formyl-3-méthylbut-2-énoïque ; *r)* N,N-diméthylbutanamine ; *s)* bromure de benzoyle ; *t)* N-éthyl N-méthyl propylamine.

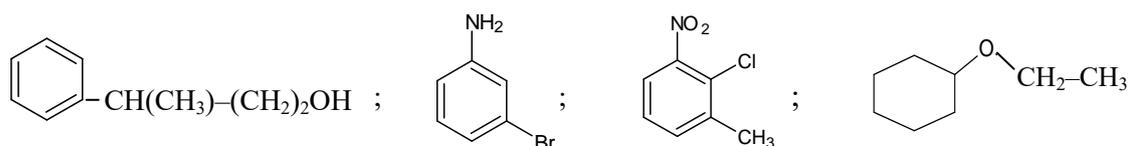
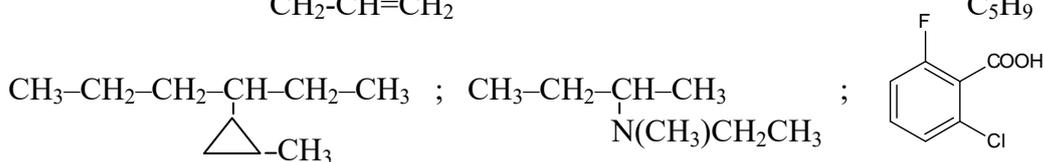
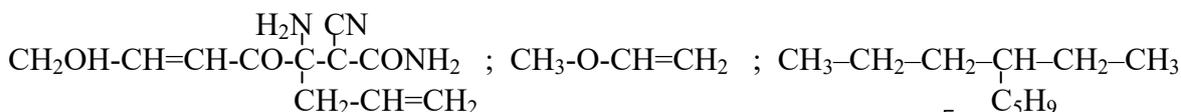
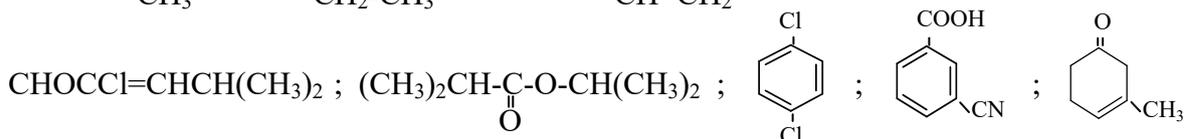
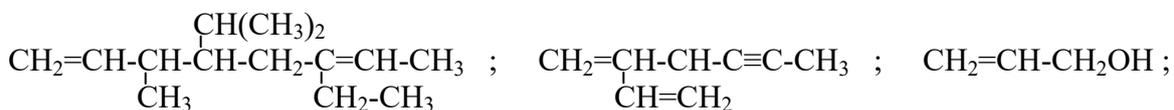
2- Lequel des énoncés suivants est un nom correct ?

- a) 1,1-diméthyl-2-cyclohexanol
- b) 5-bromo-2-pentanol
- c) 1-bromo-4-pentanol
- d) 3-butanol
- e) 2-méthyl-4-chlorohexane

3- Lequel des énoncés suivants est le 4-chloro-N-méthyl-2-pentanamine

- a) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$
- b) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$
- d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$

4- Donner le nom des molécules suivantes selon les règles de l'IUPAC ainsi que leur écriture topologique :



La stéréochimie a pour objet l'étude des caractéristiques géométriques des molécules, de la façon dont les atomes sont disposés les uns par rapport aux autres dans l'espace. Cette disposition pouvant être à l'origine de certaines propriétés et comportements des corps.

Au sens large du terme, on appelle isomères, des composés chimiques ayant une même formule brute mais des formules développées différentes. Ainsi, on distingue deux types d'isoméries :

☞ Isométrie plane (structurale ou de constitution) : composés de même formule brute mais de formule développée plane différente.

☞ Isométrie stérique ou Stéréoisométrie : composés de même formule brute et même formule développée, mais dont l'arrangement spatial des atomes est différent. Ce type d'isométrie comprend :

↪ Isométrie géométrique.

↪ Isométrie optique.

1- Isométrie plane

Pour ce type d'isométrie on trouve les isoméries de chaîne, de fonction, de position de fonction et la tautomérie.

1- Isométrie de chaîne

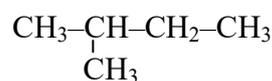
Se dit dans le cas des composés organiques qui diffèrent par leur chaîne carbonée (ramification ou cycle).

Exemple :

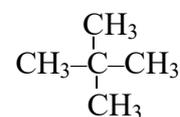
a) C_5H_{12}



pentane



isopentane

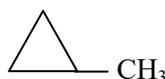


néopentane

b) C_4H_8



cyclobutane



méthylcyclopropane

2- Isométrie de fonction

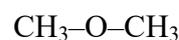
Il s'agit des composés qui diffèrent par la nature d'une fonction.

Exemple :

a) C_2H_6O

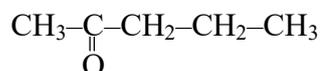


éthanol

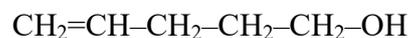


diméthyléther

b) $C_5H_{10}O$



penta-2-one



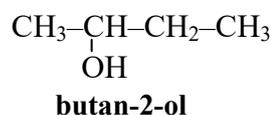
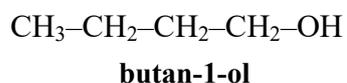
pent-4-én-1-ol

3- Isomérisation de position de fonction

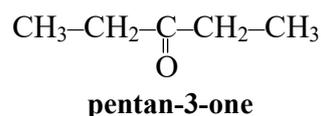
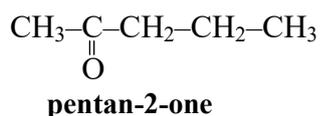
Se dit des composés qui diffèrent par la position d'une fonction.

Exemple :

a) $C_4H_{10}O$



b) $C_5H_{10}O$

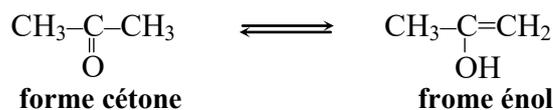


4- Tautomérie

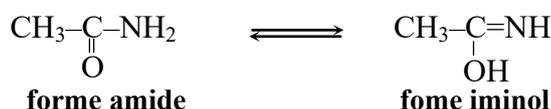
Ce type d'isomérisation est un cas particulier de l'isomérisation de fonction, il est présent dans des composés carbonyles en équilibre chimique avec une forme énolique (ou iminol).

Exemple :

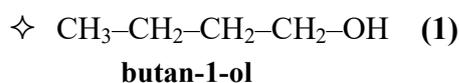
a) Equilibre céto-énolique :



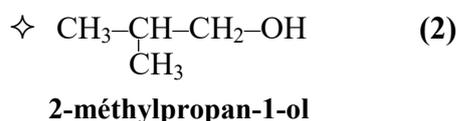
b) Equilibre amido-iminol (tautomérie des amides) :



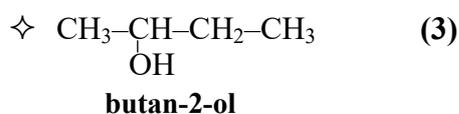
Exemple récapitulatif : composé de formule brute $C_4H_{10}O$



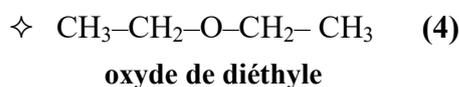
(1) et (2) isomères de chaîne
(squelette carboné différent)



(1) et (3) isomères de position
(groupe alcool fixé sur des carbones différents)



(1) et (4) isomères de fonction (alcool et éther)



II- Stéréoisomérisation

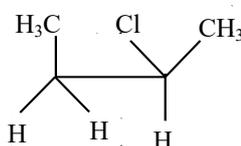
Les stéréoisomères sont des molécules organiques de constitution identique c'est-à-dire qui présentent la même formule brute, la même formule développée plane mais qui ne diffèrent que par un ou des arrangements différents de leurs atomes dans l'espace. On notera que les représentations planes ne précisent pas la répartition spatiale des atomes d'une molécule, ce qui oblige le passage aux représentations spatiales tridimensionnelles et nécessite par conséquent la maîtrise de certains modes de représentation avant d'aller plus loin dans l'étude des différentes stéréo-isomérisation.

1- Modes de représentation des structures spatiales

a) Représentation en perspective cavalière

La perspective cavalière est le moyen qui semble le plus employé en chimie organique pour représenter la position des substituants autour d'un atome ou de deux atomes hybridés sp^3 (exemple : C, N,...) reliés par une simple liaison.

Exemple : molécule du 2-chlorobutane

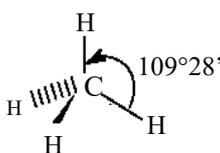


b) Représentation en Cram

Pour pouvoir introduire l'information tridimensionnelle, il est nécessaire de se fixer une convention de représentation, qui indique les groupements dans le plan, en avant et en arrière du plan du dessin. Par convention, on retiendra que :

- une liaison **dans le plan** de la feuille, est représentée par un **trait** : —
- une liaison **en avant du plan**, est représentée par un trait gras ou un **triangle plein** :
- une liaison **en arrière du plan**, est représentée par un trait en pointillé ou un **triangle hachuré** :

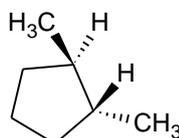
Exemple : molécule de méthane CH_4 (atome de carbone hybridé sp^3)



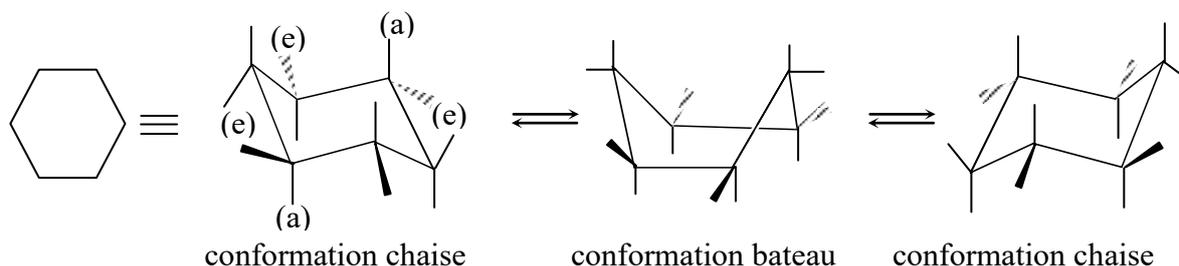
☞ Dans le cas des chaînes aliphatiques (exemple : molécule d'éthane) ou des chaînes carbonées longues (exemple : 3-méthylhexane) on peut les représenter comme suit :



☞ Dans le cas des chaînes cycliques (exemple : 1,2-diméthylcyclopentane) on peut les représenter de la façon suivante :



Il faut signaler que les composés cycliques à 6 chaînons, cas du cyclohexane, sont les plus intéressants. De sorte qu'il existe trois possibilités pour représenter le cyclohexane : deux formes chaise et une forme bateau.



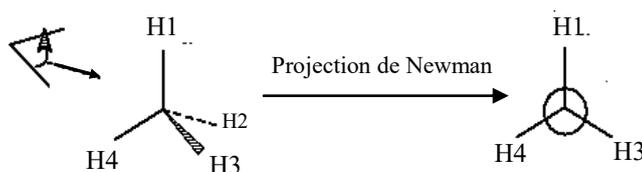
On remarque que l'on peut passer d'une forme chaise à l'autre en passant par un intermédiaire forme bateau. On parlera alors de la conformation chaise et chaise inverse. Ce passage se fait par torsion des angles valenciels CCC.

Il est indispensable de savoir que les substituants qui se trouvent à la verticale sont des atomes en position dite axiale (a), par contre les autres ils sont en position équatoriale (e). Ainsi au cours du passage de la forme chaise à la forme chaise inverse les liaisons C–substituant initialement axiales deviennent équatoriales et inversement. De plus, il faut retenir que les substituants les plus volumineux préfèrent être en position équatoriale, car en position axiale, ils génèrent un encombrement stérique et des interactions dites interactions diaxiales qui conduisent à un conformère peu stable donc un niveau d'énergie plus élevée.

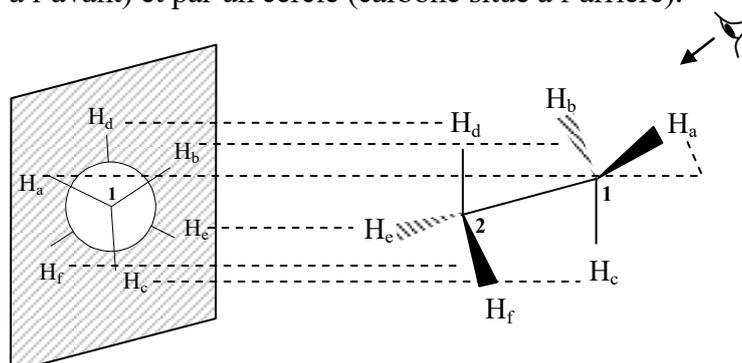
c) Représentation de Newman

Pour cette représentation, il faut d'abord dessiner la molécule en projection cavalière. Puis on projette l'atome à l'état d'hybridation sp^3 sur un plan dans la direction de l'une des liaisons.

☞ Cas d'un seul atome de carbone, exemple la structure tétraédrique du méthane, elle est projetée sur le plan de la feuille selon l'axe C→H2.



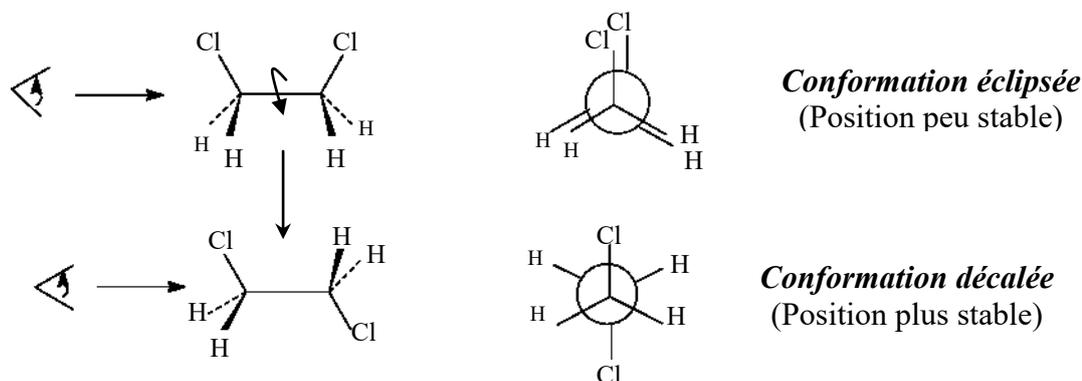
☞ Cas de deux atomes de carbones, exemple l'éthane (schéma ci-dessous) et ses dérivés, ils se représentent en effectuant une projection dans la direction de la liaison C–C (un devant et l'autre en arrière). Les carbones de cette liaison sont figurés respectivement par un point (carbone situé à l'avant) et par un cercle (carbone situé à l'arrière).



Important et à retenir

☞ Les substituants sont placés en fonction de la stéréochimie de la molécule de départ. Ils peuvent être en position **éclipsée** (l'un derrière l'autre) mais c'est une position peu stable à cause de l'encombrement stérique; ou bien en position **décalée** pour donner une conformation la plus stable (cette conformation est aussi appelée position ou conformation gauche).

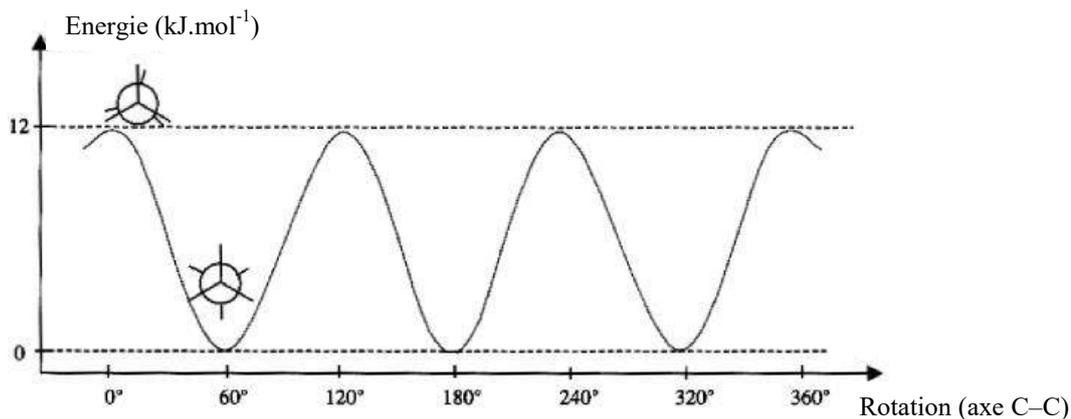
Exemple : représentation de 1,2-dichloroéthane



Les deux représentations en Cram de 1,2-dichloroéthane se déduisent l'une de l'autre par une simple rotation autour de l'axe de la liaison C-C.

☞ Des structures qui ne diffèrent que par rotation autour d'une liaison simple, en faisant tourner d'un angle θ (angle de torsion), sont appelées **conformations** de la molécule ou **conformères** ou **rotamères**.

☞ En conformation éclipsée, les atomes sont proches (plus d'encombrement), on a des interactions répulsives de Van der Waals. D'un point de vue énergétique, lorsque θ augmente les atomes vont s'éloigner et l'énergie diminue pour atteindre un minimum à $\theta = 60^\circ$ (voir figure ci-dessous) correspondant à la conformation décalée (moins encombrée) la plus stable.

**Evolution de l'énergie de la molécule**

Pour passer d'une conformation décalée à l'autre, la molécule doit franchir une barrière énergétique faible = 12 kJ.mol⁻¹. Cette énergie est du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique. Ainsi à la suite des chocs intermoléculaires, les molécules passent d'une conformation à l'autre, c'est pour cela que l'on parle de libre rotation.

☞ Dans le cas du cyclohexane, le passage d'une conformation chaise à une conformation bateau s'accompagne d'un changement d'énergie de la molécule. A noter que les conformations chaises sont de loin les plus stables et les plus abondantes, du fait que toutes les liaisons sont décalées (équatoriales), ce qui est favorable énergétiquement. Ce qui n'est pas le cas de la conformation bateau d'énergie élevée.

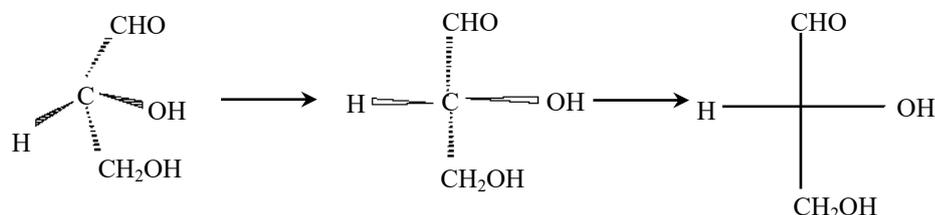
☞ Des stéréoisomères qui ne sont pas des conformères sont des stéréoisomères de configuration. De façon générale, le passage de l'un à l'autre nécessite des ruptures de liaisons.

d) Représentation de Fisher

La représentation de Fischer est particulièrement utilisée en biochimie, afin de représenter les glucides et les acides aminés. Les principes de cette représentation sont les suivants :

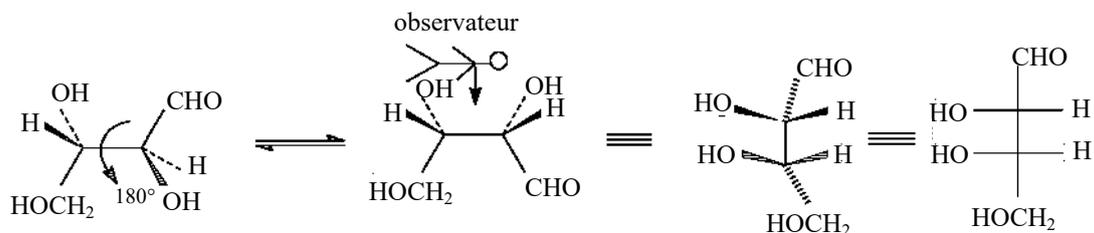
- Disposer la chaîne carbonée principale sur l'axe vertical du plan du papier en positionnant le carbone le plus oxydé dans la partie supérieure de l'axe. Les liaisons des carbones terminaux pointent en arrière du plan.
- Placer les substituants des atomes de carbone appartenant à la chaîne carbonée sur la gauche et la droite de ces atomes. Signalons que leurs liaisons pointent en avant du plan c'est-à-dire vers l'observateur.

Exemple : 2,3-dihydroxypropanal. L'atome de carbone du groupe $-CHO$ porte le numéro 1 :



☞ Si la chaîne principale contient plusieurs carbones, on choisit par convention la conformation la plus éclipsée possible de la chaîne carbonée principale de la molécule. On lui applique ensuite le principe précédent.

Exemple : 2,3,4-trihydroxybutanal



2- Les différents types de stéréo-isomérisie

2-1 Isomérisie géométrique – Isomérisie Z/E

L'isomérisie géométrique, apparaît quand la libre rotation qui existe dans les liaisons simples (liaison sigma) est interdite, soit par l'existence d'une double liaison (liaison π : hybridation sp^2), soit par la présence d'un cycle. Ainsi, les molécules sont rigides (rotation bloquée en raison de la barrière énergétique de rotation très élevée) ce qui entraîne l'existence de deux isomères de **configuration** : **Z** (en allemand Zusammen = ensemble) et **E** (Entgegen = opposé).

Par ailleurs, il est important de savoir que la désignation des configurations nécessite un classement des substituants portés par chaque atome de carbone hybridé en sp^2 (ou du composé cyclique) selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog.

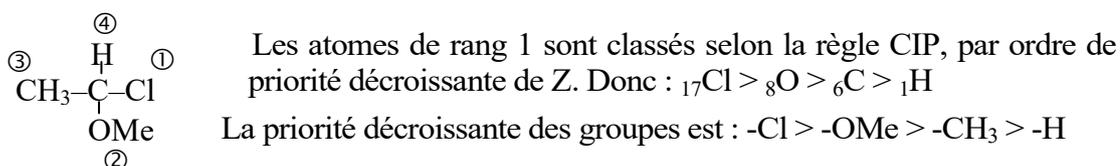
↪ Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP)

Il s'agit de classer par ordre de priorité décroissante des substituants liés aux atomes de carbone de la double liaison (hybridé sp^2) ou à un atome de carbone central (hybridé sp^3).

1) La priorité des substituants diminue quand leur numéro atomique Z diminue. Il s'agit en effet de classer par ordre de priorité décroissante les substituants directement liés (atomes de rang 1) au carbone hybridé sp^2 (carbone éthylénique) ou hybridé sp^3 (carbone asymétrique).

Exemple :

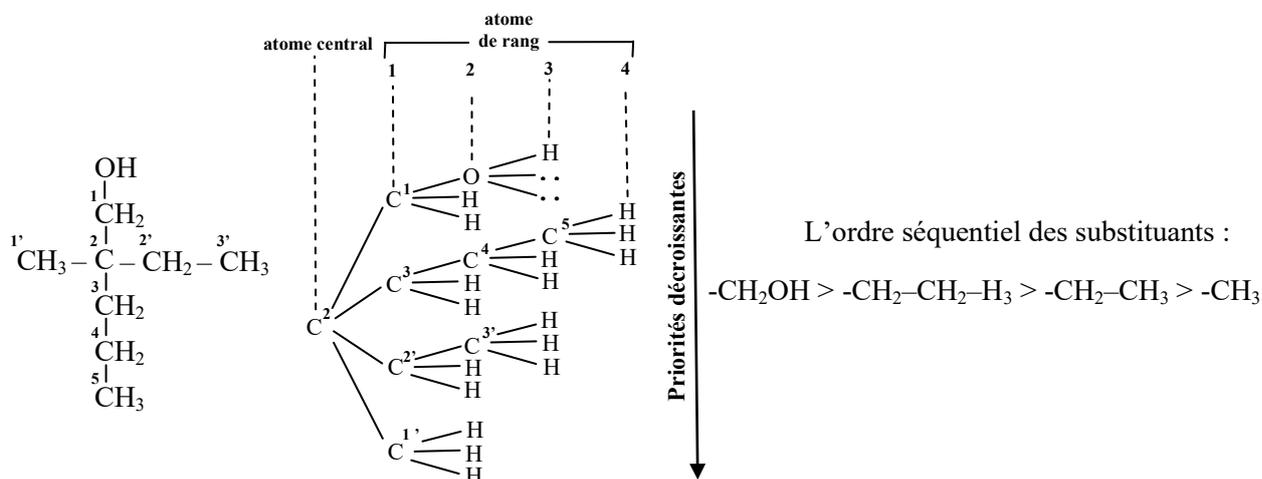
1-chloro-1-méthoxyéthane



2) Au-delà des atomes de rang 1, les atomes rencontrés par la suite, sont dit de rang 2, 3, ... Si les substituants ont le même numéro atomique au rang 1, il faut passer de rang en rang le long des deux chaînes jusqu'à ce que l'on atteigne un atome de nature différente qui permet la distinction de priorité.

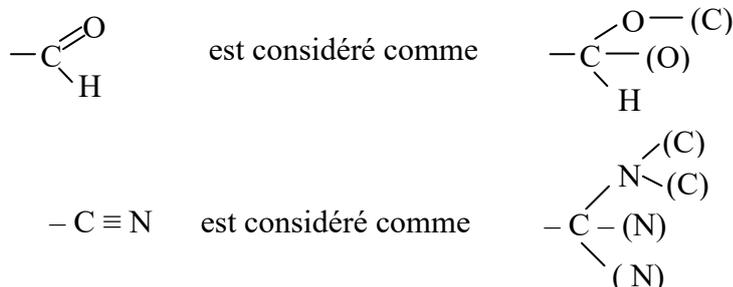
Exemple :

2-éthyl-2-méthylpentan-1-ol



3) Dans le cas de la présence des liaisons multiples, celles-ci sont décomposées comme autant de liaisons simples et chaque atome engagé dans une liaison multiple sera écrit autant de fois qu'il porte de liaisons.

Exemple :

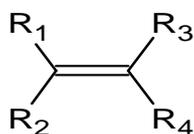


Les atomes entre crochets interviennent mais sont considérés comme porteurs d'atomes fantômes de numéro atomique nul.

- 4) Dans le cas de la présence de deux isotopes, c'est l'isotope le plus lourd qui l'emporte.
- 5) Dans le cas de la double liaison (isomérisie géométrique), un substituant de configuration Z a la priorité sur la configuration E.
- 6) Dans le cas d'un carbone asymétrique (isomérisie optique), la configuration R est prioritaire par rapport à la configuration S.

↳ Détermination des configurations : Nomenclatures E/Z ou Cis/Trans

- Cas de la double liaison



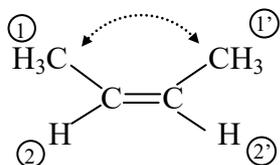
Ce type d'isomérisie ne peut exister que si $R_1 \neq R_2$ et $R_3 \neq R_4$

Pour établir la configuration E et/ou Z du composé, il faut attribuer à chaque substituant de chaque carbone sp^2 la priorité 1 ou 2 (on considère chaque carbone sp^2 séparément). On procède pour cela à un classement des substituants selon les règles CIP (règle basée sur le numéro atomique).

- Si les deux substituants prioritaires sont du même côté de la double liaison, **la configuration est dite Z (ou cis).**
- Si les deux substituants prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, **la configuration est dite E (ou trans).**

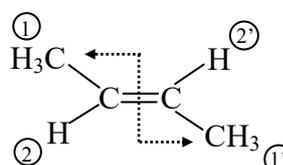
Exemple :

but-2-ène : le classement des atomes de rang 1, selon l'ordre de priorité décroissante de Z donne : $-\text{CH}_3 > -\text{H}$



(Z) but-2-ène

les deux méthyles du même coté par rapport au plan de la double liaison



(E) but-2-ène

les deux méthyles de part et d'autre de la double liaison

On remarque que ces deux isomères ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir plan, ce qui se traduit par la présence de deux **diastéréoisomères** de configuration E et Z

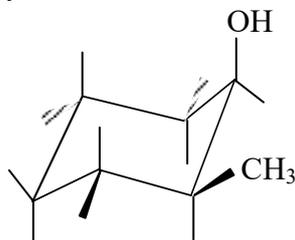
• Cas du cycle

Les configurations pour un cycle sont :

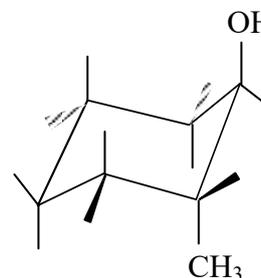
- **cis** si les deux substituants prioritaires sont du même coté du plan de la molécule.
- **trans**, si les deux substituants sont de part et d'autre du plan de la molécule

Exemple :

2-méthylcyclohexanol



cis-2-méthylcyclohexanol



trans-2-méthylcyclohexanol

Important et à retenir

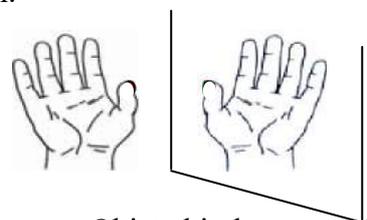
- ☞ Un composé possédant n liaisons doubles comporte au maximum 2^n isométries géométriques.
- ☞ Pour passer d'un isomère Z à un isomère E il faut rompre la liaison et ceci par thermolyse ou par photolyse.
- ☞ L'isométrie géométrique se rencontre aussi dans le cas des liaisons $\text{C}=\text{N}$ et $\text{N}=\text{N}$, on utilise les termes **syn** à la place de cis et **anti** à la place de trans.
- ☞ Les isomères géométriques présentent des propriétés chimiques voisines et des propriétés physiques différentes.

2-2 Isomérisme optique

L'isomérisme optique, intervient à chaque fois qu'une molécule **ne possède ni plan**, **ni centre de symétrie**. Une telle molécule est dite **chirale** (du nom grec *cheir* : la main) c'est-à-dire non superposable à son image dans un miroir plan.

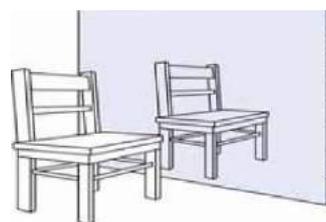
Exemple :

☞ La main gauche est l'image de la droite dans un miroir, mais on ne peut les superposer l'une à l'autre dans le même sens.



Objet chirale

☞ la chaise est l'image d'elle-même dans un miroir et on peut les superposer l'une à l'autre dans le même sens



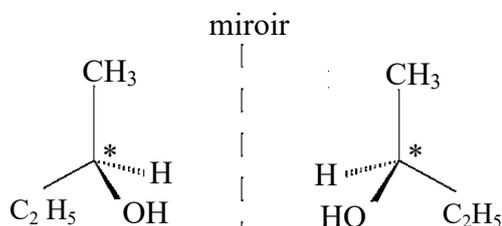
Objet achirale

L'origine la plus courante de l'isomérisme optique (chiralité) est la présence d'un **carbone asymétrique**. Par définition, un **carbone asymétrique** (centre chirale) est un atome hybridé sp^3 , portant quatre substituants différents et noté : C^*

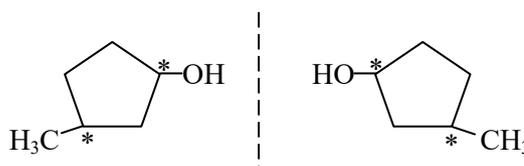
Exemple :

a) butan-2-ol

$OH \neq C_2H_5 \neq CH_3 \neq H$

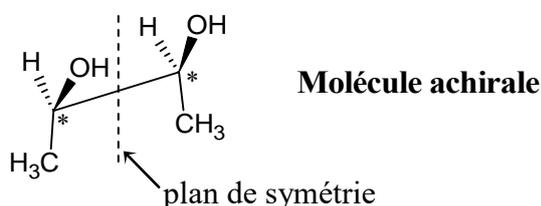


b) 4-méthylcyclopentanol



➤ **Attention !!** Une molécule qui possède plusieurs carbones asymétriques peut ne pas être chirale donc achirale. Ces composés sont dits méso inactifs, ils peuvent avoir un axe de symétrie passant par le centre de la liaison $C^* - C^*$.

En conclusion, la présence de C^* est une condition nécessaire mais non suffisante

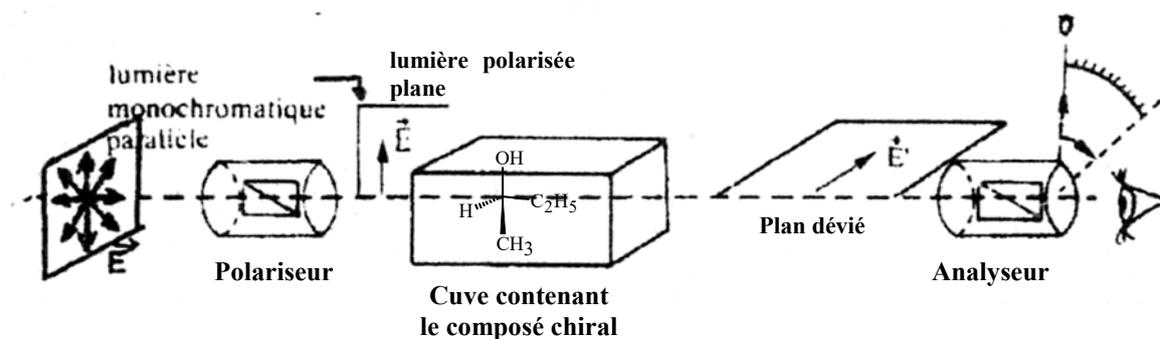


A retenir que deux structures symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan (miroir) et non superposables sont dites **énantiomères** (du nom grec énantio : opposé) ou inverse optiques (on dit aussi énantiomorphe ou antipode optique). De plus, deux énantiomères présentent des propriétés physiques et chimiques identiques, à l'exception de leur action sur la lumière polarisée.

2-2-1 Activité optique

Les molécules chirales ont la propriété physique de faire dévier la lumière polarisée. On dit que les molécules de chacun des 2 énantiomères sont optiquement actives ou encore qu'elles possèdent un pouvoir rotatoire.

Expérimentalement, lorsqu'une substance optiquement active est traversée par une lumière polarisée plane, elle provoque une rotation du plan de polarisation de cette lumière d'un angle α qu'on pourra mesurer à l'aide d'un analyseur, à une température donnée et pour une longueur d'onde donnée.



Dispositif expérimental de polarimètre de Laurent

Pour chacun des 2 énantiomères d'une molécule chirale, on définit un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ donné par la loi de BIOT (angle α mesuré via le polarimètre de Laurent):

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

α : angle de rotation du plan de polarisation de la lumière
 l : longueur de la cuve contenant la substance en décimètre
 c : concentration de la solution exprimée en g.cm^{-3}

- Si $\alpha > 0$ (la déviation à droite pour l'observateur = sens des aiguilles d'une montre), l'énantiomère est dit **dextrogyre (D)** et le pouvoir rotatoire est compté positif (+).
- Si $\alpha < 0$ (la déviation à gauche pour l'observateur = sens inverse des aiguilles d'une montre), l'énantiomère est dit **lévogyre (L)** et le pouvoir rotatoire est compté négatif (-).
- Si $\alpha = 0$, soit la molécule est achirale, soit il s'agit d'un mélange racémique c'est-à-dire un mélange équimolaire de 2 énantiomères à 50D-50L. On désigne le mélange racémique par le symbole (\pm).

2-2-2 Détermination des configurations absolues : Nomenclatures R/S

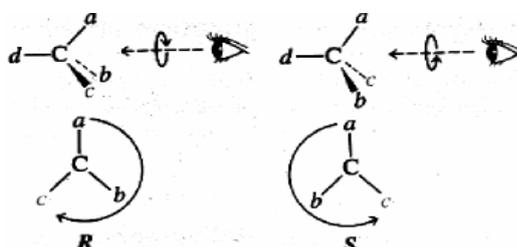
a) Configuration absolue d'un atome de carbone asymétrique C*

Pour un carbone asymétrique il ne peut y avoir que deux isomères de configuration absolue dont l'un se trouvant être R (en latin Rectus = droit) et l'autre S (Sinister = gauche).

Les quatre substituants a, b, c et d d'un atome asymétrique sont classés conformément aux règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog (décrites plus au haut) dans l'ordre de priorité.

Soit : $a > b > c > d$. L'observateur regarde dans l'axe C*-d, d en arrière de C*. Si la séquence a, b, c sur un cercle d'axe C*-d est dans :

- le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est dite R.
- le sens contraire des aiguilles d'une montre, la configuration est dite S.



La lettre R ou S est écrite entre parenthèses suivie d'un tiret devant le nom du composé.

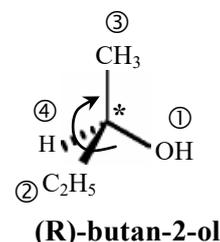
Exemple :

a) butan-2-ol (1C*)

Ordre séquentiel : $-\text{OH} > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$

L'observateur regarde dans l'axe C*-H

Les groupes $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_3$ tournent dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration du carbone est donc R.

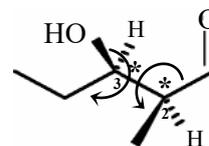
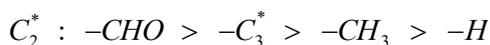


(R)-butan-2-ol

b) 3-hydroxy-2-méthylpentanal

Cette molécule possède deux carbones asymétriques C*.

Ordre séquentiel :



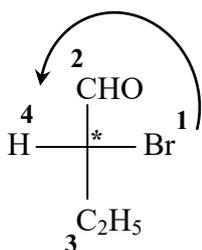
(2S,3R)-3-hydroxy-2-méthylpentanal

Important et à retenir

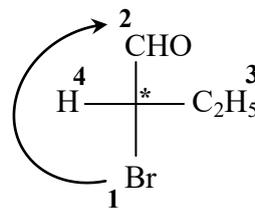
La détermination de la configuration absolue peut se faire sur n'importe quelle des représentations tridimensionnelles.

➤ Sur une représentation de Fischer, il faut prendre en considération la convention : que tout ce qui est sur la verticale est à l'arrière et tout ce qui est sur l'horizontale est à l'avant. Ainsi, lorsque le plus petit substituant est à l'arrière (placé verticalement) la configuration absolue est lue directement. Cependant, si le plus petit substituant est à l'avant (placé horizontalement) la configuration absolue est l'inverse de celle qu'on lit.

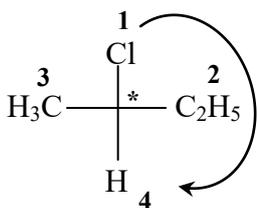
Exemple :



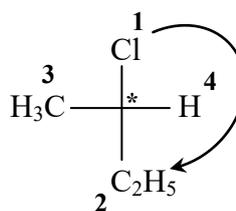
direction S, mais H est à l'avant
 ⇒ configuration absolue = **R** (inverse de S)



direction R, mais H est à l'avant
 ⇒ configuration absolue = **S** (inverse de R)

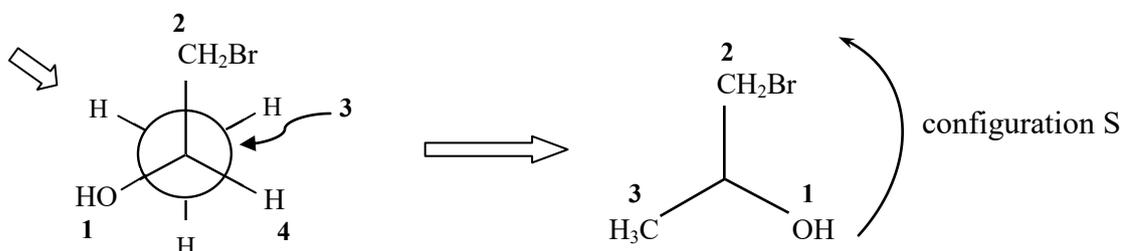


configuration absolue = **R**

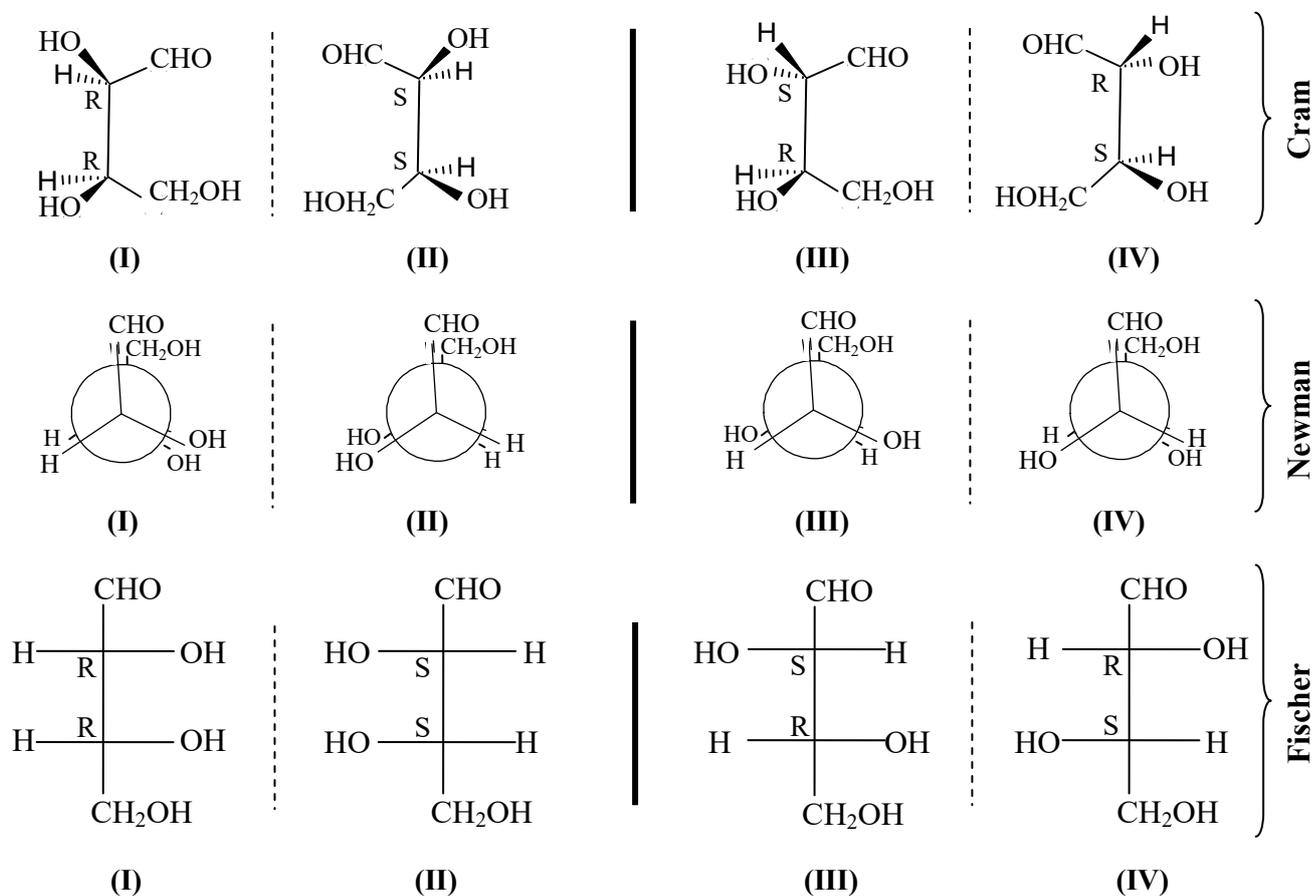


configuration absolue = **S** (inverse de R)

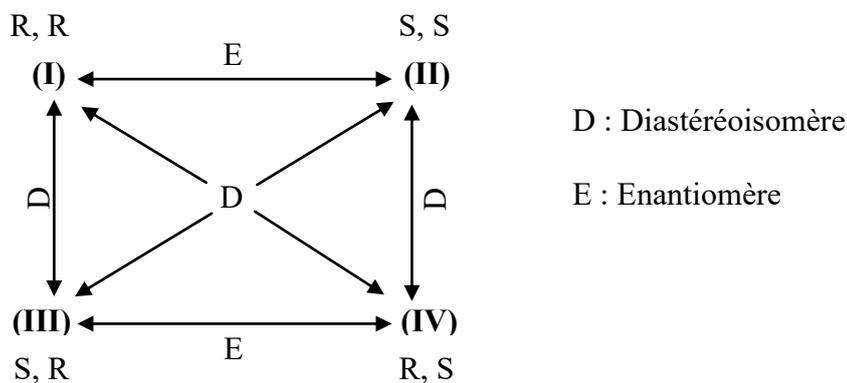
➤ Sur une représentation de Newman la détermination de la configuration absolue est un peu plus délicate, mais possible si l'on a une bonne vision dans l'espace. Il faut toujours appliquer la même convention : regarder dans l'axe C* → plus petit substituant et regarder dans le sens de rotation de priorité 1 → 2 → 3



b) Configuration absolue de molécule contenant 2C* selon les différentes représentations spatiales (Cram, Newman, Fischer)



c) Relation Diastéréoisomérisme / Enantiomérisme



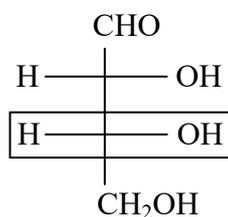
- 2C* donnent 4 stéréoisomères, qui forment quatre couples de diastéréoisomères [(RR)/(SR), (RR)/(RS), (SS)/(RS), (SS)/(SR)] et deux couples d'enantiomères [(RR)/(SS), (SR)/(RS)].

- Dans le cas général, lorsqu'une molécule renferme nC^* le **nombre maximum de stéréoisomères est 2^n** groupés en 2^{n-1} couples d'énantiomères et 2^n de diastéréoisomères.

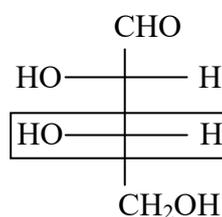
d) Application aux Sucres et Acides aminés : Configuration D et L

En biochimie, on emploie souvent dans le cas des sucres et des acides aminés la nomenclature ou la configuration D et L au lieu de R et S.

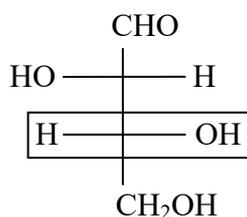
• **Les sucres ou oses** sont des hydrates de carbone de formules $C_n(H_2O)_n$. Il existe des cétooses et des aldoses, ces derniers étant porteurs d'une fonction aldéhyde CHO sur l'un des carbones terminaux. Les autres carbones sont porteurs d'une fonction hydroxyle OH. Pour ces composés une nomenclature alternative basée sur la représentation de Fischer est énoncée : de sorte que lorsque la fonction OH du dernier carbone asymétrique est à droite, la configuration est notée « D » (Dextrogyre). A l'inverse lorsqu'il est placé à gauche, elle est notée « L » (Lévogyre).



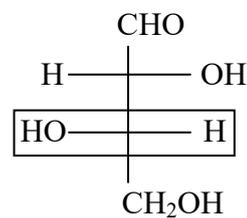
D-Erythrose



L- Erythrose



D-Thréose

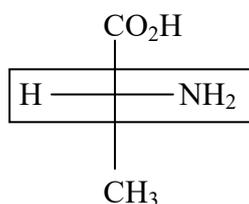


L- Thréose

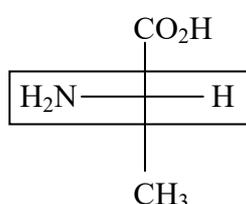
On remarque que les D et L Erythroses sont liés par une relation d'énantiomère, de même pour les D et L Thréoses. En outre le D-Erythrose et le D- Thréose sont des diastéréoisomères, de même pour le D-Erythrose et le D- Thréose

• **Les acides aminés** constitutifs des protéines sont des composés portant une fonction amine NH_2 et une fonction acide carboxylique $COOH$

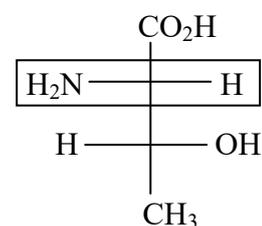
Pareillement que pour les sucres, on retiendra que la configuration L est réservée pour les composés ayant leur fonction amine à gauche alors que la configuration D est pour les composés l'ayant à droite. A retenir que la configuration est déterminée par la position de NH_2 sur le carbone asymétrique porteur du $COOH$ (exemple : L-thréonine).



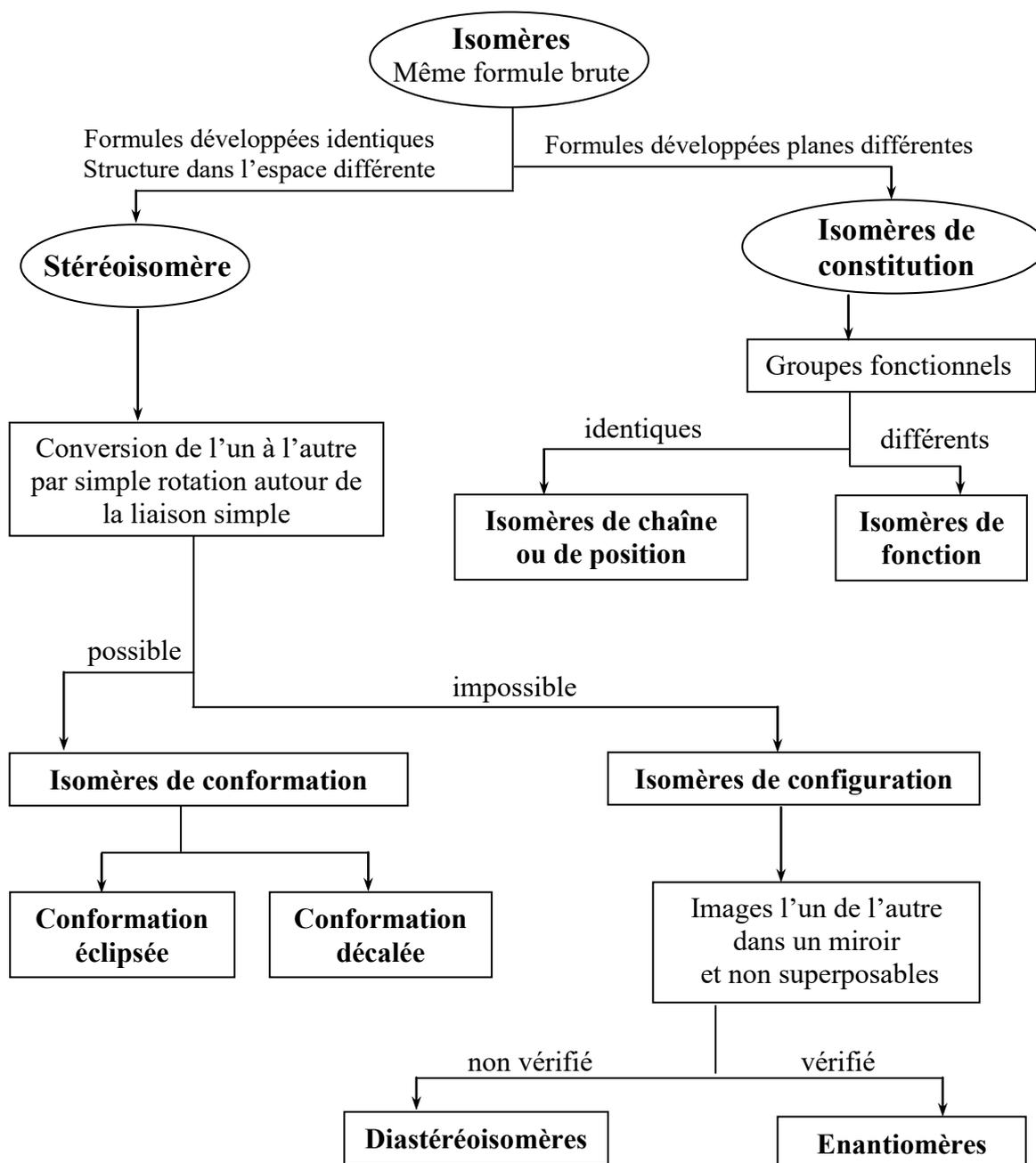
D-alanine



L- alanine

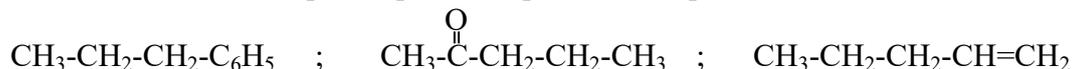


L-thréonine

Organigramme des relations d'isomérisie

Exercices d'auto-évaluation

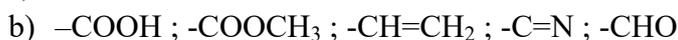
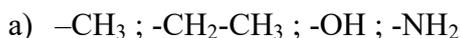
1- Enumérer les isoméries planes possibles pour les composés suivants :



2- Combien d'alcools saturés non cycliques correspondent à la formule suivante $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ et donner des formules spatiales si nécessaire. Classifier ces isomères en isomères de chaînes, de positions et géométriques éventuellement possible.

3- Donner les formules développées et les isoméries planes possibles des alcools et éthers oxydes de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

4- Classifier les substituants suivants par ordre de priorité selon les règles de Cahn, Prelog et Ingold



5- On considère l'alcène suivant : 2-méthylbut-1-énol. L'action de l'eau sur ce composé, conduit à deux isomères. Les écrire en représentation de Cram

6- Parmi les alcènes suivants, quels sont ceux qui peuvent présenter des isomères géométriques :



7- Dessiner les deux isomères cis et trans de : 1,2-diphényléthène ; 1,3-dichlorocyclobutane

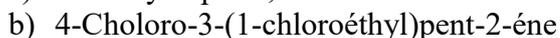
8- Donner les formules des composés suivants et écrire leurs isoméries géométriques :



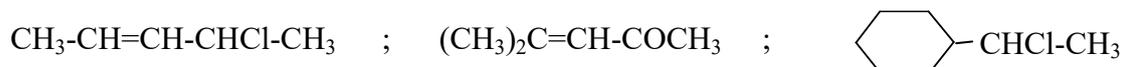
9- Dessiner en perspective cavalière les isomères du 1,2-diméthylcyclopentane. Donner leur nom. Lequel est le moins stable (le plus énergétique). Justifier votre réponse.

10- Donner la formule simple du 2-chloro-3-méthylpentane. Combien contient-elle d'atomes de carbone asymétriques. Dessiner les quatre stéréoisomères de cette molécule. Lesquels sont des énantiomères, lesquels sont des diastéréoisomères

11- Représenter les configurations des molécules suivantes en précisant les notations Z, E ou R, S ainsi que les relations d'isométrie entre elles.



12- Donner (s'il en existe) tous les stéréoisomères des composés suivants. Attribuez leur une configuration (Z, E ou R, S) et, dans le cas échéant, l'une des appellations cis, trans. Etablissez les relations (énantiométrie, diastéréoisométrie) qui existent entre eux.



13- Donner la représentation du composé $\text{CH}_3\text{-CH-COOH}$

Peut-il présenter une stéréoisométrie. Dans l'affirmative, préciser sans développements théoriques la raison de cette isométrie, le nombre et la nature des stéréoisomères. Représenter ces isomères dans l'espace.

14- Etudier les stéréoisomères de l'aldose : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ en représentations conventionnelles de Cram, de Fischer et de Newman. Préciser les couples d'antipodes optiques. Indiquer un couple de diastéréoisomères.

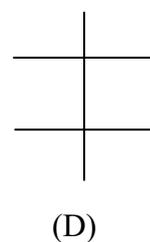
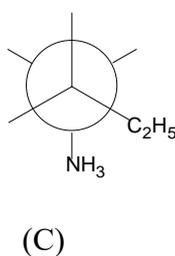
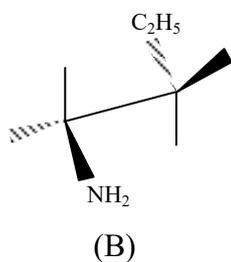
15- Soit l'acide aminé (isoleucine) : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}_2\text{H}$

a) Ce composé est-il optiquement actif. Justifier votre réponse. Combien d'antipodes optiques prévoit-on ?

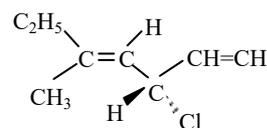
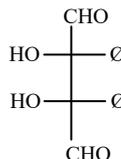
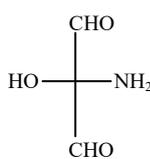
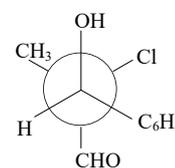
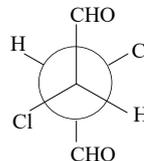
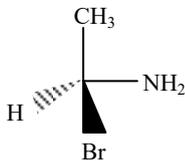
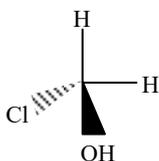
b) Représenter l'isoleucine en projection de Newman et en projection de Fischer en précisant les configurations absolues des carbones asymétriques. Préciser les relations existant entre les différents composés.

c) Indiquer parmi les projections de Fischer de la question précédente celles qui peuvent représenter la L-isoleucine.

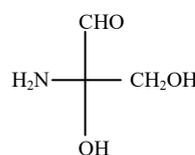
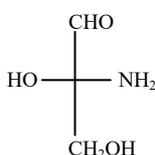
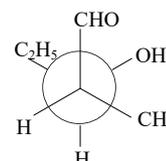
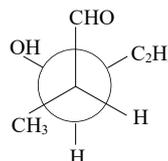
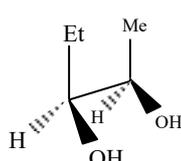
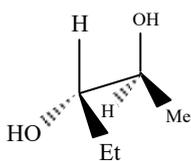
d) Compléter la projection de Cram (B) de configuration (RR), ainsi que celle de Newman (C) et de Fischer (D) sachant que (B) et (C) sont conformères et (C) et (D) sont diastéréoisomères.



16- Indiquer les configurations des composés suivants, sont-ils optiquement actifs ?



17- Indiquer la relation stéréochimique entre chacun des couples d'isomères suivants :



Pour la plupart des liaisons intervenant dans les molécules organiques, on rencontre une situation intermédiaire entre une liaison covalente pure, une liaison ionique et le doublet électronique qui se trouve préférentiellement autour de l'atome le plus électronégatif. Dès alors il y a variation de la densité électronique (polarisation de la liaison) à l'intérieur de la molécule, qui joue un rôle très important du fait qu'elle conditionne l'aptitude des molécules à entrer en réaction.

On distingue deux types d'effets électroniques au sein des molécules organiques, les effets inductifs qui sont liés à la polarisation d'une liaison, et les effets mésomères, qui sont dus à la délocalisation des électrons (π ou p). Les deux effets peuvent exister ensemble dans une molécule.

1- Effet inductif

C'est un effet électronique qui se transmet par la liaison covalente simple σ . Il résulte de la différence d'électronégativité qui existe entre les deux atomes liés par cette liaison, laquelle se transmet, d'un atome à l'autre. A signaler, que son intensité diminue avec la distance et se traduit par une polarisation de la liaison.

L'effet inductif est symbolisé par la lettre **I** et est représenté par une flèche disposée sur la liaison σ et orienté vers l'atome le plus électro-attracteur.

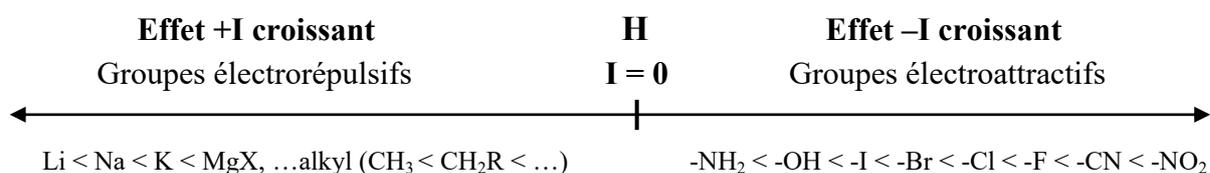
L'hydrogène étant l'atome le plus souvent lié au carbone, on pose par convention que son effet inductif est nul.

Il faut retenir qu'un :

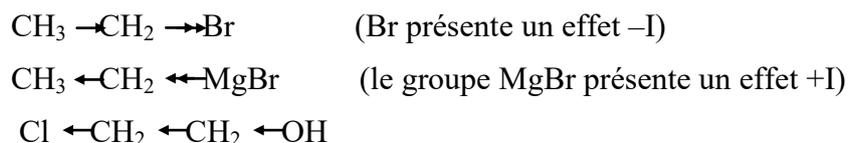
- ☞ Groupement d'atomes plus attracteur d'électrons (groupes électrorépulseurs) que l'hydrogène exercera un effet inductif électroattractif noté (**-I**)
- ☞ Groupement d'atomes plus donneur d'électrons (groupes électroattractifs) que l'hydrogène exercera un effet inductif électrorépulseur noté (**+I**)

De plus, cet effet est de courte portée et ne se transmet pratiquement pas au-delà du troisième ou quatrième carbone.

☞ Classement des effets inductifs



Exemple :



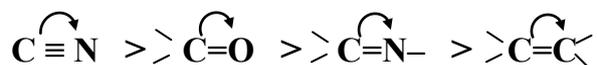
2- Effet mésomère (résonance)

C'est un effet électronique qui se transmet par les liaisons covalentes multiples (électrons π) ou doublets non liants (électrons p). L'effet mésomère ou de résonance se transmet sur la chaîne moléculaire via la conjugaison (ou une alternance) électronique entre la simple et la double liaison et/ou le doublet p. À retenir que l'intensité de l'effet mésomère diminue également avec la distance. Cependant, il se transmet plus loin que l'effet inductif et est habituellement plus fort.

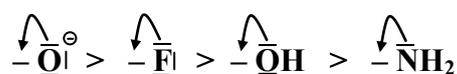
On symbolise l'effet mésomère par la lettre **M** et on le représente par une flèche courbe orientée du doublet libre π ou doublet non liant vers l'atome qui le reçoit.

Par analogie avec l'effet inductif, on considérera également l'hydrogène comme référence et posons par convention que les groupements :

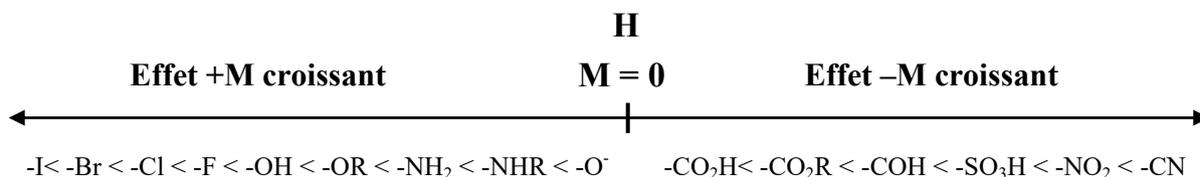
- ☞ Accepteurs d'électrons exercent un effet mésomère attracteur (**-M**). Par conséquent, plus un atome est électro-négatif, plus il est capable d'accepter un doublet, plus son effet -M est grand.



- ☞ Donneurs d'électrons exercent un effet donneur (**+M**). Cet effet est naturellement d'autant plus grand que l'électro-négativité de l'atome est plus faible.



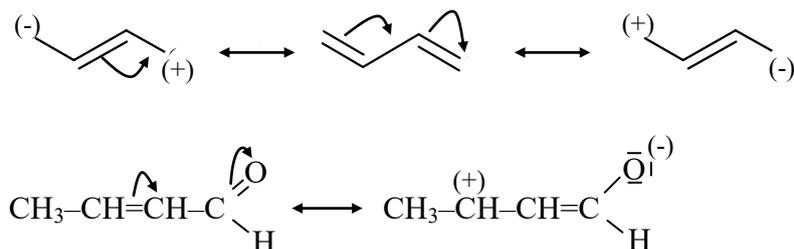
↪ Classement des effets mésomères

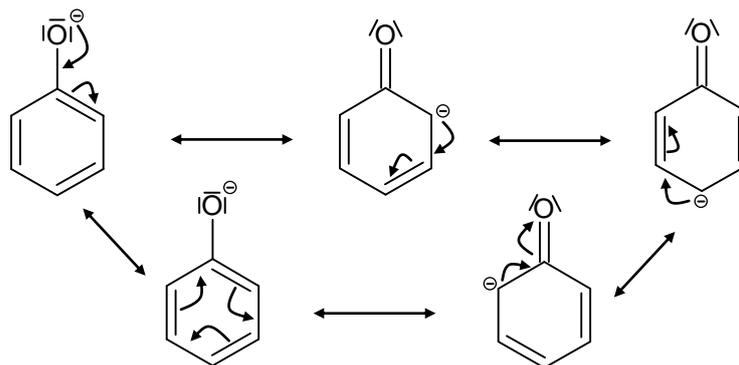


Il est à noter que lorsque l'on écrit des formes limites mésomères, il faut toujours respecter la neutralité de la molécule. Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mésomères doivent être globalement neutre (autant de charges plus que de charges moins).

La mésomérie (ou la résonance) due à la délocalisation des électrons, se traduit par les formes limites indiquées par la flèche \leftrightarrow

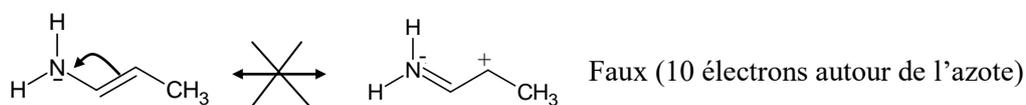
Exemple :



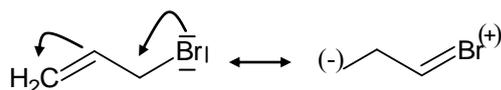


Important et à retenir

☞ Il faut veiller à ce que l'atome soit entouré d'un octet d'électrons

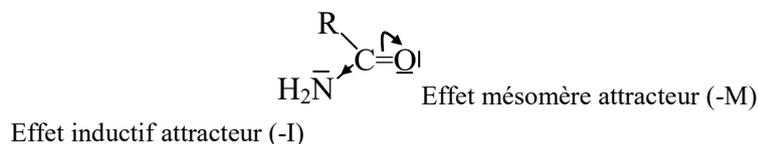


☞ Les halogènes ont un effet inductif attracteur mais un effet mésomère donneur.

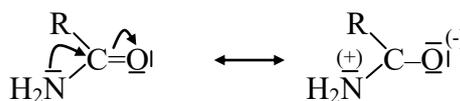


☞ L'effet inductif et l'effet mésomère tirent en sens inverse. De plus, l'effet mésomère l'emporte toujours sur l'effet inductif.

Exemple :



Effet mésomère attracteur (-M)



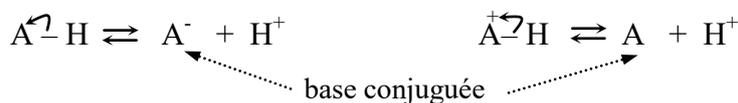
3- Effets électroniques et propriétés acido-basiques des composés organiques

Les effets inductifs et mésomères présentent une influence sur la force des acides et des bases en modifiant la stabilisation des espèces formées ou présentes.

Pour rappel :

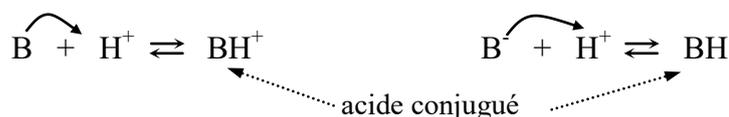
☞ Un composé AH (ou AH⁺) présente un caractère acide selon Bronsted s'il est capable de libérer un proton par rupture de la liaison A-H. A retenir que l'acidité, exprimée par le K_a, du composé croît lorsque le pK_a = -log K_a diminue.

Avec K_a (constante d'acidité) : $K_a = \frac{[produits]}{[réactifs]}$



L'acide est d'autant plus fort lorsque l'équilibre est déplacé dans le sens droit. De plus, l'hydrogène a tendance à se libérer plus facilement d'un composé sous forme de H^+ s'il est lié à un atome électronégatif 'Y' ce qui entraîne une polarisation de la liaison Y-H et par conséquent accroît l'acidité. Il faut aussi noter que plus le pKa est élevé plus la base conjuguée est stable.

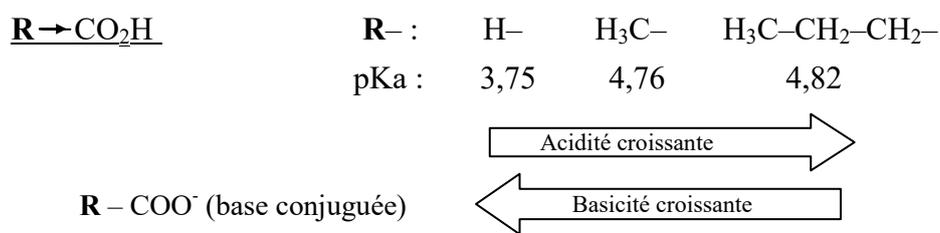
☞ Un composé B (ou B^-) est une base au sens de Bronsted s'il est capable de capter un proton. A l'inverse de l'acidité, la basicité du composé augmente lorsque le pKa croît.



3-1 Influence de l'effet inductif sur l'acidité

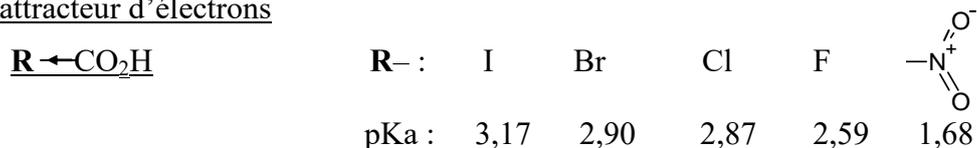
Pour mieux comprendre comment s'exerce l'effet inductif, il est plus commode de prendre l'exemple de l'acidité de quelques acides carboxyliques $R-COOH$.

- R donneur d'électrons



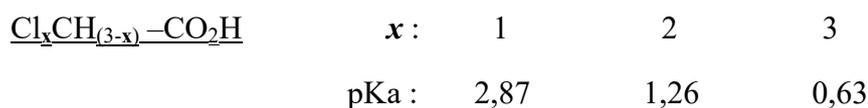
L'effet inductif donneur +I du groupement **R** fait que l'atome d'oxygène retient mieux le proton, ce qui entraîne une diminution de l'acidité (pKa ↗).

- R attracteur d'électrons



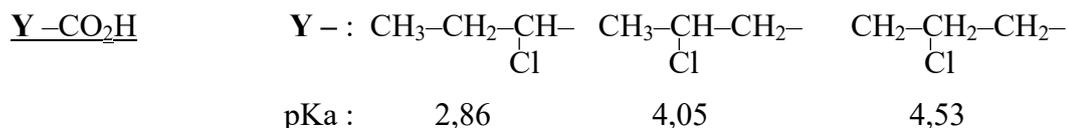
L'effet inductif attracteur -I du groupement **R** fait que l'atome d'oxygène retient moins le proton \Rightarrow départ de H^+ est facilité, ce qui entraîne une augmentation de l'acidité (pKa ↘).

- x atomes électronégatifs



L'acidité augmente avec le degré de substitution des H par les groupements à effet -I (x atomes électronégatifs), ce qui montre que les effets inductifs s'additionnent.

- Y liaisons σ_{C-C}

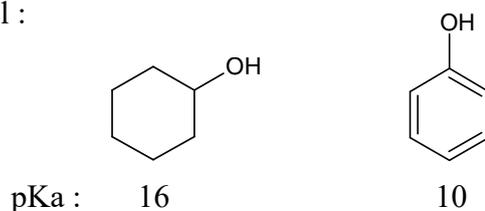


L'acidité décroît avec la position du groupe électroattracteur sur la chaîne. En effet l'effet inductif -I (ici le chlore) s'atténue avec la distance lorsqu'il doit franchir des liaisons σ_{C-C} . En pratique, l'effet est presque nul à partir de 3 liaisons σ .

3-2 Influence de l'effet mésomère sur l'acidité

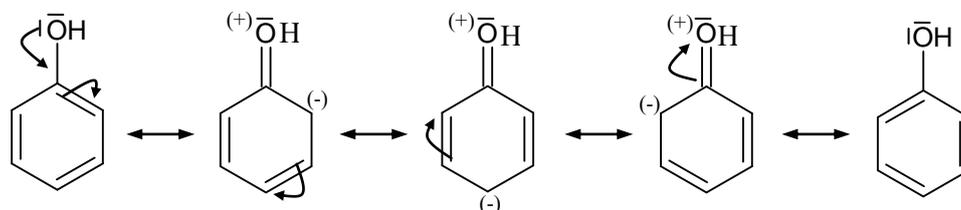
L'écriture des formes mésomères limite est un bon moyen de décrire qualitativement de façon simple et rapide la distribution des électrons au sein d'une molécule et de faire apparaître les centres de réactivité. De sorte que plus une liaison est riche en électrons et plus il sera difficile de la rompre, donc plus le pKa sera élevé. En revanche, plus cette liaison sera pauvre en électrons et plus il sera facile de la rompre, donc le pKa sera bas.

- Exemple du phénol :



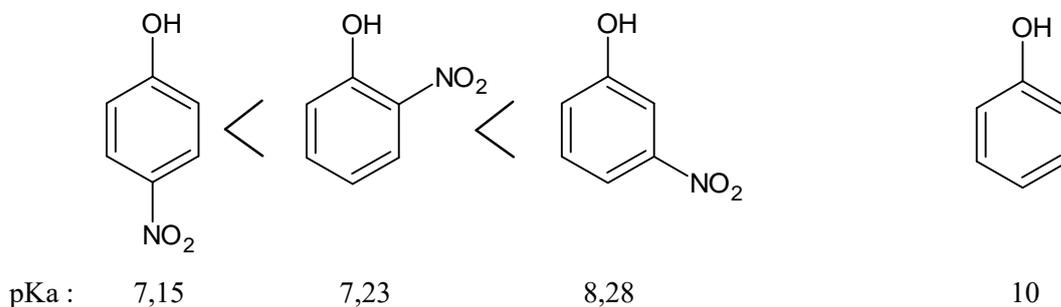
Selon les valeurs du pKa on constate que l'acidité est déstabilisée par mésométrie dans le cas phénol.

L'écriture des formes mésomères limite du phénol fait apparaître un déficit électronique sur l'oxygène et un cycle enrichi en électrons sur les positions ortho et para du groupement OH. Ceci a pour conséquence une réactivité accrue de ces positions vis-à-vis d'un réactif pauvre en électron. Ainsi, la densité électronique de l'oxygène, qui est un atome électro-négatif, est réduite et sa compensation ne peut se faire qu'en attirant vers lui les électrons de la liaison O-H. Ceci induit une polarisation de cette liaison et une rupture plus facile, l'H du groupe OH voit donc son acidité augmenter par effet mésomère.

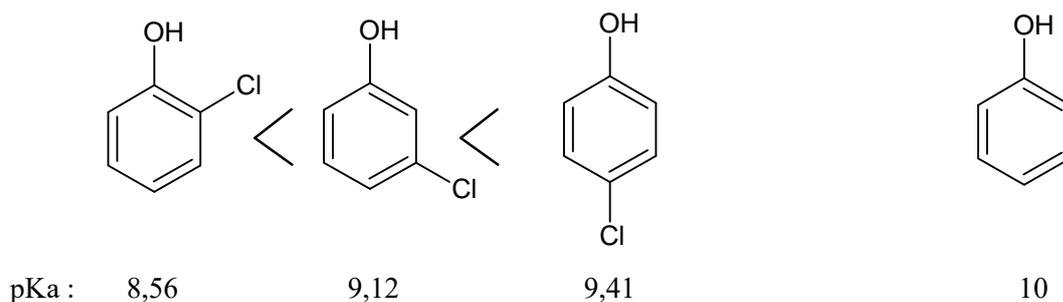


Important et à retenir

☞ Si un groupement attracteur d'électrons (ex : NO_2) est placé au niveau des positions ortho ou para du phénol (exemple de molécule ci-dessus), on constate que la charge négative sera plus délocalisée ce qui entraîne une acidité plus forte d'où un pK_a plus faible.

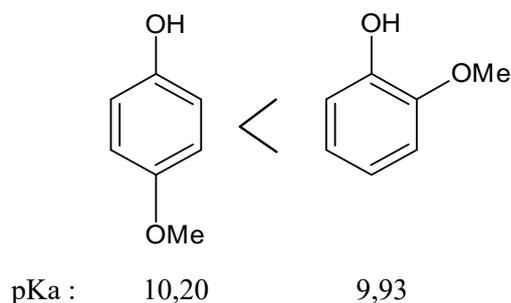


☞ Si le groupement mésomère attracteur (NO_2) est remplacé par un groupement inductif attracteur (ex : Cl) on obtient des résultats comparables. Cependant, il est à noter que l'effet inductif s'estompe avec le nombre de carbone qui le sépare de la charge négative. Bilan, la position para n'est plus en position de donner le phénol le plus acide.



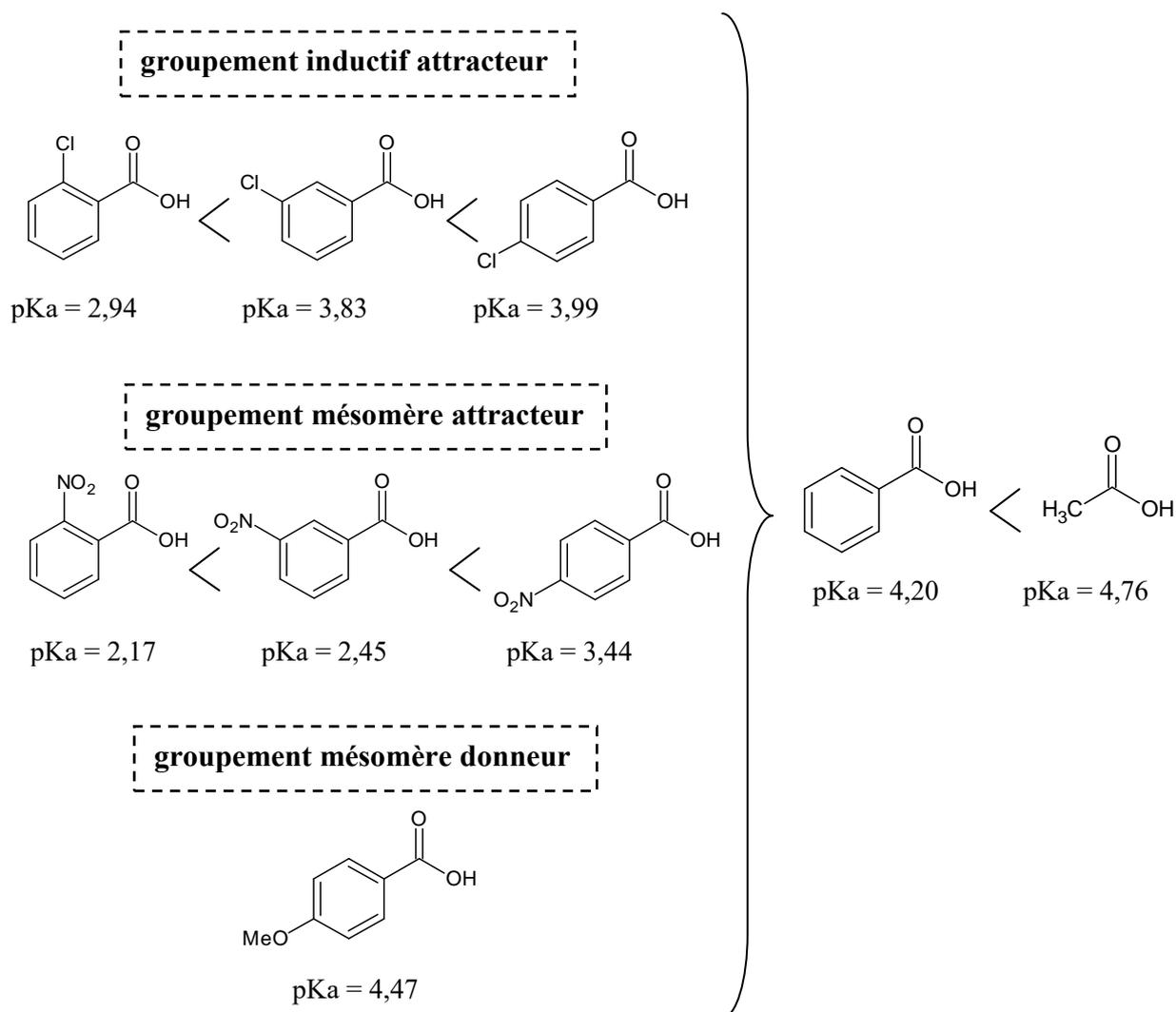
☞ Pour rappel l'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif ce qui se traduit par une différence de pK_a entre un groupe inductif attracteur et un groupe mésomère attracteur.

☞ Les groupements électrodonneurs donnent des pK_a plus élevés que celui du phénol



- Exemple des acides carboxyliques :

Le même raisonnement est effectué sur les acides carboxyliques. Cependant, comme il est énoncé ci-dessus, le voisinage de cette fonction acide est important et peut conduire à diminuer cette valeur de pKa. Ainsi, un groupement électroattracteur, comme c'est le cas du groupe phényle, va diminuer cette valeur de pKa. Celle-ci sera encore plus amoindrie (c'est-à-dire une acidité encore plus forte) si un groupement attracteur d'électrons est placé sur le groupement phényle. En revanche, un aromatique substitué par un groupement électrodonneur va augmenter la valeur du pKa par rapport au phényle non substitué (donc diminuer son acidité).



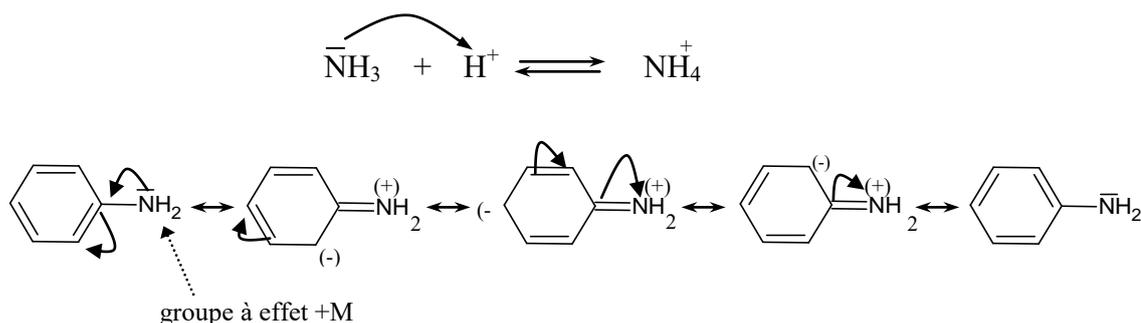
3-3 Influence de l'effet mésomère sur la basicité

C'est exactement le même raisonnement que celui adopté pour évaluer l'acidité, sauf que dans le cas des bases, l'effet des substituants s'inverse. De sorte que les groupes électrodonneurs augmentent la basicité et les groupes électroaccepteurs exercent un effet contraire sur celle-ci.

Exemple des amines : basicité liée au doublet de l'azote :

a)	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	NH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$
pKa :	10,6	9,2	4,6

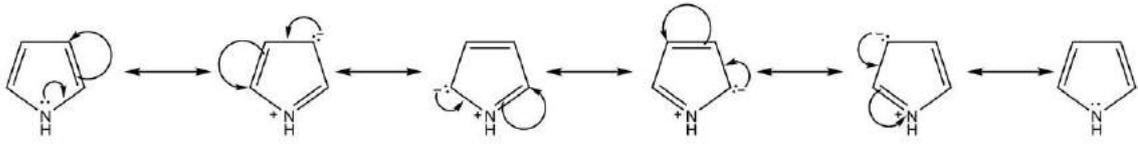
- Dans le cas des amines aliphatiques ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$) comparé à l'ammoniac (NH_3) on constate que le caractère basique diminue en raison du caractère électrodonneur du substituant. En effet, le substituant $-\text{CH}_3$, comparé à $-\text{H}$, exerce un effet donneur sur l'azote, ce qui rend ce dernier plus riche en électrons donc plus apte à capter un proton donc une base plus forte.
- Dans le cas de l'ammoniac (NH_3) le doublet porté sur l'azote est disponible pour une protonation contrairement à l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$) où le doublet n'est plus disponible du fait qu'il rentre en résonance avec un groupement électroattracteur le phényle (C_6H_5-) et est donc plus difficile à protoner.



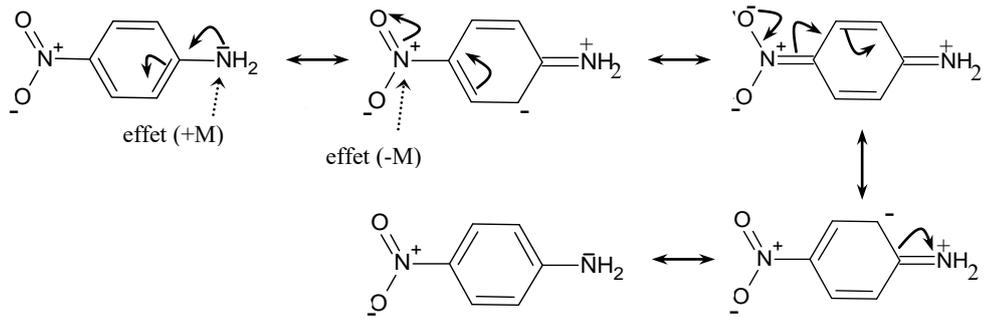
b)			
pKa :	5,3	1,1	1,4

Pour ces trois composés, on constate que le pyrrole ($\text{pKa} = 0,4$) est le moins basique en raison du doublet de l'azote qui s'engage dans la délocalisation électronique (voir figure ci-dessous). Suivi du 4-nitroaniline ($\text{pKa} = 1,1$) base encore plus faible que l'aniline ($\text{pKa} = 4,9$). Ceci, s'explique par la présence de NO_2 , groupement à effet mésomère attracteur (-M) qui amplifie plus la délocalisation du doublet de l'azote. Conséquence, un composé dont la charge est délocalisée sera moins basique qu'un composé où la charge est plus localisée. En dernier on trouve la pyridine ($\text{pKa} = 5,3$) la plus basique des trois composés, car le doublet de l'azote ne rentre pas dans la délocalisation électronique de l'hétérocycle aromatique donc le doublet est accessible à une protonation.

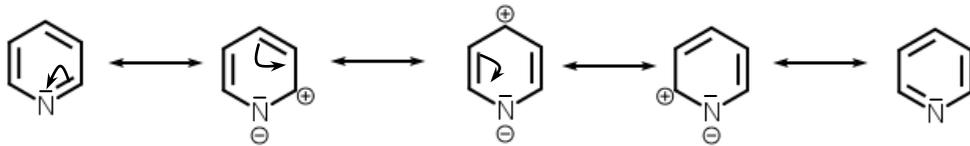
↪ délocalisation électronique du pyrrole



↪ délocalisation électronique du 4-nitroaniline

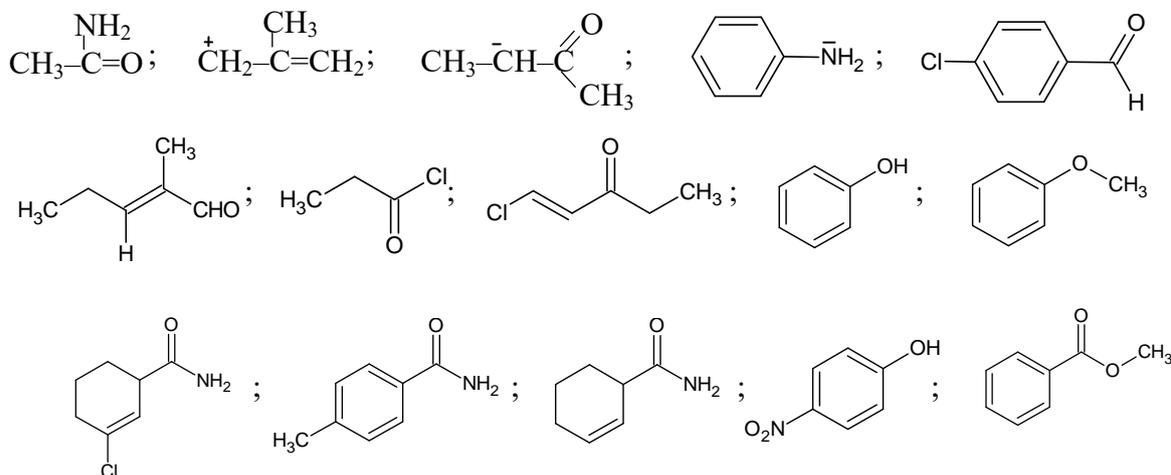


↪ délocalisation électronique de la pyridine

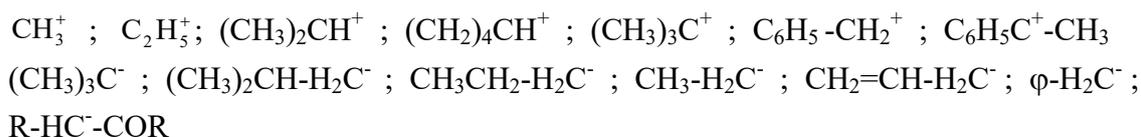


Exercices d'auto-évaluation

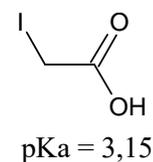
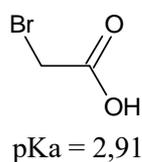
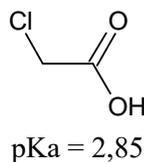
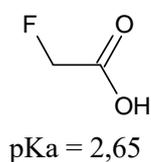
1- Représenter les différentes structures limites de résonance des molécules suivantes :



2- Classer les carbocations et les carbanions suivants par ordre de stabilité croissante :



3- Expliquer les pKa croissant (donc d'acidité décroissante) pour les acides suivants :



4- Classer dans l'ordre croissant les alcools suivants :

éthanol, propan-2-ol et 2-méthylpropan-2-ol. De même classer dans l'ordre croissant de basicité les alcoolates conjugués (bases conjuguées) de ces alcools

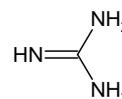
5- Pour quel raison :

- le p-nitrophénol est-il plus acide (pKa = 7,13) que le m-nitrophénol (pKa = 8,34)
- l'acide salicylique est-il plus acide (pKa = 2,97) que l'acide benzoïque (pKa = 4,19)

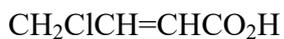
6- Classer dans l'ordre croissant d'acidité les composés des paires suivantes :

- le cyclohexanol et le 2,2,6,6-tétrachlorocyclohexanol
- le méthanol et le propan-2-ol

7- Expliquer la basicité exceptionnellement forte de la guanidine



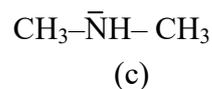
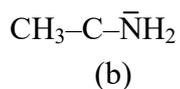
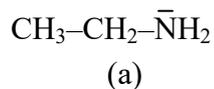
8- Classer les acides suivants par ordre d'acidité croissant :



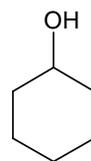
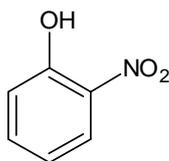
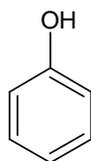
9- Quel est l'acide le plus fort dans les couples suivants :



10- Classer par ordre de basicité croissante les composés suivants. Justifier



11- Classer par ordre d'acidité croissante les composés suivants en justifiant l'ordre proposé.



En chimie, un mécanisme réactionnel correspond à l'enchaînement d'étapes, de réactions élémentaires, par lequel un changement chimique peut avoir lieu. Bien que, pour la majorité des réactions, seul le bilan global c'est-à-dire transformation des réactifs en produits soit observable directement, l'étude du mécanisme réactionnel permet de décrire en détail ce qui se passe précisément à chaque étape d'une transformation chimique. En effet, Il décrit chaque état de transition, quelles liaisons sont rompues et dans quel ordre, quelles liaisons sont reconstituées et dans quel ordre, mais aussi la vitesse relative de chaque étape.

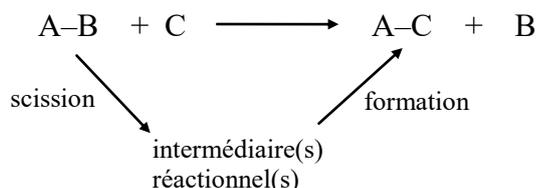
Donc, une réaction en une seule étape est, en réalité constituée de plusieurs sous-étapes; mais qu'est ce qu'une réaction chimique ?

Généralement une réaction chimique consiste à faire réagir un substrat (molécule), que l'on veut transformer, avec un réactif (agent de transformation) en vue d'aboutir à un produit dont l'arrangement des atomes en présence soit le plus stable possible, compte tenu des conditions de travail (température, pression, ...).

Il faut savoir, que des agents annexes sont parfois nécessaires au cours d'une réaction, comme le catalyseur qui est un agent qui accélère la vitesse de réaction sans en modifier le rendement et qui est intégralement régénéré en fin de réaction, identique à lui-même; un coréactif qui est un agent qui participe à la réaction qui est transformé dans le processus réactionnel et qui influence sur le rendement.

1- Descriptions des réactions et leurs intermédiaires réactionnels

Soit la réaction suivante :



Selon cette représentation de la réaction bilan, on peut facilement noter que la réaction passe par deux étapes :

- ☞ tout d'abord une rupture (scission) de la liaison A-B
- ☞ suivie de la formation de la nouvelle liaison A-C

Cependant, aucune indication n'est apportée sur la façon dont la transformation se produit et on peut se poser plusieurs questions tel que : dans quel ordre les modifications se produisent-elles ? ont-elles été simultanées ou successives ? existe-t-il des intermédiaires non écrits ?...

Répondre à toutes ces questions revient à décrire le mécanisme réactionnel de la réaction. Par ailleurs, une étude mécanistique complète fait appel à une description d'un certain nombre d'aspect : électronique, cinétique, énergétique et stéréochimique.

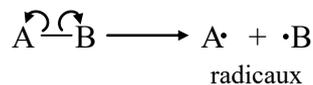
1-1 Aspect électronique

Cet aspect est le plus important car de sa compréhension dépend bien souvent la solution aux problèmes de la cinétique et de la stéréochimie.

Au cours de la rupture et de la formation d'une liaison, une liaison covalente peut se rompre de deux façons soit :

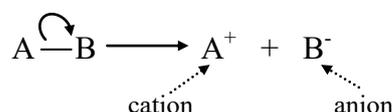
- une rupture symétrique (homolytique) dans laquelle chacun des atomes constituant la molécule capte un électron du doublet de liaison. Ceci se produit sous l'action de la lumière ou de la chaleur lorsque les atomes présentent la même électronégativité, c'est le cas pour les liaisons apolaires ou peu polarisées.

Ainsi, la rupture homolytique conduit à un processus réactionnel radicalaire par formation de radicaux qui sont très réactifs (temps de vie court). C'est le cas d'environ 10% des réactions organiques.



Exemple : alcane, Cl₂, O₂, H₂,...

- une rupture disymétrique (hétérolytique) dans laquelle l'électronégativité des atomes constituant la molécule est différente. Ainsi, l'atome le plus électronégatif prend les électrons de la liaison et devient un anion (dit nucléophile), et l'atome ayant perdu son électron devient un cation (dit électrophile). Cette rupture conduit à un processus ionique et se produit sur des molécules polaires en présence d'un solvant polaire.



Exemple : CH₃-O-Na \longrightarrow CH₃O⁻ + Na⁺

☞ Si A-B est une molécule organique, alors A⁺ est appelé carbocation et B⁻ est appelé carbanion

Quant à la formation de la liaison, elle peut être obtenue soit par :

- une combinaison des radicaux en mettant les électrons célibataires en commun.

Exemple : H₃C• + •Cl \longrightarrow CH₃-Cl

- une combinaison entre nucléophile et électrophile, à retenir qu'un nucléophile attaque toujours un électrophile.

Exemple : CH₃-C≡C⁻Na + CH₃-Br \longrightarrow CH₃-C≡C-CH₃ + NaBr

1-2 Aspect cinétique

Toute réaction chimique évolue dans le temps à une certaine vitesse et l'étude de la vitesse d'une réaction constitue le domaine de la cinétique chimique. Ainsi, la vitesse d'une réaction est définie comme étant la variation des concentrations des réactifs (ou des produits) par rapport au temps.

Donc, pour une réaction toute à fait générale : $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \rightarrow \gamma\text{C} + \sigma\text{D}$

La vitesse de réaction est définie comme suit :

$$V = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

Expérimentalement, l'étude de la variation des concentrations a permis d'établir une dépendance simple entre la vitesse et les concentrations des réactifs explicitée par l'équation cinétique de Van't Hoff :

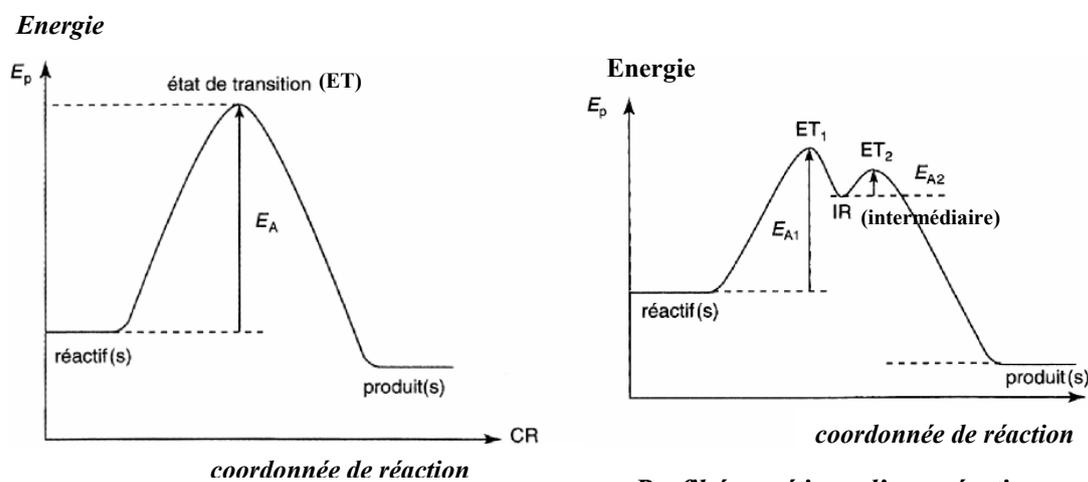
$$V = k.[A]^\alpha [B]^\beta \quad (\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1})$$

avec : k la constante de vitesse, α et β les ordres partiels de la réaction par rapport au réactif A et B respectivement. L'ordre global de la réaction correspond à la somme des ordres partiels.

Par ailleurs, la plupart des réactions chimiques évoluent en plusieurs étapes dont chaque étape aura sa propre vitesse et la vitesse de la réaction globale sera une fonction de l'ensemble des vitesses élémentaires. Dans certains cas une des étapes sera beaucoup plus lente que l'autre, la vitesse de la réaction globale sera alors essentiellement égale à la vitesse de la réaction la plus lente.

1-3 Aspect énergétique

La plupart des réactions sont la résultante de réactions élémentaires mettant en jeu un ou plusieurs intermédiaires réactionnels. Ainsi, le passage de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits) nécessite le passage par un état où aucune rupture ni aucune formation de liaisons ne sont encore produites : c'est l'état intermédiaire. Un état particulièrement instable car les contraintes stériques et électroniques sont maximums (répulsion entre les électrons périphériques des deux atomes). Cette situation n'est rien d'autre qu'un état de transition où son franchissement nécessite un apport d'énergie.



Profil énergétique d'une réaction en une seule étape

Profil énergétique d'une réaction en deux étapes

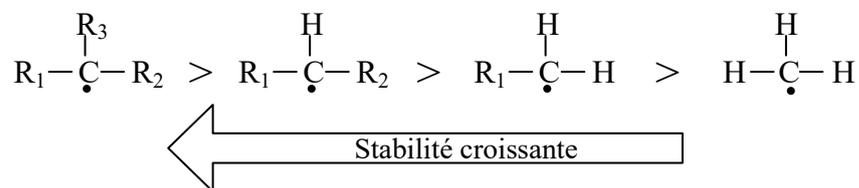
☞ Pour le profil énergétique en une seule étape, au moment du passage par le maximum d'énergie, le système se trouve dans un état de transition. Cet état correspond au moment où la réaction se produit, dans lequel les liaisons sont en train de se rompre et de se former. A signaler, que lors du passage de l'état initial à l'état final, le système franchit une barrière énergétique, même si il a globalement perdu de l'énergie une fois la réaction effectuée. Ce supplément d'énergie que le système doit acquérir, en plus de son

énergie initiale correspond à l'énergie d'activation de la réaction. Cette énergie d'activation provient de la transformation d'une partie de l'énergie cinétique des molécules. Si cette énergie est supérieure à celle que possédaient initialement les réactifs, la température augmente, il en résulte que la réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur (exothermique)

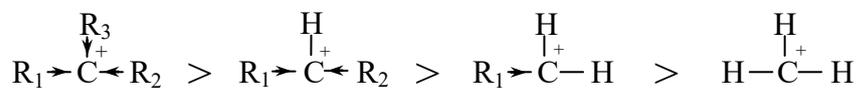
☞ Dans le cas, du profil énergétique d'une réaction en deux étapes, il existe deux états de transitions et un minimum d'énergie entre deux maxima. Ce creux correspond à un intermédiaire réactionnel qui peut être stable ou instable. A noter, que plus l'intermédiaire est stable, correspondant à un creux profond, plus l'énergie d'activation est faible, et plus il se forme rapidement.

2- Stabilité des intermédiaires réactionnels

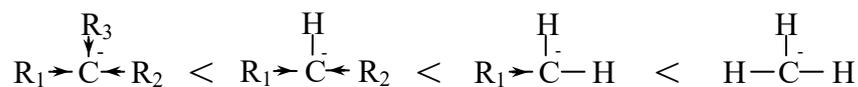
- ☞ les radicaux sont d'autant plus stables, c'est-à-dire plus grande sera leur durée de vie, lorsqu'ils sont substitués.



- ☞ les carbocations (hybridation sp^2 , structure plane) étant pauvre en électrons, sont plus stables avec la présence de substituants à effet inductif +I (donneurs d'électrons). De même avec la présence de groupement à effet mésomère +M.



- ☞ les carbanions (hybridation sp^3 , structure pyramidale) étant riches en électrons, sont d'autant moins stables lorsqu'ils sont porteurs de substituants à effet inductif électrodonneur +I.



3- Principales réactions en chimie organique

Avant toute chose il est important de souligner qu'une réaction chimique peut être facilitée par l'usage des solvants. Ces derniers sont répartis en trois classes en fonction de la nature des interactions qu'ils peuvent donner avec le soluté :

- Solvants protiques : ils sont donneurs de liaisons hydrogène (ex : H_2O , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$,...)
- Solvants polaires aprotiques : ils sont juste accepteurs de liaisons hydrogène (ex : acétone (CH_3COCH_3), chloroforme (CCl_3),...)
- Solvants apolaires : pas de moments dipolaires permanents (ou très faibles) (ex : hexane, cyclohexane, benzène,...).

Sous certaines conditions de travail, une classification des réactions organiques a été donnée en quatre grandes catégories : l'addition, l'élimination, la substitution et la transposition.

3-1 Réaction d'addition (A)

Dans ce type de réaction on a l'addition d'un réactif sur une molécule présentant des insaturations. On distingue deux sortes de réactions d'additions : une addition électrophile (AE) et une addition nucléophile (AN).

a) Addition électrophile (AE)

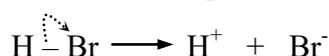
Elle est généralement rencontrée lors d'une addition classique en milieu ionique d'une entité électrophile (E) sur une molécule à doubles ou triples liaisons (C=C ou C≡C) qui jouent le rôle de nucléophiles. La réaction débute par l'attaque électrophile (d'où le nom AE) suivie d'une compensation nucléophile.

À retenir que le réactif est composé de deux parties : électrophile (E) et nucléophile (N) pour assurer la neutralité électronique de l'espèce résultante.

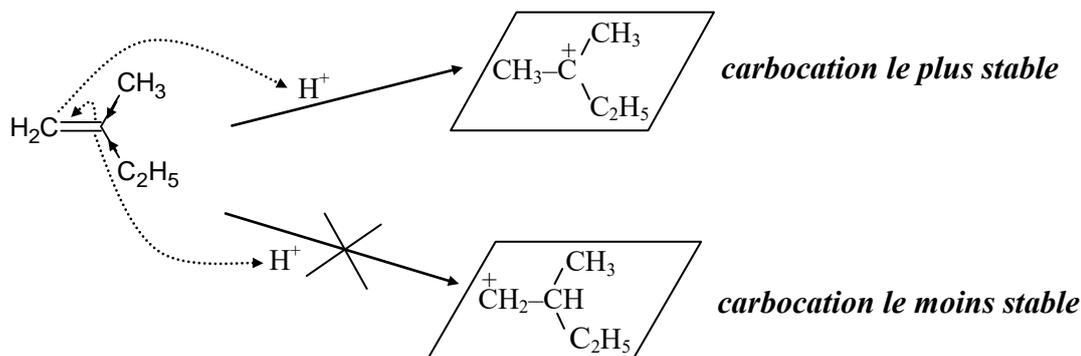
Dans le cas des composés éthyléniques ou acétyléniques simples, la partie électrophile du réactif se fixe sur le carbone de la liaison multiple le moins substitué. On dit que la réaction est régiosélective et qu'elle obéit à la **règle de MARKOVNIKOV** .

Exemple : addition de HBr sur le 2-méthylbutène

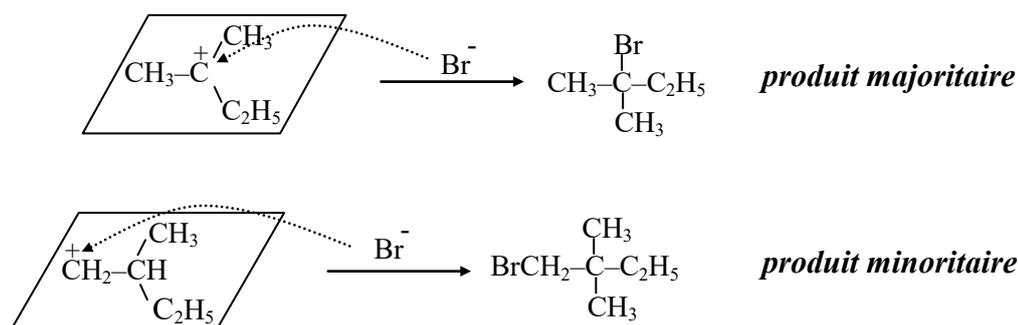
☞ le réactif HBr présente l'entité électrophile H^+ et l'entité nucléophile Br^-



☞ la réaction débute par l'attaque électrophile de H^+ et la formation d'un carbocation plan le plus stable qui suit la règle de Markovnikov (carbocation le plus substitué).



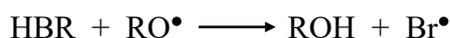
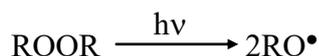
☞ suivie par une compensation nucléophile de Br^-



Il est important de noter, que selon les conditions réactionnelles utilisées on peut assister à **une addition radicalaire de façon anti-Markovnikov dite effet Karash**. Pour cela, le mécanisme s'effectue en présence de lumière (UV, $h\nu$) et/ou de peroxydes (eau oxygéné ; ROOR) qui induit la rupture homolytique de la double liaison.

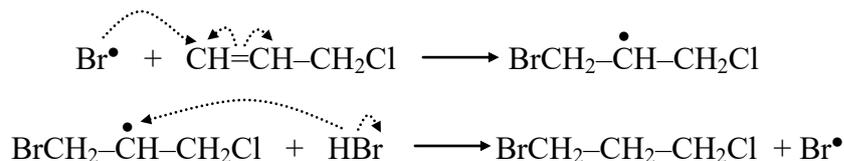
Exemple : addition de HBr sur le 3-chloropropène en présence du peroxyde. Le mécanisme se déroule en trois étapes :

- ☞ la première étape est l'étape d'initiation lors de laquelle les radicaux libres se forment.



- ☞ Suivie de l'étape de propagation. Cette étape débute par l'attaque du radical $\text{Br}\cdot$ sur la double liaison qui suit la règle anti-Markovnikov. De sorte que l'attaque de $\text{Br}\cdot$ s'effectue préférentiellement sur le carbone le moins substitué (porte le plus d'hydrogène) afin que le radical libre soit porté sur le carbone le plus substitué. En suite, l'hydrogène portant un radical va former une liaison avec le carbone lui-même portant un radical. Ainsi, le produit majoritaire est celui dans lequel le H se fixe sur le carbone central.

☞



- ☞ En dernière, l'étape de terminaison qui consiste à la recombinaison des radicaux. Lorsque tout le brome ou tous les alcènes sont consommés la réaction s'arrête (réaction en chaîne).



En règle générale :

- ☞ Une addition classique (hétérolytique) induit l'application de la règle de Markovnikov : le produit majoritaire, le plus stable, est celui dans lequel l'addition de l'hydrogène s'effectue sur le carbone le moins substitué (le plus hydrogéné).

- ☞ Une addition radicalaire (hétérolytique) induit l'application de la règle anti-Markovnikov (effet Karash) : le produit majoritaire est celui dans lequel on additionne l'hydrogène sur le carbone le moins substitué.

- ☞ En jouant sur les conditions expérimentales, on peut orienter la réaction vers une addition électrophile (AE) ou radicalaire (AR). Il en résulte une compétition entre une AE et une AR.

b) Addition nucléophile (AN)

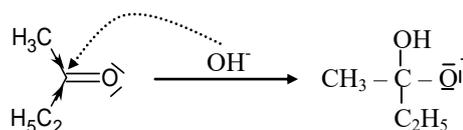
Ce type d'addition est le plus souvent rencontré dans le cas de l'addition sur les carbones oxygénés (cétone, aldéhyde, acide, ester, ...) et aussi sur les imines (C=N) ou les nitriles (C≡N). Cette réaction commence par l'addition de la partie nucléophile (d'où le nom AN) suivie de la compensation électrophile (le plus souvent H⁺).

Exemple : addition de H₂O sur le butan-2-one

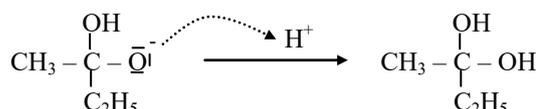
☞ la molécule H₂O présente l'entité nucléophile OH⁻ et l'entité électrophile H⁺



☞ la réaction débute par l'attaque nucléophile de OH⁻

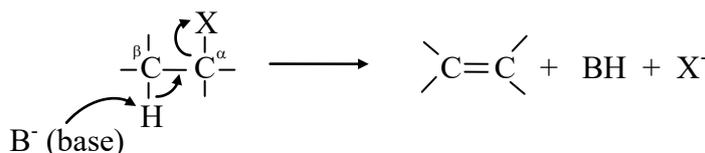


☞ suivie par une compensation électrophile de H⁺



3-2 Réaction d'élimination (E)

C'est la réaction inverse de l'addition. Il s'agit le plus souvent de l'élimination d'une molécule HX du squelette carboné au moyen d'une base (ou nucléophile) pour obtenir un alcène. On distingue une élimination d'ordre 1 notée E1 (étape cinétiquement monomoléculaire) et d'ordre 2 notée E2 (étape cinétiquement bimoléculaire). Indépendamment du mécanisme, le schéma général est le suivant :



D'autre part, il est important de signaler que pour mieux comprendre un mécanisme réactionnel (élimination ou substitution), il est nécessaire d'introduire quelques rappels sur la cinétique chimique. Cette dernière a pour objectif d'étudier la vitesse des réactions, des facteurs influençant celles-ci et des séquences de déroulement des réactions (mécanismes réactionnels). A retenir, que la vitesse d'une réaction augmente généralement avec la concentration des réactifs et avec l'élévation de la température.

Pour une réaction élémentaire impliquant deux réactifs *A* (substrat) et *B* (base) : $aA + bB \rightarrow \text{produits}$; les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant (*m* et *n*).

La loi de vitesse s'écrit alors : $V = k[A]^m[B]^n$

Avec : - k : constante de vitesse.

- m et n : exposants qui sont les ordres de réaction ; d'ordre m par rapport à A, et d'ordre n par rapport à B. La somme de m et n définit l'ordre global de la réaction, à noter que l'ordre est généralement un petit entier positif, nul, négatif ou fractionnaire. De plus, les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stoechiométriques (a et b) de l'équation chimique. Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

Il faut signaler :

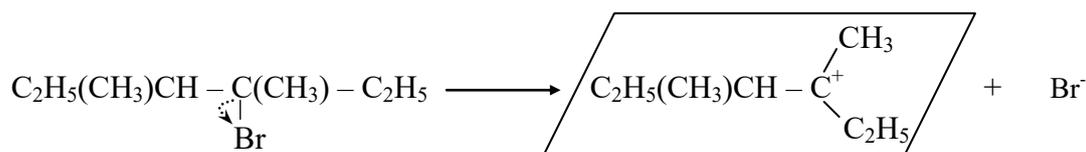
- qu'une réaction élémentaire est dite monomoléculaire si elle consiste en la décomposition spontanée d'une seule molécule ; elle est décrite par une loi de vitesse d'ordre 1 impliquant que la concentration du substrat.
- si la réaction implique une collision entre 2 réactifs, elle est dite bimoléculaire, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 2 impliquant la concentration du substrat et de la base.
- l'étape limitante d'une réaction correspond à l'étape la plus lente d'une réaction à plusieurs étapes. Elle détermine souvent la vitesse globale de la réaction.

a) Elimination d'ordre 1 (E1)

Les réactions E1 s'effectue en deux étapes, la première lente (étape limitante = étape déterminante de la vitesse) qui consiste à la formation d'un carbocation par rupture hétérolytique de la liaison C–X suivie d'une étape rapide au cours de laquelle la base attaque le proton porté par le carbone voisin (position β) du carbocation formé, et ainsi l'alcène est formé. Il est important de retenir, que lorsque plusieurs alcènes peuvent être formés par élimination, l'alcène majoritaire donc le plus stable est celui le plus substitué. Le mécanisme réaction E1 obéit ainsi à la règle établie par **SAYTZEFF**

Exemple : déshydrobromation du 3-bromo-3,4-diméthylhexane

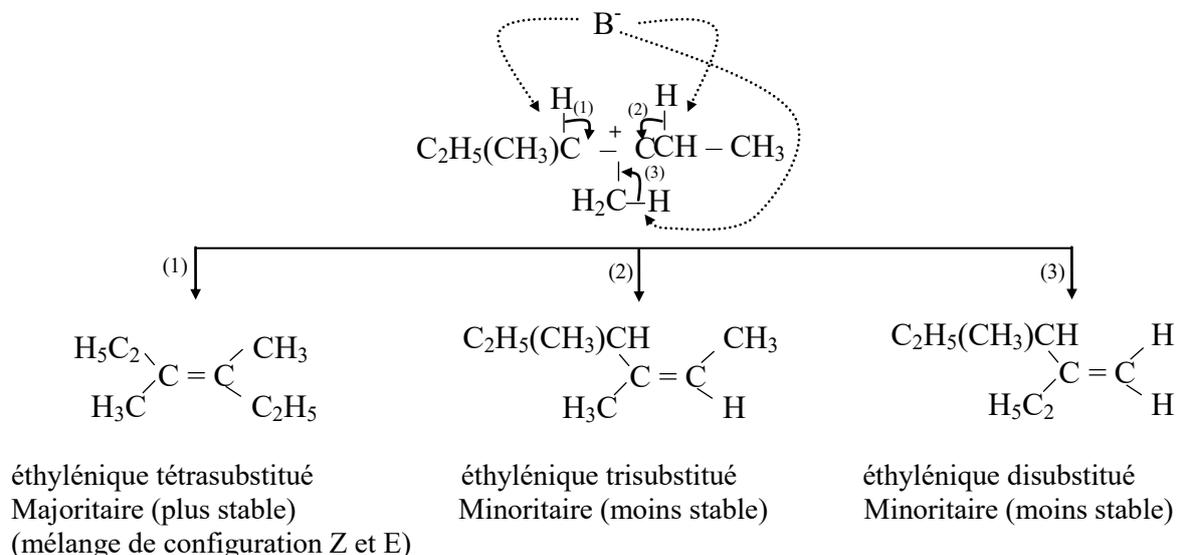
☞ la réaction commence par la formation du carbocation au sein du substrat par le départ de Br^- (nucléophile), une étape lente qui favorise la formation du carbocation le plus stable.



Cinétiquement, la vitesse de réaction correspond pratiquement à celle de l'étape lente c'est-à-dire que la vitesse dépend que de la concentration du substrat. Il en résulte que la réaction est globalement de premier ordre (monomoléculaire). Dans l'exemple donné ci-dessus, la vitesse réactionnelle est exprimée comme suit :

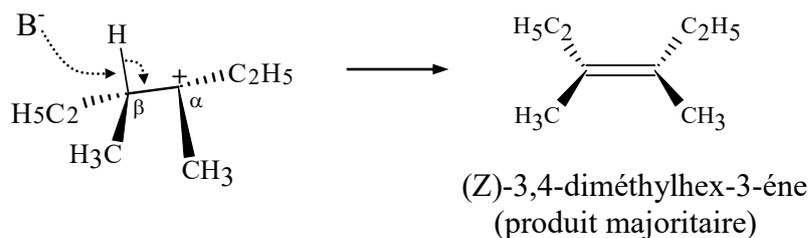
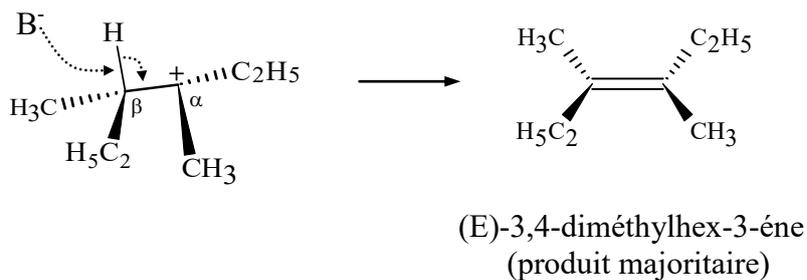
$$V = k [(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CHCBr}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)]^1 \leftarrow \text{ordre global de la réaction}$$

☞ suivie par le départ du proton H^+ en position β du carbocation sous l'action de la base B^- (ou du nucléophile) (dans cet exemple les positions β sont en (1), (2) et (3)).



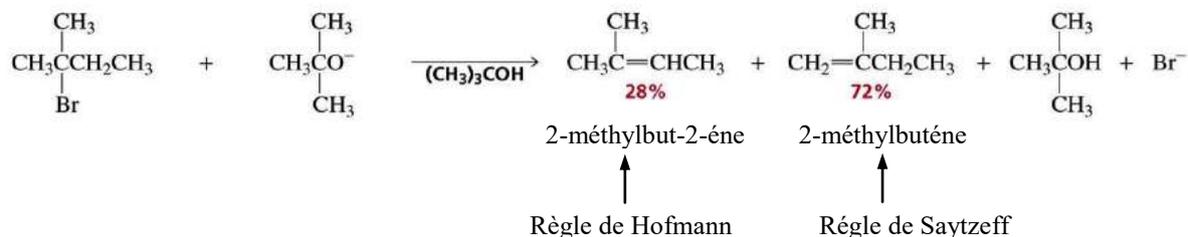
☞ L'alcène obtenu majoritairement est celui le plus substitué (thermodynamiquement le plus stable) par application de la règle de **SAYTZEFF**. La réaction E1 est dite régiosélective.

☞ D'un point de vue stéréochimique, le passage par un carbocation permet la libre rotation de la liaison $C^\alpha - C^\beta$ avant l'élimination de l'hydrogène par la base (ou le nucléophile). On obtient ainsi, un mélange de deux alcènes de configuration Z et E (isomérisie géométrique) dans lequel la configuration E est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité. Donc une réaction d'élimination d'ordre E1 n'est pas stéréospécifique.



☞ Le produit final dépend également de la nature de la base utilisée. Une base forte et encombrée (volumineuse), comme dans le cas de l'anion $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ ou élimination de l'ammonium, est fortement gênée pour attaquer le substrat. Ainsi, la proportion des produits est inversée et c'est l'alcène le moins substitué (thermodynamiquement le moins stable) qui est le produit majoritaire. Cette observation décrit la règle de **HOFMANN**

Exemple :



En conclusion les règles de Saytzeff et de Hofmann sont complémentaires : elles traduisent le fait que l'élimination peut s'orienter vers la formation d'un alcène le plus substitué si la base attaquante est peu encombrée et plutôt vers un alcène le moins substitué lorsque la gêne stérique est importante au niveau de la base attaquante.

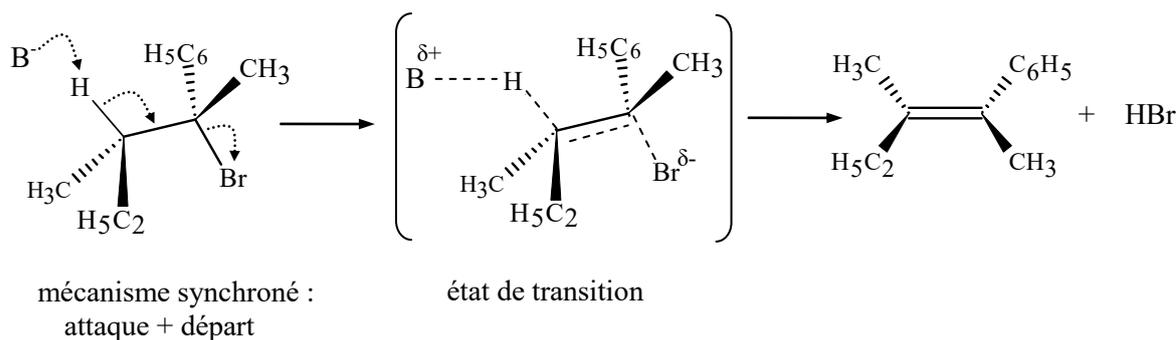
Important et à retenir

- ☞ Un nucléophile est une espèce disposant d'un doublet libre, qui peut attaquer un atome déficitaire en électron avec lequel il forme une liaison. Cette espèce peut être neutre ou porter une charge négative.
- ☞ Un électrophile est une espèce qui se lie avec un nucléophile. Si elle possède une lacune électronique, elle est alors chargée positivement ou neutre.
- ☞ Une base est une espèce disposant d'un doublet qui cherche à se lier avec un proton. Les bases sont classées en fonction de leur pKa, plus le pKa est grand, plus elle est forte.
- ☞ Un nucléofuge est une espèce partante, elle est donc moins nucléophile que celle qui la remplace. un nucléofuge peut revenir, on dira qu'il a perdu une bataille mais pas la guerre.

b) Élimination d'ordre 2 (E2)

La réaction d'élimination E2 est obtenue quand la stabilité du carbocation est faible (présence d'un carbone peu substitué : primaire plutôt que secondaire ou tertiaire). Dans cette réaction le nucléophile agit comme une base, il arrache un proton situé en position β du nucléofuge avec lequel il forme une liaison covalente. Le mécanisme réactionnel E2 s'effectue en une seule étape : attaque du nucléophile (base) et départ du nucléofuge concerté c'est-à-dire qu'ils se produisent simultanément. La règle de SAYTSEFF régit également le mécanisme E2.

Exemple : déshydrobromation du 2-bromo-3-méthyl-2-phenylpentane



Il faut retenir qu'au cours de l'élimination synchroné E2 le proton et le nucléofuge sont exclusivement ont position antiparallèle. Ainsi, le produit final est un seul alcène de configuration Z ou E (exemple ci-dessus : (E)-3-méthyl-2-phenylpent-2-ène). La réaction E2 est dite stéréospécifique.

Cinétiquement, la vitesse de réaction correspond à celle de l'état de transition c'est-à-dire que la vitesse dépend de la concentration du substrat et de la base. Il en résulte que la réaction est globalement du second ordre (bimoléculaire). La vitesse réactionnelle s'exprimée comme suit :

$$V = k [\text{substrat}]^1 [\text{base}]^1$$

c) Facteurs influençant les mécanismes réactionnels E1 et E2

☞ Cas de la réaction E1

- Le substrat : l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation. Celui-ci est d'autant plus stable (carbocation tertiaire) par la présence de groupements électro-donneurs sur le carbone lié à l'espèce partante (nucléofuge). Donc les groupements alkyles encombrants et électro-donneurs (substrat tertiaire = carbocation plus stable) favorisent le mécanisme E1. Pour rappel, les groupements alkyles sont inductifs donneurs alors que la liaison multiple ou un cycle aromatique sont mésomères donneurs.

- La base (ou le nucléophile) : la vitesse de réaction est indépendante de la concentration de la base. Toutefois, la base doit être faible et peu nucléophile pour éviter d'arracher le proton en position β par rapport au carbocation.

- Le nucléofuge : plus l'espèce nucléofuge est volumineuse, plus la liaison C–nucléofuge est longue (plus polarisable) et plus sa rupture est facile.

- Le solvant : un solvant polaire protique favorise et stabilise la formation du carbocation. De sorte que des liaisons hydrogène se forment entre le solvant et le nucléofuge se qui polarise d'avantage la liaison C–nucléofuge et facilite ainsi sa rupture.

☞ Cas de réaction E2

- Le substrat : la vitesse de la réaction E2 ne varie que faiblement avec la classe du substrat. Néanmoins, le substrat primaire est le plus privilégié, mais lorsqu'on est en présence de substrat secondaire, on différencie les mécanismes E1 et E2 par les effets mésomères.

- La base (ou le nucléophile) : la vitesse de réaction dépendant de la concentration du substrat et de la base. Plus la base est concentrée et forte, plus la réaction E2 est favorisée.

- Le nucléofuge : de même que pour le mécanisme E1, plus une liaison C–nucléofuge est longue (plus polarisable) et plus sa rupture est facile.

- Le solvant : un solvant polaire aprotique favorise le mécanisme E2 en solvatant le cation associé à la base forte. En effet, la charge positive étant formée à l'intérieur de la molécule (état de transition), le solvant est par conséquent moins accessible pour solvater la base. Cette dernière restera alors libre dans le milieu, donc très réactive.

3-3 Réaction de substitution (S)

Il s'agit d'une réaction dans laquelle un atome ou groupe d'atomes d'un composé chimique est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes. La réaction de substitution se classe en premier lieu selon la nature du substituant qui attaque le substrat, et se qualifie selon cette nature soit de substitution nucléophile (SN), de substitution électrophile (SE) et même de substitution radicalaire (SR).

a) Substitution nucléophile (SN)

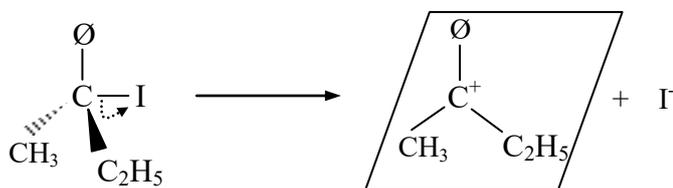
Dans cette réaction le substituant, un nucléophile (atome ou molécule riche en électrons) est attiré par des composés en déficit électroniques (alcane, composé aromatique substitué,...). D'un point de vue cinétique la substitution nucléophile peut être d'ordre 1 (SN1) ou d'ordre 2 (SN2).

a-1) Substitution nucléophile d'ordre 1 (SN1)

Le mécanisme de cette réaction SN1, tout comme celui de l'élimination E1, se déroule en deux étapes : la première lente, cinétiquement limitante, étant le départ du groupe partant et la seconde est l'attaque du substituant nucléophile sur le reste du substrat (le carbocation). Généralement, ce type de réaction est rencontré lorsque le substrat présente un carbone tertiaire en application de la règle de SAYTSEFF.

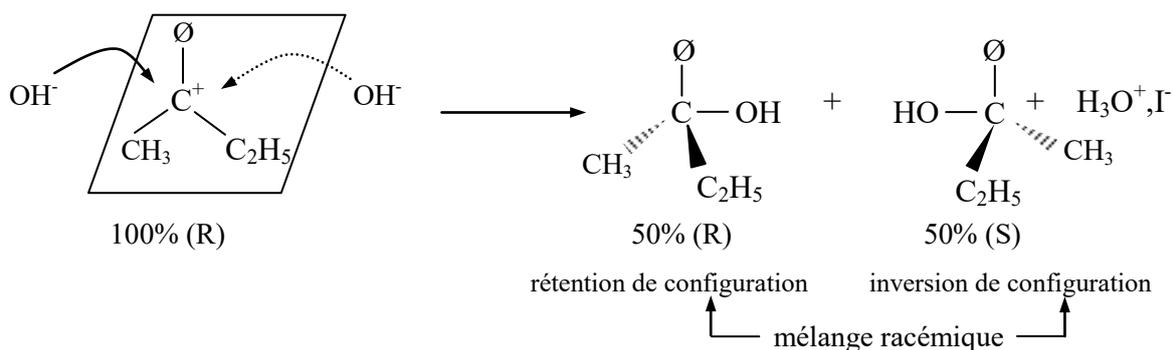
Exemple : hydrolyse du (R)-1-iodo-1-méthyl-1-phenylpropane

- ☞ 1^{ère} étape essentielle, cinétiquement lente, monomoléculaire, consiste à la formation du carbocation le plus stable par la rupture hétérolytique de la liaison C-I.



Comme la cinétique de la réaction est toujours imposée par l'étape lente, alors la vitesse de la réaction est égale à celle de la formation du carbocation : $V = k [(C_2H_5)(CH_3)(\emptyset)CI]^1$

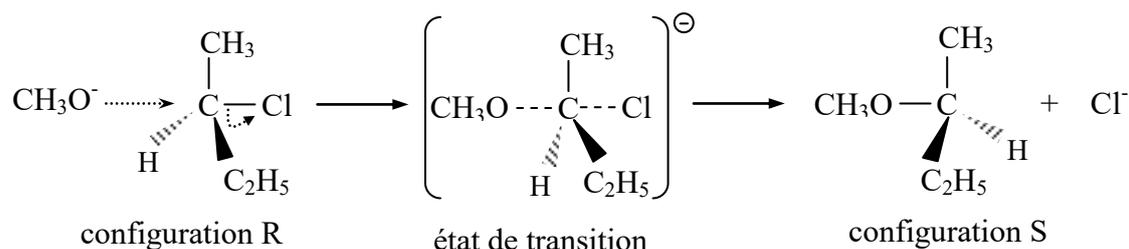
- ☞ suivie de la deuxième étape, très rapide, qui se résume à l'attaque du nucléophile (ici H_2O) sur le carbocation. Il faut remarquer, que l'attaque du nucléophile peut s'effectuer de part et d'autre du plan du carbocation trigonal. Ceci engendre, dans le cas d'un carbone asymétrique de départ, la formation d'énantiomère (mélange racémique). La réaction SN_1 est donc non stéréospécifique.



a-2) Substitution nucléophile d'ordre 2 (SN_2)

Ce type de réaction, identique au mécanisme de la réaction E_2 , est fréquemment rencontré lorsque le carbone réactionnel est le moins substitué à savoir carbone primaire plutôt que secondaire ou tertiaire. La réaction se déroule par l'attaque du nucléophile et le départ nucléofuge synchroné. Il faut retenir que pour des raisons stérique, le nucléophile opère par une attaque arrière par rapport au nucléofuge, ce qui entraîne une inversion de configuration dite inversion de **WALDEN** (inversion comparable à celle du retournement de parapluie). De plus, une réaction SN_2 est d'autant plus facile que le nucléophile est plus fort et que le nucléofuge est plus faible et plus stable sous forme libre.

Exemple : méthanolyse du (R)-2-chlorobutane



Il faut retenir que si le nucléofuge est lié au substrat par un carbone asymétrique, on obtient un seul produit ayant une configuration inverse à celle de départ. Ainsi, la réaction SN2 est dite stéréospécifique. D'autre part, il est important de signaler que l'inversion de configuration se produit que si le nucléophile ait le même ordre de priorité du nucléofuge. Si cela n'est pas le cas, il n'y aura pas inversion, mais rétention de configuration, c'est-à-dire qu'un substrat R conduit à un produit R et un substrat S conduit à un produit S.

Cinétiquement, la vitesse de réaction correspond à celle de l'état de transition c'est-à-dire que la vitesse dépend de la concentration du substrat et de la base (bimoléculaire). La vitesse réactionnelle est :

$$V = k [\text{substrat}]^1 [\text{base}]^1$$

a-3) Facteurs influençant les mécanismes réactionnels SN1 et SN2

☞ Cas de la réaction SN1

- Le substrat : la réaction SN1 n'est possible que si le carbocation formé est stable. Ceci est favorisé par la présence de tout effet électronique donneur permettant de diminuer la charge positive sur le carbocation. De plus, la gêne stérique a moins d'influence sur SN1 car le mécanisme de cette substitution comporte un carbone trigonal stériquement plus aéré. De ce fait la gêne stérique favorise le mécanisme SN1.

- La base (ou le nucléophile) : la substitution SN1 est indépendante de la concentration du nucléophile attaquant qui n'intervient pas dans l'étape cinétique de la réaction. Cependant, le nucléophile doit être plus réactif que le nucléofuge. L'usage d'un nucléophile faible réagit suivant un mécanisme SN1.

- Le nucléofuge : tout comme le mécanisme E1, plus l'espèce nucléofuge est volumineuse, plus la liaison C-nucléofuge est longue (plus polarisable) et plus sa rupture est facile.

- Le solvant : un solvant polaire protique exerce un effet accélérateur vis à vis de la réaction SN1 car il stabilise le carbocation formé ainsi que le nucléofuge par la formation de liaisons hydrogène.

☞ Cas de réaction SN2

- Le substrat : l'encombrement stérique sur le substrat, gêne l'approche du nucléophile. Cet encombrement croît avec la classe du substrat. L'ordre de réactivité pour un mécanisme SN2 est à l'inverse de celui observé pour le mécanisme SN1.

- La base (ou le nucléophile) : la substitution SN2 est favorisée lorsque le pouvoir nucléophile du réactif est élevée. Par exemple, l'utilisation d'un nucléophile puissant, qui est en général une base forte comme l'ion OH⁻ au lieu de H₂O accélère la vitesse de la substitution SN2. De plus, le pouvoir nucléophile augmente avec la taille de l'atome attaquant.

- Le nucléofuge : de même que pour la SN1, plus une liaison est polarisée et plus sa rupture est facile.

- Le solvant : un solvant polaire aprotique exerce un effet favorable sur la réaction SN2 en favorisant la séparation des espèces ioniques sans la solvataion du nucléophile.

a-4) Compétition entre la substitution nucléophile et l'élimination

Les conditions expérimentales utilisées pour réaliser les réactions de substitution et d'élimination sont généralement très voisines et il se produit le plus souvent une compétition entre ces deux mécanismes. Ainsi, on retiendra qu'il existe une compétition entre une E1 et SN1, et entre une SN2 et E2. Cependant, il est possible de jouer sur certains facteurs qui peuvent agir sur cette compétition tel que : la nature du substrat, de la température, du nucléophile et du solvant.

a-4-1) Nature du substrat

Les voies réactionnelles entre élimination (E) / substitution (S) que les hydrocarbures peuvent suivre lorsqu'ils se trouvent en présence de nucléophile, sont considérablement influencées par la nature du substrat. De sorte que plus le carbone portant le nucléofuge est substitué c'est-à-dire encombré, plus l'accès à ce carbone par le nucléophile est rendu difficile et plus la vitesse de la réaction est ralentie. Ainsi, la probabilité d'une élimination l'emporte sur une substitution quand l'encombrement stérique augmente.

Substrat non encombré

alcanes primaires

Substitution plus probable

Substrat encombré

alcanes primaires ramifiées, secondaires et tertiaires

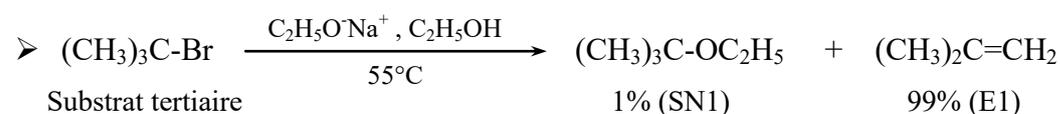
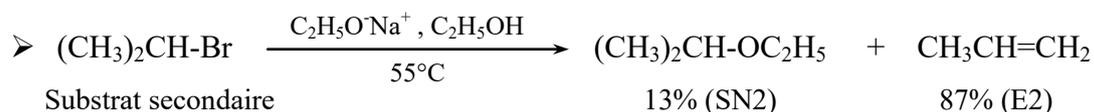
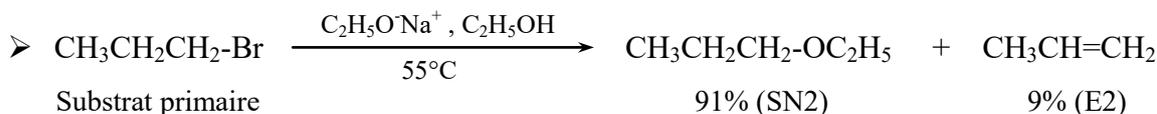
Élimination plus probable

En résumé : - si le carbone en position α est encombré et celui en position β peu encombré, alors il y aura une élimination.

- si le carbone en position α est moins encombré et celui en position β encombré, alors il y aura une substitution.

Exemple :

Considérons les réactions données ci-dessous réalisés dans les mêmes conditions expérimentales : base forte = $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$; solvant = $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $T = 55^\circ\text{C}$

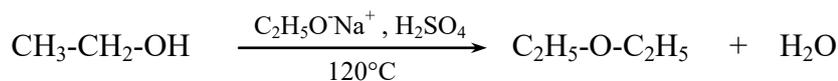
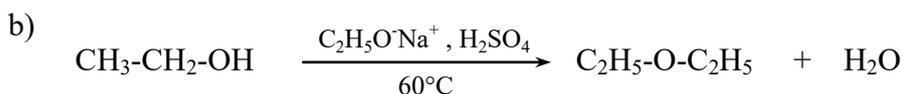
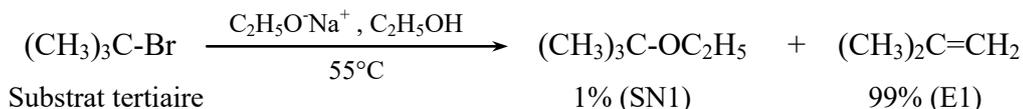
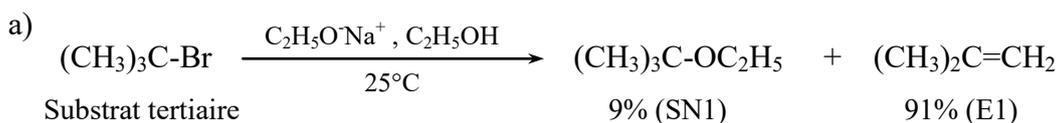


Avec le substrat à structure tertiaire et en opérant à 55°C , on obtient pratiquement que l'alcène via le mécanisme E1.

a-4-2) La température

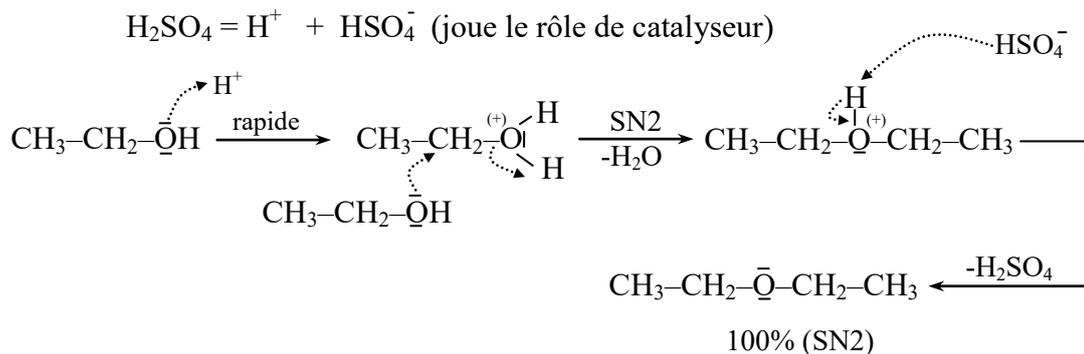
Une élévation de la température augmente à la fois la vitesse de l'élimination et de la substitution. Cependant la vitesse de l'élimination croît plus rapidement avec la température (contrôle thermodynamique) que celle de la substitution. Autrement dit, une élévation de la température favorise l'élimination au détriment de la substitution.

Exemple :

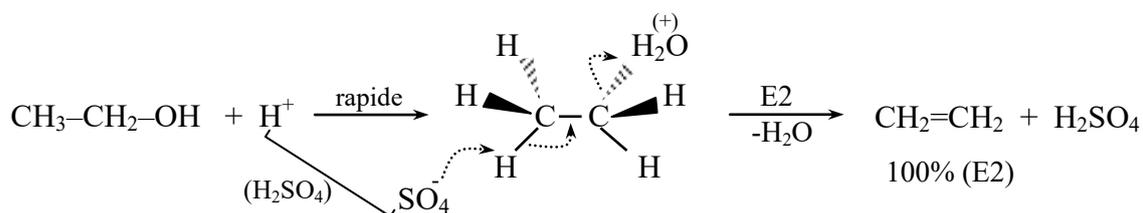


Détail des mécanismes:

☞ à 60°C



☞ à 120°C



a-4-3) Nature du nucléophile (base)

Les notions de nucléophilie et de basicité sont deux concepts liés qui traduisent l'aptitude d'un élément à céder un doublet électronique partagé ou non. De même l'électrophilie et l'acidité sont deux concepts liés. Toutefois, la basicité et l'acidité sont des concepts thermodynamiques caractérisés par des constantes d'équilibre alors que la nucléophilie et l'électrophilie sont des concepts cinétiques. De ce qui vient d'être énoncé il est évident que toute base est plus ou moins nucléophile et que tout acide est plus au moins électrophile mais les forces ne sont pas obligatoirement liées. De sorte que des nucléophiles forts peuvent être des bases très faibles et que certains bons électrophiles n'ont aucun caractère acide. Par exemple I^- et CN^- sont des bases faibles considérées bien meilleures nucléophiles que OH^- pourtant base plus forte. Ceci s'explique par la stabilisation des gros anions (faible excédent de densité électronique superficielle) ou des anions stabilisés par mésomérie (CN^-) ce qui augmente leur durée de vie et la probabilité de réaction avec un centre électrophile.

Il est important de retenir que :

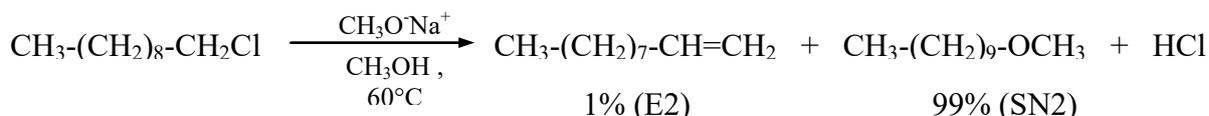
- **Les nucléophiles fortement basiques** favorisent davantage l'élimination via le mécanisme E2 dans le cas des substrats tertiaires et fournissent principalement des produits SN2 avec des substrats primaires. Pour les substrats primaires ramifiés les voies SN2 et E2 sont plus ou moins égales, et une voie E2 majoritaire pour les substrats secondaires.
- **Les nucléophiles faiblement basiques** tels que l'eau ou les alcools favorisent une substitution au détriment d'une élimination : une SN2 avec les substrats primaires et secondaires, et une SN1 avec les substrats tertiaires. En ce qui concerne les mécanismes SN1 et E1, ils sont en compétitions indépendamment de la concentration en base du milieu mais plutôt du solvant qui lui attaque le carbocation formé et oriente ainsi la

réaction vers une E1 ou SN1. A retenir qu'une voie E1 est plus favorisée au dépend de SN1 lorsque le carbocation formé est encombré.

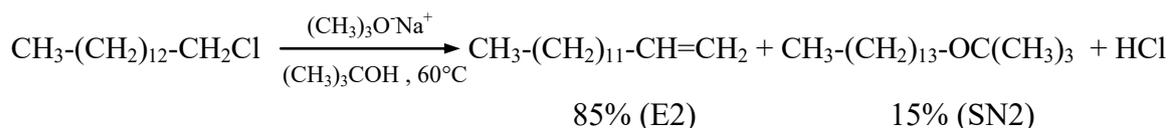
Bases faibles	Bases fortes
H ₂ O, ROH, Halogénures, RS ⁻ , NC ⁻ , RCOO ⁻ , ...	HO ⁻ , RO ⁻ , H ₂ N ⁻ , R ₂ N ⁻ , ...
Substitution plus probable	Elimination plus probable

Exemple :

- l'action de l'anion méthanolate sur le 1-chlorodécane donne majoritairement une SN2



- tandis que l'action de l'anion tertiobutanolatee sur le 1-chlorodécane favorise fortement une E2



Le tableau ci-après résume, en fonction du substrat et du nucléophile, l'orientation privilégiée du mécanisme réactionnel.

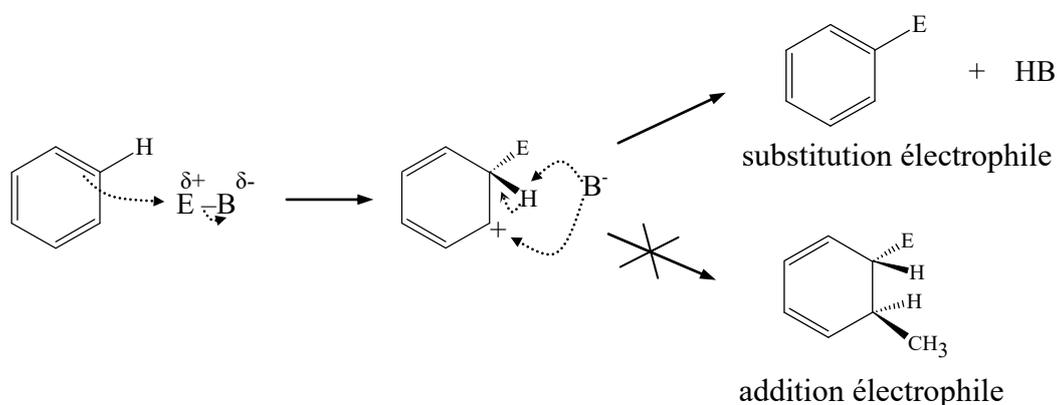
Recapitulatif

Substrat	Nucléophile faible	Bon nucléophile faiblement basique	Nucléophile fortement basique encombré	Nucléophile fortement basique non encombré
Primaire non encombré	Pas de réaction	SN2	SN2	E2
Primaire ramifié	Pas de réaction	SN2	E2	E2
Secondaire	SN1 lente / E1	SN2	E2	E2
Tertiaire	SN1 / E1	SN1 / E1	E2	E2

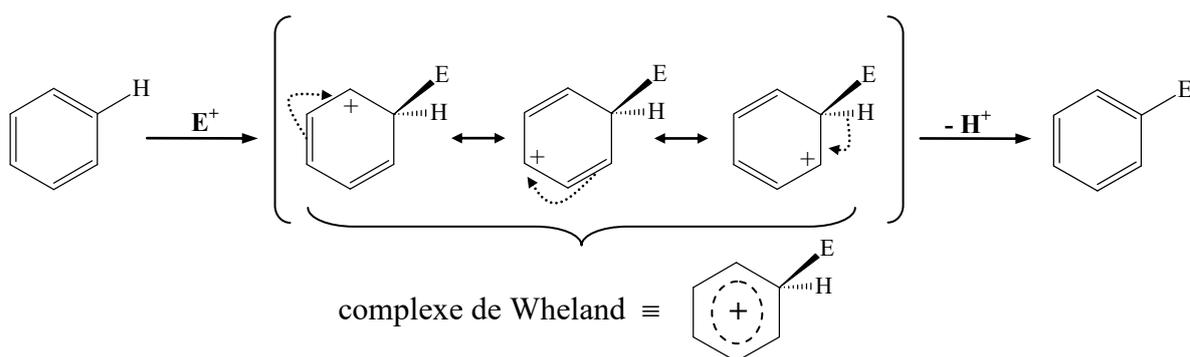
b) Substitution électrophile aromatique (SEa)

La substitution électrophile est une réaction organique dans laquelle une entité électrophile remplace un autre groupe, le plus souvent un atome d'hydrogène, porté sur un composé riche en électrons en particulier les composés aromatiques. Ainsi, la principale réaction de ce type est la substitution électrophile aromatique noté SEa. Dans ces composés aromatiques, la présence des électrons π confère au cycle aromatique un caractère nucléophile qui favorise une substitution d'un atome sous l'action d'un électrophile.

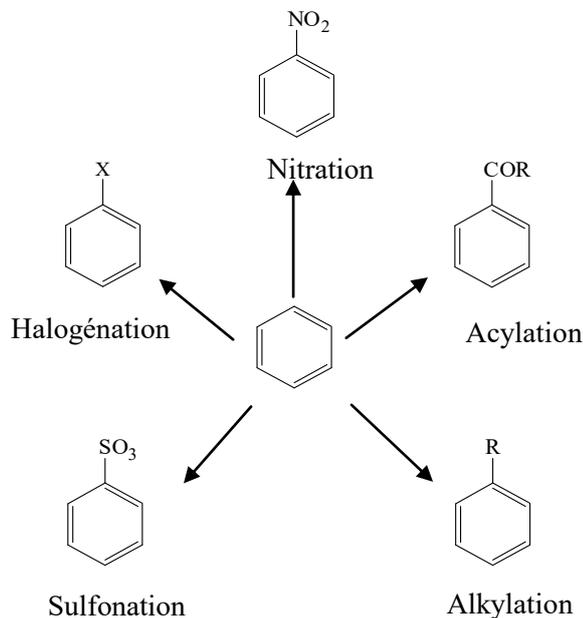
Il faut retenir que la réaction d'addition est défavorisée sur composé aromatique car le produit d'addition détruit son aromaticité. De plus, l'élimination d'un proton qui permet de rétablir l'aromaticité est plus rapide devant l'addition de l'entité nucléophile sur le carbocation.



Le mécanisme réactionnel de la SEa se déroule en deux étapes : la première étape est lente (cinétiquement déterminante), ou l'état de transition est appelé complexe de Wheland, et la seconde étape est rapide. Lors de cette seconde étape le cycle regagne son aromaticité.



Divers réactions de substitutions électrophiles aromatiques (SEa) sont rencontrées et ne diffèrent l'une de l'autre qu'en fonction de la nature de l'électrophile. Le schéma donné ci-dessous rassemble les principales réactions de la SEa.



Les différentes réactions de substitutions électrophiles aromatiques

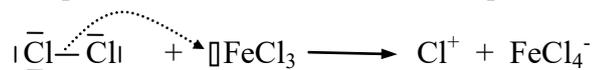
b-1) Halogénéation

Pour réaliser cette réaction, il est nécessaire de rajouter dans le milieu réactionnel un acide de Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 ,...) dans le but de rendre l'halogène plus électrophile par polarisation de la liaison halogène-halogène

Exemple :

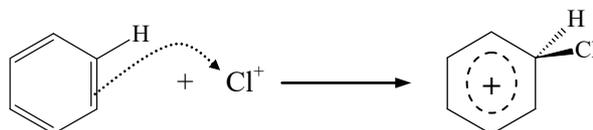
Chloration du benzène en présence du catalyseur FeCl_3 (acide de Lewis)

- Dans un premier temps il faut former le réactif électrophile Cl^+ :

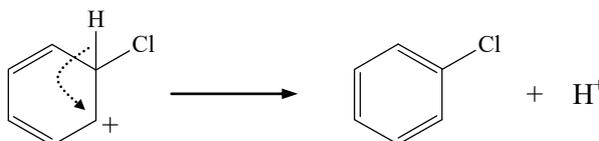


- Dans un second temps, on décrit le mécanisme de la SEa :

- 1^{ère} étape lente : formation de l'intermédiaire de Wheland



- 2nd étape rapide : élimination rapide d'un proton avec formation du produit



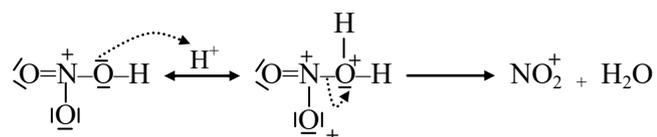
- En dernier, régénération du catalyseur : $\text{FeCl}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{FeCl}_3 + \text{HCl}$

b-2) Nitration

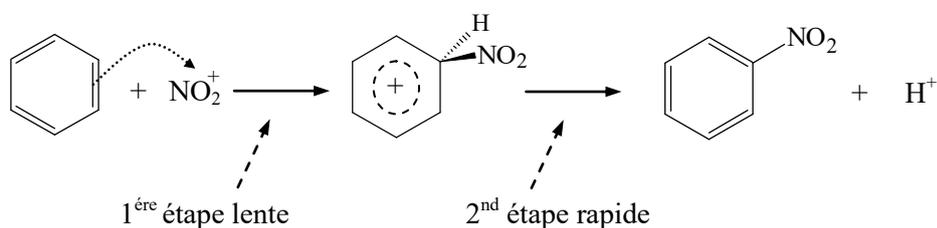
Cette réaction permet d'introduire le groupement nitro NO_2 sur un cycle aromatique. Pour cela un mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ est utilisé et qui permet de former l'entité électrophile NO_2^+

Exemple :

- Formation de l'entité électrophile NO_2^+ (ion nitronium) via l'action de H_2SO_4 sur HNO_3



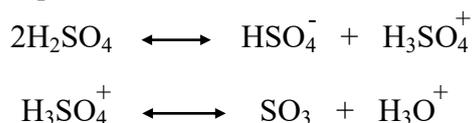
- Mécanisme de la SEa : 1^{ère} étape avec la formation de l'intermédiaire de Wheland suivi de la 2nd étape par la formation du produit : nitrobenzène

**b-3) Sulfonation**

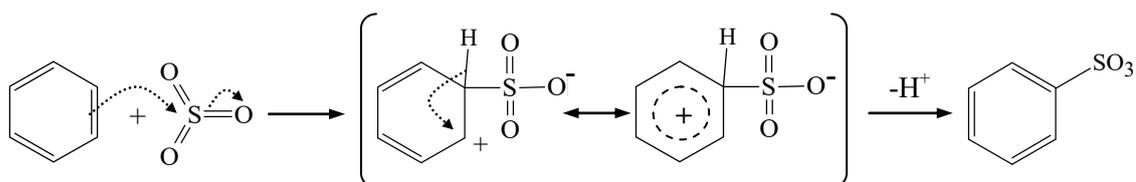
La réaction de sulfonation via l'introduction du groupe SO_3 nécessite la formation au préalable de l'entité HSO_3^+ (ion sulfonium), obtenue par le mélange de H_2SO_4 et de SO_3 dit aussi mélange oléum.

Exemple :

- Formation de l'entité électrophile neutre SO_3 au milieu H_2SO_4 concentrée



- Mécanisme de la SEa : 1^{ère} étape avec la formation de l'intermédiaire de Wheland suivi de la 2nd étape par la formation du produit : acide benzène sulfonique

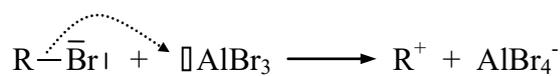


b-4) Alkylation

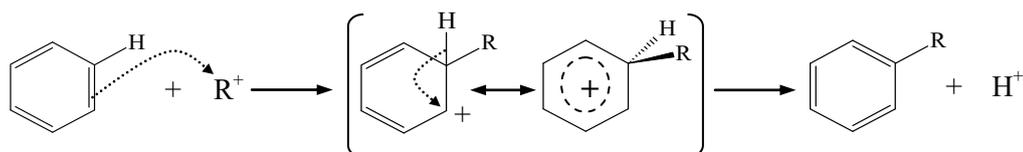
La réaction d'alkylation connue sous le nom de la réaction de Fidel-Craft correspond à la fixation d'une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée sur un noyau aromatique. Lors de cette réaction l'entité électrophile est un carbocation, qui peut se réarranger afin d'augmenter sa stabilité. Généralement, le carbocation est obtenu à partir d'un halogénure d'alkyle, d'un alcool ou d'un alcène sous l'action d'un catalyseur acide de Lewis. A noter, que dans cette réaction l'acide Lewis est introduit en quantité catalytique du fait qu'il est régénéré en fin de réaction.

Exemple :

- Formation de l'entité électrophile R^+ par polarisation de la liaison $R-X$ (R : radical alkyle et X : halogène ici le Br) e présence d'un catalyseur acide de Lewis tel $AlBr_3$



- Mécanisme de la SEa : 1^{ère} étape lente avec la formation de l'intermédiaire de Wheland suivi de la 2nd étape par la formation du produit : acide benzène sulfonique



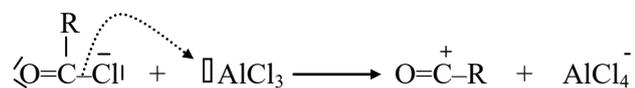
- Régénération du catalyseur : $AlBr_4^- + H^+ \longrightarrow AlBr_3 + HBr$

b-5) Acylation

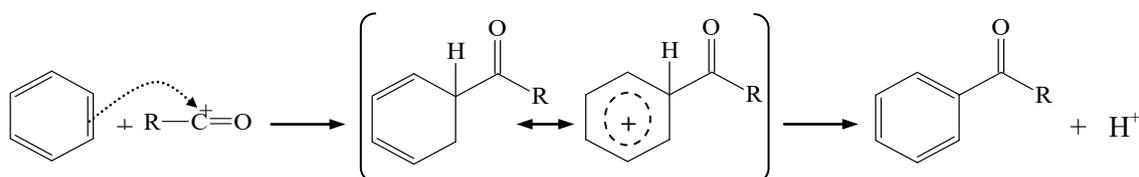
L'acylation, semblable au mécanisme de l'alkylation, permet d'introduire un groupe alcyle en présence de catalyseur $AlCl_3$ (acide de Lewis). Dans cette réaction, il faut introduire $AlCl_3$ en quantité stœchiométrique car il va se complexer avec le produit formé et ne réagira plus. D'où l'obligation d'introduire une quantité stœchiométrique.

Exemple :

- Formation du réactif électrophile RCO^+ sous l'action de l'acide de Lewis :



- Mécanisme de la SEa : 1^{ère} étape avec la formation de l'intermédiaire de Wheland suivi de la 2nd étape par la formation du produit : cétone aromatique



b-6) Polysubstitution

Une polysubstitution consiste à une nouvelle substitution électrophile aromatique sur un composé aromatique lui-même substitué. En effet, rien ne s'oppose à ce qu'un produit de substitution électrophile aromatique subisse de nouveau une SEa, tant qu'il reste des atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone du cycle aromatique. A retenir, que le produit d'une seconde substitution dépendra du produit de départ. De sorte que le groupement présent sur le composé de la première substitution influence à la fois sur la réactivité de ce composé (substitution possible ou pas), ainsi que sur la régiosélectivité de la réaction (tous les produits possibles ne sont pas formés). Ces groupements sont classés en deux catégories : groupements activateurs et désactivateurs. Ces règles sont dites règles de **HOLLEMAN**, qui permettent de définir l'orientation du second substituant R sur un noyau aromatique contenant déjà des groupements.

- Des groupements activateurs sont des groupements dont la présence sur un composé aromatique augmente la réactivité de ce dernier devant celle d'un composé aromatique non substitué.

Groupements ortho et para directeurs :

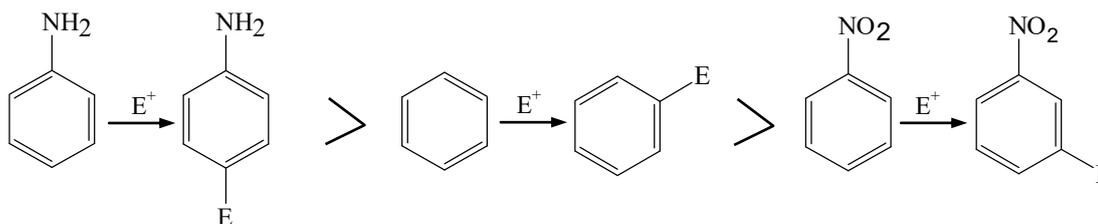
- Activateur fort : $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}$; $-\text{NR}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{OR}$
- Activateur faible : alkyle ; phényle
- Des groupements désactivateurs sont des groupements dont la présence rend le composé substitué moins réactif que celui qui n'est pas substitué.

Groupements méta directeurs :

- Désactivateur fort : NO_2 ; $-\text{CF}_3$; $-\text{NR}_3^+$; $-\text{CO}_2\text{H}$; $-\text{CO}_2\text{R}$; $-\text{COR}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CN}$
- Désactivateur faible : $-\text{F}$; $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$; $-\text{I}$

Exemple :

Comparaison de la réactivité du benzène et d'un composé monosubstitué vis à vis d'une substitution électrophile aromatique.



Il en résulte que l'aniline (présence de NH_2 : activateur fort) est plus réactive que le benzène lui-même plus réactif que le nitrobenzène (présence de NO_2 : désactivateur fort).

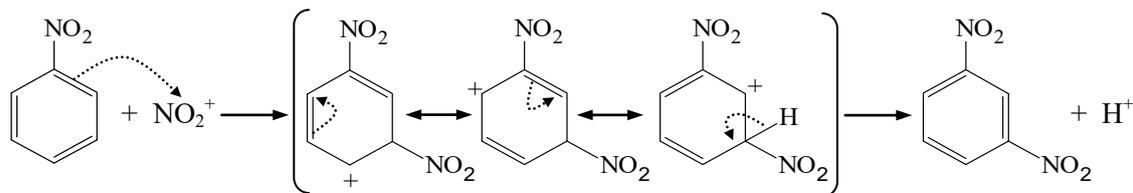
En conclusion, certains groupements, en plus d'orienter la deuxième substitution vers une ortho, para ou méta, sont désactivateurs alors d'autres sont activateurs. A titre d'exemple, la fonction cétone désactive fortement la deuxième substitution, on peut donc s'arrêter à la monosubstitution, contrairement aux groupes alkyles qui donnent directement le produit de polysubstitutions.

Par ailleurs, la question qu'on se pose : c'est comment déterminer la direction de la polysubstitution. Pour cela, il suffit juste de raisonner sur la stabilité du complexe de Wheland. En effet, il suffit d'écrire les différentes formes limites mésomères et de cibler celles qui sont stables et celles qui ne le sont pas lorsque un aromatique substitué attaque

une entité électrophile. Globalement, un groupement attracteur (mésomère ou inductif attracteur) favorise une substitution méta directeur (nitration du nitrobenzène). Alors, qu'un groupement donneur (mésomère ou inductif donneur) favorise une substitution ortho-para directeur. A signaler, que si ce groupement est très volumineux, le produit final sera majoritairement par du fait que les positions ortho seront difficilement accessibles (nitration du toluène : ortho directeur et nitration du méthoxybenzène : ortho directeur).

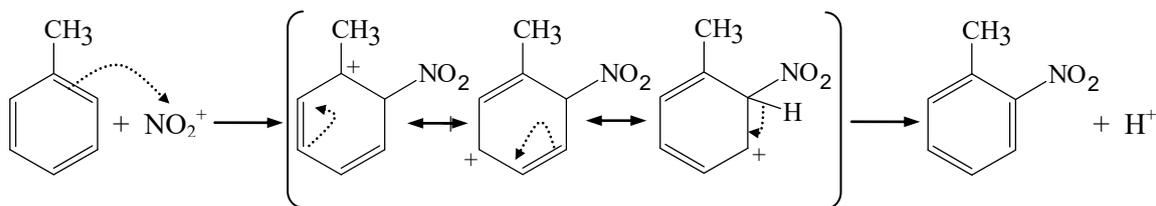
Exemple :

- Nitration du nitrobenzène



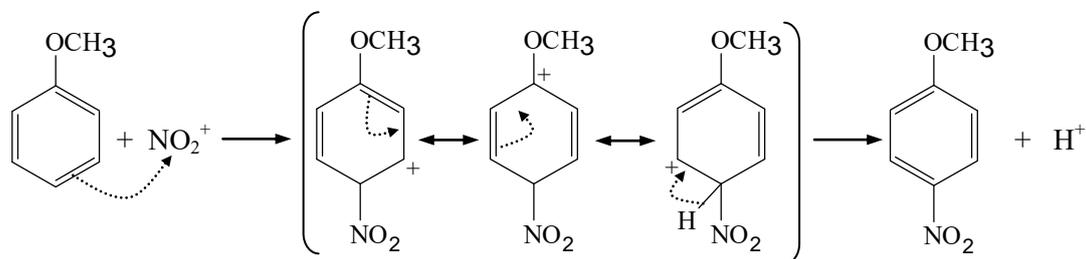
Cette réaction de polysubstitution conduit à un produit composé de 1% para-, 7% ortho- et **92% méta**-dinitrobenzène.

- Nitration du toluène



Cette réaction de polysubstitution conduit à un produit composé de 2% méta-, 37% para- et **60% ortho**-nitrotoluène.

- Nitration du méthoxybenzène



Cette réaction de polysubstitution conduit à un produit composé de 1% méta, 34% ortho, **65% para**- nitrométhoxybenzène.

Important et à retenir

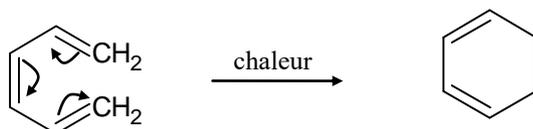
Il faut retenir que la réaction de substitution nucléophile aromatique S_Na est moins répondue que la SEa du fait qu'elle nécessite des conditions bien particulières : utilisation de catalyseurs type base très forte, réaction initiée par un donneur d'électron, activation de la réaction via la présence d'un groupement électroattracteur en positions ortho et para, par rapport au groupe partant.

3-4 Réaction de transposition (réarrangement)

Une réaction de transposition est un processus intramoléculaire correspondant à des déplacements (transpositions) de groupes carbonés ou d'atomes d'hydrogène en position α du carbocation dans le but de rendre se dernier plus stable. Généralement, ce type de réaction se déroule sous certaines conditions : chaleur, UV, catalyseurs,.. Les carbocation de départ, et ceux ainsi stabilisés par transposition, peuvent réagir avec un nucléophile du milieu ou perdre un proton s'il existe des atomes d'hydrogène sur le ou les carbone α avec formation d'alcènes.

A noter, que la mésomérie et l'hyperconjugaison sont les deux principaux qui stabilisent une double liaison.

Exemple :

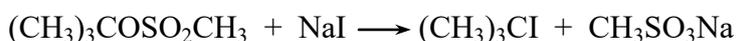


Exercices d'auto-évaluation

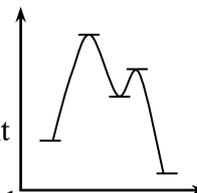
1- Donner le caractère électrophile, nucléophile, ou ni l'un ni l'autre, conféré aux structures suivantes par l'atome souligné en gras :



2- Soit la réaction suivante et son diagramme d'énergie:



Écrire un mécanisme précis (déplacement des électrons par des flèches courbes, intermédiaires réactionnels éventuels) de cette réaction en indiquant les charges partielles éventuelles. Indiquer le caractère électrophile ou nucléophile de chacun des réactifs et des intermédiaires réactionnels éventuels.



3- Quels produits de réaction devrait-on obtenir en faisant réagir l'eau et le dérivé allylique suivant : $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-Cl}$

4- On additionne l'acide bromhydrique HBr sur le but-1-ène

- Quel est le produit formé ? justifier l'orientation proposée.
- Citer les entités électrophiles et nucléophiles qui interviennent dans la réaction.
- Représenter les deux énantiomères du produit obtenu et donner leur configuration absolue.

5- Soit la réaction effectuée en milieu aqueux suivante :

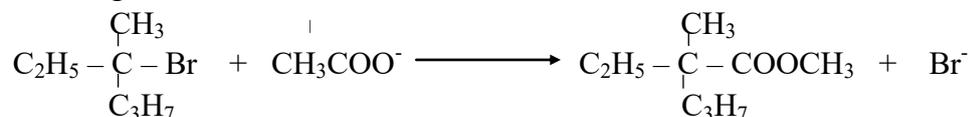


On constate que l'addition du réactif HBr sur l'alcool tertiaire ne modifie pas la vitesse de réaction : $v = k [(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}]$

- Quel est le type de cette réaction ? On précisera les différentes étapes du mécanisme réactionnel tout en décrivant les étapes lentes et rapides.
- L'alcool précédent avec le même réactif HBr et dans les mêmes conditions, conduit par déshydratation à un alcène. Ecrire le mécanisme de cette seconde réaction.

6 - Donner le mécanisme de l'hydratation en milieu acide du 3-méthylpent-2-ène
Quel produit obtiendrait-on si l'on traitait par l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dans les mêmes conditions.

7- La réaction des ions acétate dans l'acide acétique sur le 3-bromo-3-méthylhexane a lieu selon le schéma global suivant :



On constate que l'addition d'acétate de sodium au mélange réactionnel ne modifie pas la vitesse de la réaction.

- Quel est le type de cette réaction ? On précisera les différentes étapes du mécanisme.
- Quel est cinétiquement l'étape limitante de la réaction.

8- La bromation de l'acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$ conduit à des résultats différents selon que la réaction soit effectuée au milieu acide ou basique.

1- Au milieu acide, on obtient exclusivement la cétone monobromée.

2- En milieu basique, la réaction nécessite un excès de brome et on obtient finalement un mélange de benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ et du bromoforme CHBr_3

Expliquer ces résultats à l'aide des mécanismes de réactions dans les deux milieux.

*ÉQUILIBRES CHIMIQUES
EN SOLUTIONS*

Bon nombre de réactions chimiques ne se traduisent pas toujours par la disparition complète des réactifs en étant qualifiée alors de réactions totales (complètes). Le plus souvent, les réactions sont partielles et aboutissent à un équilibre entre les réactifs de départ et les produits de la réaction. D'un point de vue cinétique, l'état d'équilibre est atteint lorsque la vitesse de la réaction directe compense la vitesse de la réaction inverse. L'état d'équilibre ainsi obtenu qualifie la réaction de réversibilité correspondant à un état de repos du système réactionnel au cours de son évolution car une fois qu'il est atteint, la cessation de la réaction n'est qu'apparente. De sorte que les réactifs continuent à interagir en se transformant dans les produits et les produits continuent à interagir en se transformant dans les réactifs. Généralement l'équilibre chimique du système réactionnel est symbolisé par une double flèche.

1- Constante d'équilibre – Loi d'action de masse

En se basant sur les observations de nombreuses réactions chimiques, les chimistes Gulberg et Waage (1867), ont proposé la loi d'action de masse pour décrire de façon générale l'état d'équilibre d'une réaction chimique. Cette loi est représentée par l'expression d'une constante thermodynamique d'équilibre notée $K_{\text{éq}}$

Ainsi, pour une réaction du type : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

où A, B, C et D désignent les espèces chimiques, et α , β , γ et δ leurs coefficients stœchiométriques respectifs dans l'équation d'équilibre chimique.

La loi d'action de masse s'écrit :

$$K_{\text{éq}} = \frac{a_{\text{éq}}^{\gamma}(C) \cdot a_{\text{éq}}^{\delta}(D)}{a_{\text{éq}}^{\alpha}(A) \cdot a_{\text{éq}}^{\beta}(B)}$$

Avec : $a_{\text{éq}}(X)$ désigne l'activité du constituant X à l'équilibre à la température T

Généralement, la loi d'action de masse est applicable soit à un système homogène ou hétérogène :

- système homogène : le milieu réactionnel est composé de substances toutes dans le même état soit gazeux, ou liquides totalement miscibles, ou encore à l'état dissout dans un même solvant.
- système hétérogène : le milieu réactionnel est constitué de gaz et de solide, ou de solide et liquide, ou de liquides non miscibles.

Important et à retenir :

- ☞ Pour une température donnée, la valeur de la constante d'équilibre, notée $K_{\text{éq}}$, est égale à une constante.
- ☞ En raison des difficultés rencontrées lors de l'évaluation des activités, la constante thermodynamique d'équilibre chimique est rarement utilisée. De ce fait la plupart des applications relatives à l'équilibre font appel aux constantes d'équilibres exprimées le plus souvent soit en termes de concentration, de fraction molaire ou de pression.
- ☞ La valeur et l'unité de mesure de la constante d'équilibre dépend de la façon dont elle est exprimée.

☞ Les espèces chimiques qui participent à la réaction chimique à l'état solide ou liquide purs n'interviennent pas dans l'expression de la constante d'équilibre.

1-1 Expression de la constante d'équilibre à partir de la concentration

Soit une réaction chimique en phase liquide (liq) effectuée à température et pression constante dont l'équation bilan est :



La constante d'équilibre en termes de concentration s'écrit :

$$K_C = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

1-2 Expression de la constante d'équilibre à partir de la fraction molaire

Pour rappel, la fraction molaire d'un constituant « i » appartenant à un mélange (gazeux ou liquide) s'écrit :

$$X_i = n_i/n_t$$

avec n_i et n_t : nombre de moles du constituant i et total respectivement présent dans le mélange

Pour un système réactionnel : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ réalisé dans les conditions de température et pression constante. La constante d'équilibre en termes de fractions molaires notée K_X a pour expression :

$$K_X = \frac{X_C^\gamma \cdot X_D^\delta}{X_A^\alpha \cdot X_B^\beta}$$

1-3 Expression de la constante d'équilibre à partir de la pression

Pour une réaction chimique établie dans un milieu gazeux, il est plus judicieux d'exprimer la constance d'équilibre de la réaction en termes de pression partielle. Pour rappel, la pression partielle, notée P_i , d'un gaz parfait « i » dans un mélange de gaz parfait est égale au produit de sa fraction molaire par la pression total du gaz ($P_i = X_i \cdot P_t$).

Il faut savoir, que la relation qui relie la pression à la concentration d'un gaz est donnée par la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$, et comme la concentration $C = n/V$, on obtient pour un constituant gazeux « i » : $P_i = (n_i/V)RT = C_iRT$. Ainsi, C_i représente la concentration molaire du gaz « i ».

Donc pour une réaction chimique en phase gaz (g) réalisée à température T :



l'expression de la constante d'équilibre en termes de pressions partielles, notée K_p , des espèces chimiques participant à l'équilibre a pour relation :

$$K_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

2- Quotient réactionnel

Au cours d'une réaction chimique donnée, il est important de savoir si le mélange réactionnel (réactifs-produits) est à l'équilibre, s'il ne l'est pas, et dans quel sens il va déplacer la réaction pour atteindre l'état d'équilibre. Pour répondre à cette problématique, une notion est introduite dite quotient réactionnel (Q_r), qui est équivalente à la loi d'action de masse, sauf qu'elle exprime que les concentrations initiales à la place des concentrations d'équilibre.

Ainsi, pour un système réactionnel : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$, l'expression du quotient réactionnel est :

$$Q_r = \frac{[C]_0^\gamma \cdot [D]_0^\delta}{[A]_0^\alpha \cdot [B]_0^\beta}$$

Afin de connaître le sens dans lequel la réaction se déplacera pour atteindre l'équilibre, il suffit de comparer les valeurs de Q_r à celles de K_c . Ainsi, trois cas peuvent se présenter :

- $Q_r = K_c$: le système est à l'équilibre : il n'y a aucun déplacement
- $Q_r > K_c$: le rapport entre les concentrations initiales des produits à celles des réactifs est trop élevé. Pour que l'équilibre soit atteint, il doit y avoir une transformation des produits en réactifs. Donc le déplacement de la réaction se fait de droite à gauche (sens indirect : \leftarrow), c'est-à-dire transformation des produits en réactifs jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.
- $Q_r < K_c$: le rapport entre les concentrations initiales des produits à celles des réactifs est trop faible. Pour que l'équilibre soit atteint, il faut que la réaction se déplace de gauche à droite (sens direct : \rightarrow), c'est-à-dire qu'il doit y avoir une transformation des réactifs en produits pour que l'équilibre soit atteint.

Exemple :

Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac, à 500°C, dont la constante d'équilibre est de $6 \cdot 10^{-2} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$. Dire dans quel sens le système réactionnel se déplacera pour que l'équilibre soit atteint dans chacune des situations suivantes :

- $[\text{NH}_3]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{N}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{NH}_3]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{N}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2]_0 = 3,54 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{NH}_3]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{N}_2]_0 = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

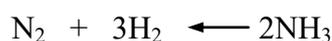
Pour répondre à cette question, il faut calculer le quotient de réaction dans chaque situation correspondant au système réactionnel :



☞ Dans le cas a) :

$$Q_r = \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0^1 \cdot [\text{H}_2]_0^3} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-5} \times 2 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

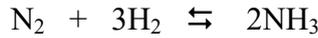
Il en résulte que $Q_r (1,3 \cdot 10^7) > K_c (6 \cdot 10^{-2})$. Donc pour atteindre l'équilibre, il faut que la concentration du produit soit diminuée et celles des réactifs, augmentées. La réaction se déplacera donc de droit à gauche.



☞ Dans le cas b) :

$$Q_r = \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0 \cdot [\text{H}_2]_0^3} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1,5 \cdot 10^{-5} \times 3,54 \cdot 10^{-1}} = 6,01 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

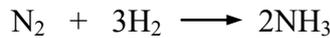
Il en résulte que $Q_r (6,01 \cdot 10^{-3}) = K_c (6 \cdot 10^{-2})$. Par conséquent, le système réactionnel est en équilibre. Il ne se produira donc aucune modification.



☞ Dans le cas c) :

$$Q_r = \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0 \cdot [\text{H}_2]_0^3} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{5 \times 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

Il en résulte que $Q_r (2 \cdot 10^{-3}) < K_c (6 \cdot 10^{-2})$. Par conséquent, la réaction se déplacera de droite à gauche pour atteindre l'équilibre, il faut donc que la concentration du produit soit augmentée et celles des réactifs, diminuées.



3- Coefficient ou degré de dissociation

Il est pratique de connaître la quantité en moles des réactifs qui s'est transformée en produit afin que l'équilibre soit atteint. Pour ce faire, il suffit de calculer le coefficient de dissociation, noté α , on rapportant la quantité dissociée à celle initial du même réactif.

$$\alpha = \frac{n_{\text{dissociés}}}{n_{\text{initial}}}$$

Il faut savoir, que plus une espèce chimique est dissociée et plus son coefficient de dissociation approche l'unité. De sorte que le coefficient de dissociation prend une valeur comprise entre 0 et 1.

4- Déplacement de l'équilibre chimique en fonction des conditions expérimentales

Deux types de facteurs peuvent déplacer un équilibre, soit des facteurs chimiques (concentration molaire et pression partielle) ou physiques (température et pression). Le principe de Le Chatelier permet de prédire quantitativement l'influence de la température, de la concentration et de la pression sur l'état d'équilibre d'un système réactionnel. Selon ce principe, si l'on impose une modification à un système, l'équilibre se déplacera dans la direction qui lui permettra de s'opposer à cette modification.

4-1 Influence de la température

De manière générale, toute augmentation de la température du mélange réactionnel, à pression et concentration constantes, provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens indirect de la réaction chimique, qui lui, correspond à la réaction endothermique. A l'inverse, toute diminution de la température du mélange réactionnel provoque le

déplacement de l'équilibre dans le sens direct de la réaction, qui lui, correspond à la réaction exothermique.

Le sens de déplacement de la réaction est déterminé par la relation de Van't Hoff :

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}}$$

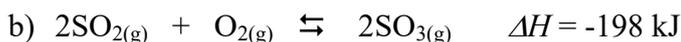
H : notion thermodynamique dite enthalpie libre du système (désigne l'énergie)

- Si $\Delta H > 0$: la réaction est endothermique, résultat de l'augmentation de T , ce qui déplacera l'équilibre dans le sens indirect (\leftarrow). Par conséquent, la constante d'équilibre K augmente

- Si $\Delta H < 0$: la réaction est exothermique, résultat d'une diminution de T , ce qui déplacera l'équilibre dans le sens direct (\rightarrow). Par conséquent, la constante d'équilibre K diminue.

Exemple :

Pour chacune des réactions ci-dessous, prédire quelle modification va subir la valeur de la constante d'équilibre K dans le cas où la température augmente.



☞ Dans le cas a) : la valeur de $\Delta H > 0$, il en résulte que cette réaction est endothermique. On peut donc considérer l'énergie comme réactif, par conséquent la valeur de K va augmenter. Ainsi, l'équilibre se déplacera de gauche vers la droite lorsque la température augmente.

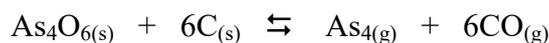
☞ Dans le cas b) : la valeur de $\Delta H < 0$, il en résulte que la réaction est exothermique. On peut donc considérer l'énergie comme produit. Ainsi, si la température augmente, la valeur de K va diminuer et donc l'équilibre se déplacera de droite vers la gauche.

4-2 Influence de la concentration

Généralement, une augmentation de la concentration d'un constituant (réactifs ou produits) dans un système réactionnel conduit à un déplacement de l'équilibre dans le sens qui favorise la disparition du constituant. A l'inverse, une diminution de la concentration d'un constituant conduit la réaction à ce déplacée dans le sens indirect de la réaction et par conséquent à la consommation du constituant en question (réactif ou produit).

Exemple :

Pour extraire l'arsenic d'un minerai arénifère, on fait d'abord réagir ce minerai avec de l'oxygène (opération dite grillage) pour obtenir le solide blanc As_4O_6 , qu'on réduit ensuite en utilisant le carbone :



Prédire le sens du déplacement de l'équilibre lorsque le système réagit à chacune des modifications suivantes :

- Addition de monoxyde de carbone.
- Addition ou élimination de carbone ou d'hexaoxyde de tétraarsenic (As_4O_6).
- Élimination d'arsenic gazeux (As_4).

Selon le principe de Le Chatelier, le déplacement se produira dans le sens de la disparition du constituant dont la concentration a été augmentée.

- ☞ Dans le cas a) : l'addition de CO entrainera la réaction à se déplacer de droite vers la gauche.
- ☞ Dans le cas b) : l'ajout d'un solide pur n'entrainera aucune influence sur la position de l'équilibre. Ainsi, la modification de l'équilibre via l'addition de carbone ou d'hexaoxyde de tétraarsenic n'aura aucun effet sur le déplacement de l'équilibre de la réaction.
- ☞ Dans le cas c) : si l'on élimine de l'arsenic gazeux, l'équilibre se déplacera vers la droite, afin qu'il y ait formation de plus de produits.

4-3 Influence la pression

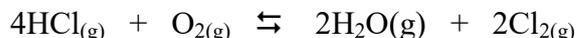
Une élévation de la pression provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le volume du système (loi de Le Chatelier). En effet, pour les systèmes dans lequel les constituants sont gazeux, il suffit de regarder le volume. De sorte que lorsqu'on réduit le volume d'un contenant refermant un système gazeux, celui-ci réagit en réduisant son propre volume, par une diminution de son nombre total de moles ou de molécules de gaz présent. Ce qui n'est pas le cas d'un équilibre en phase liquide, car un changement modéré de pression n'a pratiquement pas d'effet sur le volume en raison de la faible compressibilité des liquides. Il ne modifie donc pratiquement pas l'équilibre.

En d'autres termes, toute augmentation de pression équivaut à une diminution de volume, ce qui provoque le déplacement de l'équilibre du côté où il y a le moins de nombres de moles de gaz. A l'inverse, toute diminution de pression équivaut à une augmentation de volume, ce qui provoque le déplacement de l'équilibre du côté où il y a le plus de nombres de moles de gaz.

Exercices d'auto-évaluation

1- Ecrire l'expression de la constante d'équilibre pour les réactions suivantes et indiquer leur unité de mesure : $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{CaO}_{(s)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)}$ et $2\text{Fe}_{(s)} + 3/2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$

2- A 10^3 K, la valeur de la constante d'équilibre correspondant à la réaction ci-dessous est $K_c = 5,74 \text{ M}^{-1}$



- Dans quel rapport molaire doit-on mélanger HCl et O_2 afin que toutes les espèces chimiques impliquées dans la réaction aient la même concentration à l'équilibre
- Calculer la pression totale à l'équilibre
- Exprimer K_c en fonction de K_p et K_X

3- la constante d'équilibre de la réaction : $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ est $K_p = 25$ à 298 K. Sachant que les pressions partielles de PCl_5 et Cl_2 sont respectivement 2.10^{-3} atm et $4,8.10^{-1}$ atm. Quelle est la pression partielle de PCl_3 à l'équilibre.

4- dans un récipient chauffé à 783 K, on met de l'hydrogène, de l'iode et de l'iodure d'hydrogène, tous trois à la concentration de 2.10^{-3} M. a cette température, la constante d'équilibre $K_c = 46$ de la réaction : $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$. Indiquer si la quantité de HI a tendance ou non à augmenter.

5- A 25°C , pour la réaction : $\text{H}_2\text{O}_{(gaz)} + \text{Cl}_2\text{O}_{(gaz)} \rightleftharpoons 2\text{HOCl}_{(gaz)}$; $K = 0,09$

Calculer les concentrations à l'équilibre de tous les constituants pour chacun des cas suivants :

- On mélange 1 g de H_2O et 2 g de Cl_2O dans un ballon de 2 L.
- On introduit 1 mol de HOCl pur dans un ballon de 2 L

6- Soit la réaction suivante : $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 4\text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_{(s)} + 4\text{CO}_{(g)}$

Prédire l'effet qui sera exercé sur cet équilibre à la suite :

- d'une augmentation de la concentration d'un des réactifs.
- d'une augmentation de la température.
- d'une augmentation de la pression partielle du $\text{CO}_{(g)}$.
- d'une augmentation du volume de l'enceinte réactionnelle.
- d'une augmentation de la pression totale exercée sur chacun des mélanges réactionnels.
- de l'addition d'un gaz inerte à pression et température constantes.
- de l'addition d'un gaz inerte à volume et température constantes.

La compréhension de la chimie en solution aqueuse met l'accent en particulier sur les réactions acido-basiques, les réactions de précipitation et les produits de solubilités, ainsi que les réactions d'oxydo-réduction. L'ensemble s'inscrit dans le domaine de la « chimie analytique », discipline se situant à la base de tout domaine faisant intervenir des analyses qualitatives et/ou quantitatives. Il faut savoir que les connaissances et les outils acquis seront utilisés dans un grand nombre de domaines comme la microbiologie, la biochimie, la toxicologie et de la sécurité alimentaire, la biologie et bien entendu la chimie. Il est donc très important de pouvoir prédire le type de réaction qui peut avoir lieu dans un milieu particulier.

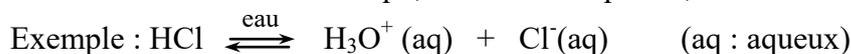
I- Équilibre acido-basique

1- Introduction

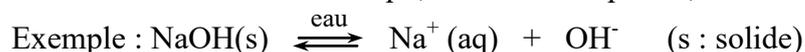
La chimie des acides et des bases est importante aussi bien chez les organismes vivants où le pH physiologique est contrôlé que dans l'industrie où les acides/bases jouent le rôle de catalyseurs ou de réactifs dans de nombreuses réactions. Généralement, les acides sont reconnus comme substances aigres, piquantes tel le vinaigre, une solution diluée d'acide acétique ou l'acide citrique responsable du goût aigre du citron. Par contre, les bases parfois dites alcalis sont caractérisées par leur goût amer, on peut les retrouver dans les produits de nettoyage (l'ammoniac) ou dans les médicaments sous la désignation d'antiacides.

☞ Selon Arrhenius :

- un acide est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions H^+



- une base est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions OH^-

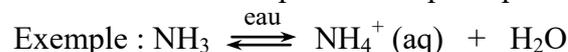


☞ Selon Bronsted :

- un acide est une espèce chimique capable de libérer un (des) ion(s) H^+ (proton(s))



- une base est une espèce chimique capable de fixer un (des) ion(s) H^+



De cette définition, il en résulte qu'une réaction acido-base est une réaction de transfert de proton H^+ d'un acide à une base.

☞ Selon Lewis :

- un acide est une molécule ou ion accepteur de doublet d'électron. C'est donc un électrophile



- une base est une molécule ou ion donneur de doublet d'électron. C'est donc un nucléophile.



2- Réaction acide-base

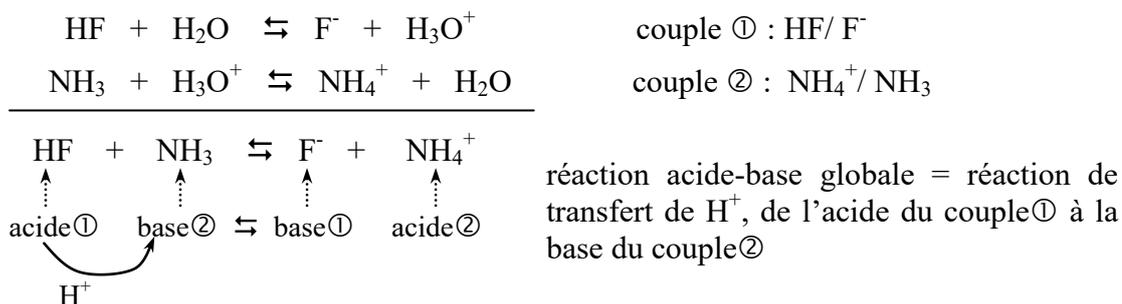
Les réactions acide-base sont des réactions chimiques qui s'effectuent par échange protonique entre l'acide d'un couple ① et la base d'un autre couple ②. Ainsi, une réaction acido-basique fait intervenir des couples acide/base de demi-réaction acide-base.

Il faut retenir qu'à :

- tout acide AH est associé une base conjuguée A⁻ ⇒ couple : AH/A⁻
- toute base B est associée un acide conjugué BH⁺ ⇒ couple : BH⁺/B

Par convention, on indique toujours la forme acide en premier, c'est-à-dire dans l'ordre acide/base

Exemple :

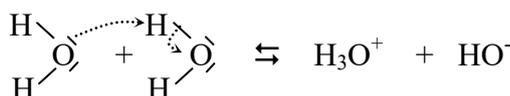


Généralisation :

Comportement des acides dans l'eau	Comportement des bases dans l'eau
$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ou $\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ ou $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$

3- Acido-basicité de l'eau : Notion d'amphotère (ou d'ampholyte)

Par définition une substance est dite amphotère si elle peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base. L'eau est l'amphotère le plus commun. Ce comportement est percevable dans son autoprotolyse, qui implique le transfert d'un proton d'une molécule d'eau à une autre molécule d'eau pour produire un ion hydronium (H₃O⁺ appelé aussi ion oxonium qu'on peut noter H⁺) et un ion hydroxyde (OH⁻).



Cette réaction, laisse apparaitre qu'une molécule d'eau agit comme un acide en donnant un proton alors que l'autre agit comme une base en acceptant le proton. Ainsi, la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



Dans ce cas, les couples de l'eau sont : H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻

$$\begin{array}{ccc}
 \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\
 \text{acide/base} & & \text{acide/base} &
 \end{array}$$

Cet équilibre d'autoprotolyse de l'eau est caractérisé par une constante d'équilibre :

$$K_{\text{équilibre}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$\underbrace{K_{\text{équilibre}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}_{\text{constante} \equiv \mathbf{K_e}} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Généralement, dans les solutions aqueuses diluées, la concentration molaire en eau est considérée constante et vaut 55,5 mol.l⁻¹ ([H₂O] = 10³ g.L⁻¹/18 g.mol⁻¹).

La constante notée **K_e** est nommée constante d'autoprotolyse ou produit ionique de l'eau. A 25°C, les concentrations molaires des ions H₃O⁺ et OH⁻ dans l'eau pure sont équivalentes et valent 10⁻⁷ mol.l⁻¹. Ainsi, le produit ionique :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Il faut savoir que le plus souvent on utilise le pK_e qui correspond au logarithme décimal de sorte que :

$$pK_e = -\log K_e = 14$$

4- Force des acides et des bases dans l'eau

La force des acides et des bases est définie par l'équilibre de leur réaction de dissociation en milieu aqueux.



L'acide (base) est d'autant plus fort (faible) lorsque l'équilibre est déplacé vers la droite (gauche). Cela signifie que presque tout l'acide original AH est dissocié à l'équilibre. Par ailleurs, il est important de retenir qu'un acide fort (base faible) peut être vu comme un acide (une base) dont la base conjuguée (acide conjugué) est une base (un acide) plus faible que l'eau. Dans ce cas, les molécules d'eau gagnent la compétition pour les protons. Inversement, un acide faible (une base forte) est un acide (une base) pour lequel l'équilibre de la réaction de dissociation est déplacé vers la gauche. Cela signifie qu'une petite quantité de l'acide se dissocie dans la solution aqueuse. De plus, un acide faible (base forte) présente une base conjuguée (un acide conjugué) qui est une base (un acide) plus forte que l'eau.

4-1 Constante d'acidité « K_a »

La constante d'acidité K_a est la constante d'équilibre associée à l'équilibre d'ionisation d'un acide dans l'eau : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Donc :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}].[\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow \underbrace{K \cdot [\text{H}_2\text{O}]}_{\downarrow \text{K}_a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Leftrightarrow K_a = \frac{[\text{base conjuguée}].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$$

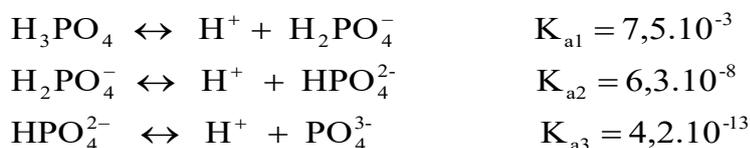
Comme la valeur de K_a est généralement petite, il serait plus judicieux d'utiliser la grandeur de $pK_a = -\log K_a$, qui caractérise la mesure de la force d'un acide ou de sa base conjuguée.

Exemple :

Couple acide/base conjuguée	K_a	pK_a
HCOOH/HCOO ⁻	$10^{-2,75}$	2,75
HCN/CN ⁻	$10^{-7,2}$	7,2
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	$10^{-9,3}$	9,3

☞ Il est à noter, que dans le cas des polyacides leur ionisation se fait en plusieurs étapes, et qu'à chaque étape correspond une constante d'acidité différente

Exemple :



Important et à retenir

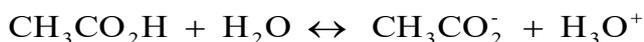
☞ K_a dépend du couple acide/base. Il caractérise la force de l'acide (ou de la base conjuguée) c'est-à-dire de sa capacité à s'ioniser dans l'eau.

- Plus K_a est élevée (pK_a faible), plus l'acide est ionisé en solution aqueuse, plus il a tendance à céder son proton à l'eau. Dès lors l'acide est fort et la base conjuguée du couple est faible. Pour un acide fort dont le $K_a > 55,35$ la base conjuguée est considérée inerte.
- Plus K_a est petit (pK_a grand), moins l'acide est ionisé dans l'eau. Dès lors l'acide est faible et la base conjuguée du couple est forte.

☞ Un acide fort est un acide qui est totalement ionisé dans l'eau (flèche simple) :



☞ Un acide faible est un acide dont l'ionisation dans l'eau est partielle (flèche double) :



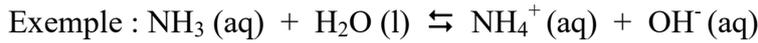
4-2 Constante de basicité « K_b »

La réaction générale d'une base en milieu aqueux est notée : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$. Dès lors la constante d'équilibre pour cette réaction s'exprime :

$$K = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}].[\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow \underbrace{K.[\text{H}_2\text{O}]}_{\text{constante : } K_b} = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$K_b = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \Leftrightarrow K_b = \frac{[\text{acide conjugué}].[\text{OH}^-]}{[\text{base}]}$
--

où K_b se réfère à la constante de basicité de la base (B) en milieu aqueux pour former l'acide conjugué (BH^+) et l'ion hydroxyde. De même il est préférable d'utiliser $pK_b = -\log K_b$



Cette exemple reflète que la molécule d'ammoniac accepte un proton et agit donc comme une base, alors que l'eau se comporte comme un acide dans cette réaction. Les bases telles que l'ammoniac présentent au moins une paire d'électrons non appariés qui est apte à former un lien avec un proton.

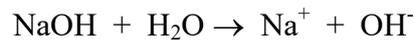
Important et à retenir

☞ Tous les hydroxydes du groupe I_a et II_a (alcalins et alcalino-terreux du tableau périodique) sont considérés comme des bases fortes. Toutefois, NaOH et KOH sont habituellement les plus utilisés parmi ceux du groupe I_a, les autres étant plus onéreux. Dans le cas des alcalino-terreux tels Ca(OH)₂ et Mg(OH)₂, ils fournissent deux ions hydroxydes par molécule se dissociant dans l'eau.

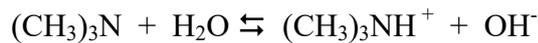
☞ Une base est d'autant plus forte que la valeur de sa constante de basicité K_b est grande et que la valeur de son pK_b est faible.

☞ Une base est d'autant plus forte que son acide conjugué est plus faible. Pour une base forte avec K_b > 55,35 l'acide conjugué est considéré inerte.

☞ Une base forte a tendance à s'ioniser totalement dans l'eau :



☞ Une base faible est une base dont l'ionisation dans l'eau est partielle :



4-3 Relation entre K_a et K_b

Soit le couple AH/A⁻ en solution aqueuse à l'équilibre on aura : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$

Cet équilibre est caractérisé par la constante de basicité K_b :

$$\left. \begin{aligned} K_b &= \frac{[\text{AH}].[\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{acide}].[\text{OH}^-]}{[\text{base}]} \\ K_e &= [\text{OH}^-].[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow K_b = \frac{[\text{acide}].K_e}{[\text{base}].[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\frac{K_e}{K_b} = \frac{[\text{base}].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]} = K_a$$

$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$ $pK_a + pK_b = pK_e = 14$

5- Coefficient d'ionisation (ou de dissociation) d'un acide ou d'une base faible

Comme il vient d'être énoncé, la constante d'acidité et de basicité mesurent respectivement la tendance d'un acide à céder un proton et la tendance de la base à accepter un proton, en d'autre terme ces constantes mesurent la force d'un acide ou d'une base en solution aqueuse. Par contre, le coefficient d'ionisation (ou de dissociation) noté α est une autre grandeur qui évalue l'état de dissociation d'un acide ou d'une base. Il représente la fraction de la quantité de matière c'est-à-dire le nombre de moles d'acide ou de base ionisée.

$$\alpha = \frac{\text{quantité de matière (nombre de moles) d'acide ou de base ionisée}}{\text{quantité de matière (nombre de moles) d'acide ou de base introduite initialement}}$$

Exemple :

Soit le pH des solutions suivantes : HNO_3 , HF et $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}$ de même concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

	HNO_3	HF	$\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}$
pH	1	2,1	2,9
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol.L}^{-1}$	0,1	$8 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}

De ces résultats on distingue que dans le cas de la solution aqueuse :

- d'acide nitrique (HNO_3) la concentration en ions H_3O^+ est équivalente à la concentration initiale de l'acide, ce qui induit que le coefficient d'ionisation ou la fraction de moles ionisées est égal à l'unité ($[\text{H}_3\text{O}^+]/C_0 = 1$). Ainsi, le pourcentage d'ionisation de HNO_3 dans l'eau est équivalent à $\alpha \cdot 100$, dès lors 100% de moles de HNO_3 sont ionisées dans l'eau.
- d'acide fluorhydrique (HF), la concentration en ions H_3O^+ est plus faible que la concentration initiale C_0 . Ce qui entraîne un pourcentage d'ionisation de HF dans l'eau supérieur à l'unité avec $\alpha = 8\%$.
- d'acide acétique (éthanoïque : $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}$), le pourcentage d'ionisation α est égal à 1%.

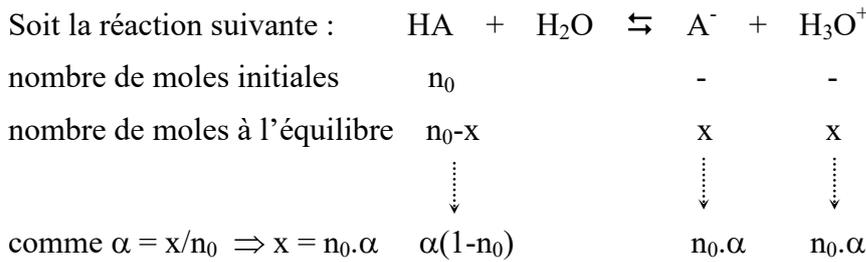
En conclusion, on peut énoncer que le coefficient d'ionisation α est compris entre 0 et 1

Donc à une concentration donnée :

$$0 < \alpha < 1$$

- plus $\alpha \rightarrow 1$, plus l'acide (ou la base) est fortement ionisé dans l'eau, plus l'acide est fort.
- plus $\alpha \rightarrow 0$, moins l'acide (ou la base) est ionisé dans l'eau, plus il est faible.
- si $\alpha = 0$, le composé n'est pas ionisé.

↪ **Relation entre K_a , K_b et α**



(x : nombre de moles d'acide ionisé à l'équilibre)

De plus, la concentration à l'équilibre = $n/V = n_0(1 - \alpha)/V$

La constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{\frac{\alpha \cdot n_0}{V} \cdot \frac{\alpha \cdot n_0}{V}}{\frac{n_0 - \alpha \cdot n_0}{V}} = \frac{\frac{\alpha^2 \cdot n_0^2}{V^2}}{\frac{n_0(1 - \alpha)}{V}} = \frac{\alpha^2 \cdot n_0}{V(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1 - \alpha)}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1 - \alpha)}$$

Dans le cas où α est très faible $\Rightarrow K_a = \alpha^2 \cdot C_0$

Ces relations expriment la **loi de dilution d'Ostwald** ; elles ne sont pas valables pour des électrolytes forts. Elles montrent que pour un acide faible (ou une base faible) donné, si la concentration initiale ($C_0 = n_0/V$) diminue (effet de la dilution), alors le coefficient d'ionisation α doit augmenter, puisque K_a est une grandeur constante à une température donnée. Cela signifie que le pourcentage d'acide (ou de base) ionisé augmente quand la concentration initiale de l'acide diminue.

Exemple : cas de l'acide acétique $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

C_0 (mol.L ⁻¹)	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}
% d'acide ionisé	1,3	12,5	71,5

La résolution de l'équation donnée ci-dessus de K_a , pour les différentes valeurs de C_0 , montre bien l'influence de la dilution sur le pourcentage d'ionisation.

6- Définition et calcul du pH des solutions aqueuses

6-1 Définition du pH

Dans de nombreux domaines que ça soit industriels ou médicaux, il est indispensable de pouvoir caractériser l'acidité des solutions utilisées. Celle-ci est mesurée par la concentration molaire en ions H_3O^+ . Pour cela un opérateur mathématique a été introduit correspondant à $p = -\log$ (logarithme décimal) de la concentration en ions H_3O^+ (pH = potentiel en ion H^+), explicité par la relation :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

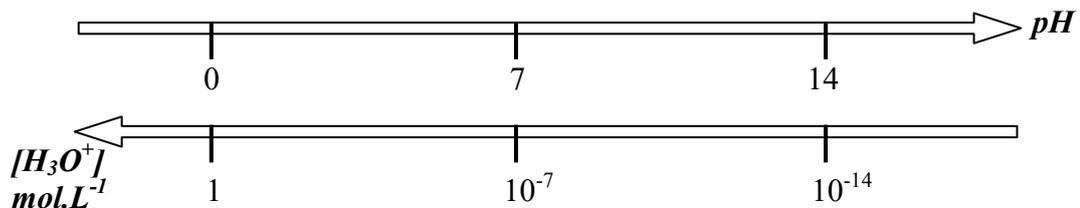
Ainsi :

☞ Dans une **eau pure**, à 25°C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH = -\log 10^{-7} = 7$

☞ Dans une **solution acide**, $[H_3O^+] > [OH^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH < 7$

☞ Dans une **solution basique**, $[H_3O^+] < [OH^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH > 7$

Echelle de pH



De la comparaison des échelles de pH et de la concentration en ions H_3O^+ , on retient que :

- ☞ Plus la concentration en ions H_3O^+ est élevée, plus le pH de la solution est faible et inversement.
- ☞ Plus le pH d'une solution diminue, plus son caractère acide est prononcé
- ☞ Plus le pH d'une solution augmente, plus son caractère basique s'accroît

Important et à retenir

- ☞ Par analogie avec le pH, il est aussi possible de définir : $pOH = -\log [OH^-]$
- ☞ De même à partir de la constante d'autoprotolyse de l'eau, il est possible d'écrire :

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] \Leftrightarrow -\log K_e = -\log [H_3O^+] + -\log [OH^-]$$

$$14 = pH + pOH$$

☞ Le pH d'une solution est habituellement mesuré par un pH mètre, qui est en réalité une pile où la force électromotrice mesurée est liée à la concentration en ions H_3O^+ . Par ailleurs, il existe des papiers indicateurs colorés (papier pH) qui donnent une indication rapide, économique, mais peu précise de l'acidité d'une solution.

6-2 pH des solutions aqueuses

Pour le calcul du pH des solutions (électrolytes) acide ou basique, il est important de poser un certain nombre d'équations et de faire des approximations de façon à pouvoir résoudre les exercices. Ces équations portent des noms particuliers. Il s'agit :

- **de la loi d'action de masse**, correspondant à l'expression de la constante d'équilibre : K
- **du produit ionique de l'eau** ou autoprotolyse de l'eau : K_e
- **de l'électroneutralité (EN)** : dans cette équation, on écrit que la somme des concentrations des espèces chargées positivement est égale à la somme des concentrations des espèces chargées négativement.
- **de la conservation de la matière (CM)** : dans cette équation, on écrit que la concentration initiale d'un composé est égale à la somme des concentrations de ce composé et de son conjugué, formé au cours de la réaction considérée.

6-2-1 pH des solutions acides

Soit la réaction acido-basique : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Pour rappel cette réaction acido-basique se produisant en solution aqueuse coexiste à tout instant avec l'équilibre de dissociation de l'eau : $H_2O + H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+$

Ainsi, les couples acido-basiques mis en jeu sont : AH/A^- et H_3O^+/H_2O .

De plus, un inventaire rapide indique que 5 espèces sont présentes en solution il s'agit de : AH , A^- , H_2O , OH^- et H_3O^+ . Les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par les quatre relations citées ci-dessus :

- La loi d'action de masse (constante d'acidité) : $K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$
- Le produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$
- L'équation d'électroneutralité, appliquée à la solution : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$
- La conservation de la matière : $C_a = [A^-] + [AH]$ avec C_a , la concentration initiale en acide.

Le but recherché est d'arriver à exprimer la concentration en ion hydronium, H_3O^+ en fonction de paramètres connus tels que K_a , K_e et C_a .

1- D'après l'expression du produit ionique : $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

2- En remplaçant $[OH^-]$ dans l'expression d'EN, on obtient :

$$[A^-] = [H_3O^+] - (K_e / [H_3O^+])$$

3- En remplaçant $[A^-]$ par son expression dans la relation de CM, on obtient :

$$[AH] = C_a - [[H_3O^+] - (K_e / [H_3O^+])] = C_a - [H_3O^+] + (K_e / [H_3O^+])$$

4- En remplaçant $[A^-]$ et $[AH]$ par leurs expressions dans la loi d'action de masse on aura :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^3 - K_e \cdot [H_3O^+]}{C_a \cdot [H_3O^+] - [H_3O^+]^2 + K_e}$$

d'où : $[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_e + C_a K_a) [H_3O^+] - K_e K_a = 0$

Donc le calcul du pH, revient à résoudre une équation du 3^{ème} degré. Généralement, pour contourner la résolution de cette équation et obtenir beaucoup plus simplement des solutions approchées très satisfaisantes, certain nombre d'approximations sont effectuées, conduisant à des simplifications qui doivent être justifiées en fonction du cas étudié.

a) Acide fort

Pour un acide fort la dissociation dans l'eau est totale : $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

Il en résulte que la concentration en ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau, peut être négligée devant celle venant de la dissociation de l'acide. De même, la concentration en ions OH^- venant de l'eau est négligée devant celle de la base conjuguée.

Ainsi :

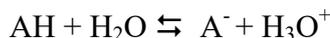
- L'équation d'EN devient : $[H_3O^+] = [A^-]$
- Comme l'acide est entièrement dissocié : $[A^-] \gg \gg [AH]$
- L'équation de CM, devient : $[H_3O^+] = C_a$

D'où :

$$pH = -\log C_a$$

b) acide faible

Pour un acide faible la dissociation dans l'eau est partielle :



Le pH d'une telle solution peut facilement se calculer, si deux approximations sont faites.

1^{ère} approximation : Les ions hydronium produits par la dissociation de l'eau peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide.

2^{ème} approximation : L'acide est suffisamment peu dissocié (suffisamment faible) pour pouvoir négliger $[A^-]$ devant $[AH]$.

Ainsi, si ces deux approximations sont vérifiées :

- L'équation de conservation de la matière devient : $C_a = [AH]$
- L'équation d'électroneutralité devient : $[H_3O^+] = [A^-]$
- La loi d'action de masse, devient : $[H_3O^+]^2 = K_a [AH] = K_a C_a$

D'où :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

Important et à retenir

☞ Négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ revient à négliger l'apport de OH^- (10^{-7} mol.L⁻¹ maximum) dû à l'équilibre de dissociation de l'eau, ce qui revient à dire que $[A^-] \gg [OH^-]$. Donc la 1^{ère} approximation sera valable dans le cas où $[A^-]/[OH^-] > 10$, c'est-à-dire quand $C_{a0} \geq 10^{-6}$ mol.L⁻¹ ($[A^-]$ au minimum égale à 10^{-6} mol.L⁻¹).

☞ Pour la 2^{ème} approximation, elle sera valable que si $[A^-]/[AH] < 0,1$ (maximum 10% de dissociation)

c) Mélange de deux acides

1- Mélange de deux acides forts

Soit un mélange de deux acides forts A_1H et A_2H . En solution aqueuse les acides forts sont totalement dissociés : $A_1H + H_2O \rightarrow A_1^- + H_3O^+$ et $A_2H + H_2O \rightarrow A_2^- + H_3O^+$
Même raisonnement et démarche que celle entreprise pour un acide fort, donc on aura :

- $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$
- $[H_3O^+] = [C_1] + [C_2]$

D'où :
$$pH = -\log (C_1 + C_2)$$

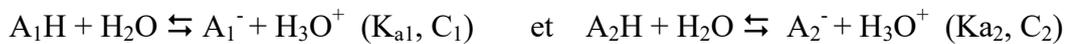
2- Mélange d'un acide fort et d'un acide faible

Soit l'acide fort : $A_1H + H_2O \rightarrow A_1^- + H_3O^+$ et l'acide faible : $A_2H + H_2O \rightleftharpoons A_2^- + H_3O^+$
La présence des ions H_3O^+ provenant de la dissociation totale de l'acide fort A_1H fait rétrograder l'équilibre de dissociation de l'acide faible, ce qui rend encore plus négligeable la quantité de H_3O^+ provenant de l'acide faible ($A_2H \gg A_2$). Ainsi, Le pH du mélange sera imposé par l'acide fort $\Rightarrow [H_3O^+] = C_1$.

D'où :
$$pH = -\log C_1$$

3- Mélange de deux acides faibles

Soit un mélange de deux acides faibles :



- La loi d'action de masse : $K_{a1} = \frac{[A_1^-] \cdot [H_3O^+]}{[A_1H]}$ et $K_{a2} = \frac{[A_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[A_2H]}$
- L'expression de la neutralité électrique donne : $[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1} \cdot [A_1^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \cdot [A_2^-]}{[H_3O^+]}$$

- Les acides faibles sont considérés comme peu dissociés donc : $A_1H \gg [A_1^-]$ et $A_2H \gg [A_2^-]$

de la 1ère approximation : $[H_3O^+] = \frac{K_{a1} \cdot C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \cdot C_2}{[H_3O^+]}$

Ainsi, $[H_3O^+] = [K_{a1} \cdot C_1 + K_{a2} \cdot C_2]^{1/2}$

D'où :
$$pH = -\frac{1}{2} \log (K_{a1} \cdot C_1 + K_{a2} \cdot C_2)$$

6-2-2 pH des solutions basiques

Soit la réaction d'une monobase suivante : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ équivalent à $B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$; coexistant avec la réaction d'autoprotolyse de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+$

Ainsi, les couples acido-basiques mis en jeu sont : BH^+/B et H_2O/OH^- .

Un inventaire de la solution montre la présence des espèces suivantes : B , BH^+ , H_2O , H_3O^+ et OH^- .

Les différentes équations, appliquées à une solution basique sont :

- Les lois d'action de masse (constante de basicité) :

$$K_b = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]} \Leftrightarrow K_a = \frac{[B].[H_3O^+]}{[BH^+]}$$

- L'autoprotolyse de l'eau : $K_e = [OH^-].[H_3O^+]$
- L'électroneutralité : $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$
- La conservation de la matière : $C_b = [B] + [BH^+]$, avec C_b concentration initiale en base.

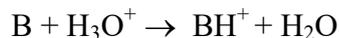
Comme dans le cas des acides, le but recherché est d'exprimer $[H_3O^+]$ en fonction des grandeurs connues, c'est-à-dire K_a (ou K_b), K_e et C_b . dans un premier temps une approche classique est celle d'exprimer $[BH^+]$ et $[B]$ en fonction de $[H_3O^+]$ et de K_e et C_b , puis de les injecter dans l'expression de K_a (ou K_b)

Au final, on obtient une équation du 3^{ème} degré. Les mêmes approximations que celles faites précédemment (cas de l'acide) permettent de simplifier l'obtention d'une solution approchée.

$$[H_3O^+]^3 + (K_a + C_b) [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

a) Base forte

Pour une base forte (B) la dissociation dans l'eau est totale, soit :



Il en résulte que la concentration en ions OH^- provenant de la dissociation de l'eau, peut être négligée devant celle venant de la dissociation de la base. De même, la concentration en ions H_3O^+ venant de l'eau est négligée devant celle de l'acide conjuguée.

Ainsi :

- L'équation d'EN devient : $[OH^-] = [BH^+]$
- Comme la base est entièrement dissociée : $[BH^+] \gg [B]$
- L'équation de CM, devient : $[OH^-] = C_b$

D'où : $pOH = -\log [OH^-] = -\log C_b$

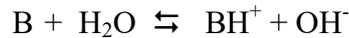
On a la relation : $14 = pH + pOH$

\Rightarrow

$pH = 14 + \log C_b$

b) Base faible

Pour une base faible (B) la dissociation dans l'eau est partielle, soit :



Le calcul du pH est facilement résolu si les deux approximations données ci-dessous sont vérifiées :

1^{ère} approximation : si la solution est suffisamment basique, alors les ions H_3O^+ peuvent être négligés devant les ions OH^- . Par définition, cette hypothèse est vérifiée si le $pH \geq 7$.

2^{ème} approximation : si la base est suffisamment faible, alors la concentration $[BH^+]$ est négligeable devant celle de $[B]$. Cette 2^{ème} approximation est vérifiée si $[B] / [BH^+] \geq 10$. En utilisant la loi d'action de masse : $K_a / [H_3O^+] \leq 10$.

Ainsi :

- L'équation d'électroneutralité : $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$ devient $[OH^-] = [BH^+]$
- L'équation de conservation de la matière : $C_b = [B] + [BH^+]$ devient $C_b = [B]$
- La loi d'action de masse : $K_b = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]}$ devient $K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$

$$D'où : pOH = -\frac{1}{2} (\log K_b + \log C_b) = \frac{1}{2} (pK_b - \log C_b)$$

Par analogie avec la relation : $pH = 14 - pOH$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)}$$

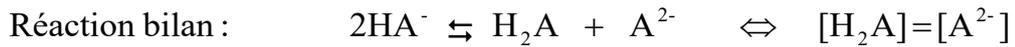
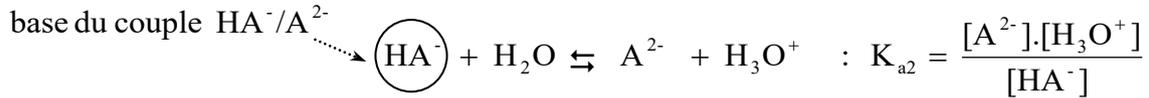
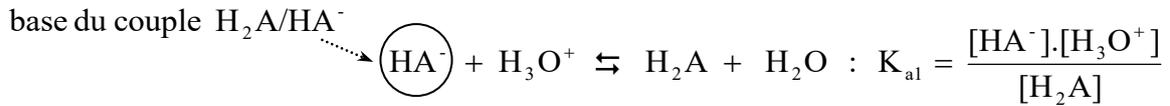
c) Mélange de deux bases

Le raisonnement pour le calcul de pH des mélanges des bases sera identique à celui adopté dans le cas des mélanges des acides :

- 1) **base forte + base faible** : $pH = 14 + \log (C_1 + C_2)$
- 2) **base forte + base faible** : $pH = 14 + \log C_1$
- 3) **base faible + base faible** : $pH = 7 + \frac{1}{2} \log (C_1/K_{a1} + C_2/K_{a2})$

6-2-3 pH d'une solution ampholyte

Soit HA⁻ un ampholyte du fait qu'il est l'acide du couple HA⁻/A²⁻ et la base du couple H₂A/HA⁻. Ainsi, deux réactions faisant intervenir HA⁻ se produisent :



Donc :

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} \Rightarrow K_{a1} \cdot K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

D'où :

concentration $pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$ le pH indépendant et la

Récapitulatif des calculs du pH

Espèce chimique prédominante	Expression du pH
Acide fort	$pH = - \log C_a$
Acide faible	$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a)$
Base forte	$pH = 14 + \log C_b$
Base faible	$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$
Ampholyte	$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$

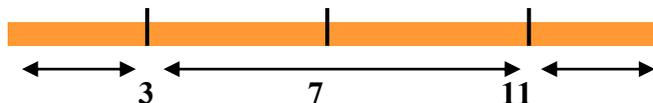
7- Les solutions Tampon

Dans certaines réactions chimiques et biochimiques il est nécessaire de contrôler l'acidité c'est-à-dire le pH du milieu de manière à ce qu'il demeure constant. Pour cela, on a recours aux solutions tampons, appelées aussi amortisseurs. Par définition une solution tampon est un mélange en solution aqueuse d'un acide faible et de sa base conjuguée dans des proportions voisines ou égales.

Les caractéristiques d'une solution tampon sont :

- la diminution ou l'augmentation du volume de la solution ne doit pas modifier le pH.

- l'addition de petites quantités d'acide fort ou de base forte ne doit pas faire changer le pH de façon significative. A cet effet, trois zones dans l'échelle de pH ont été établies :



Zone 0 – 3 : dans cette zone, les acides forts sont des solutions tampons.

Zone 11 – 14 : dans cette zone, les bases fortes sont des solutions tampons.

Zone 3 – 11 : dans cette zone, il ya :

- une solution tampon acide (3 – 7) = composée d'un acide faible et d'un sel de base forte de cet acide
- une solution tampon basique (7 – 11) = composée d'une base faible et d'un sel d'acide fort de cette base
- une solution de deux sels d'un polyacide faible

7-1 pH d'une solution tampon

Le pH d'une solution tampon est déterminé par le pK_a de l'acide présent ainsi que le rapport des concentrations de l'acide et de sa base conjuguée. Le rapport des concentrations est le seul à déterminer le pH.

Soit une solution tampon composée d'un acide HA et de sa base conjuguée A^- :



Ainsi le pH est donné par la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \Leftrightarrow \quad pH = pK_a + \log \frac{[base\ conjuguée]}{[acide]}$$

☞ Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est judicieux de choisir un couple acido-basique de pK_a voisin du pH recherché

Exemple : Soit une solution contenant 0,4 M d'acide formique HCO_2H et 0,1 M de sa base conjuguée HCO_2Na avec $pK_a = 3,75$.

Cette solution tampon présente un $pH = pK_a + \log [HCO_2Na] / [HCO_2H]$
 $= 3,75 + \log 0,1 / 0,4 = 3,14$

Important et à retenir

Dans le cas des tampons basiques, la formule devient :

$$pH = 14 - \left(pK_a + \log \frac{[base\ conjuguée]}{[acide]} \right)$$

7-2 Préparation d'une solution tampon

Il est possible de réaliser une solution tampon à partir des mélanges suivants :

- ☞ acide faible HA + base faible A⁻ (issue du sel NaA)
- ☞ acide faible HA + base forte, exemple OH⁻ (OH⁻ consomme HA → A⁻)
- ☞ base faible A⁻ + acide fort, exemple H₃O⁺ (H₃O⁺ consomme A⁻ → HA)

Exemple : pour préparer une solution tampon de pH = 5,2 il faut :

- Chercher un acide de pK_a = 5,2
- Ajouter un sel de base forte de cet acide de sorte que C_a = C_s

8- Dosage acido-basique

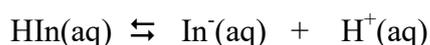
Le dosage ou le titrage correspond par définition à la détermination de la concentration (ou du titre) d'une solution inconnue. Dans le cas de titrage acide-base, cela revient à déterminer la concentration c'est-à-dire la quantité de matière de l'acide (ou de la base) à l'aide d'une solution basique (ou acide) de concentration connue. On détermine ainsi le saut de pH à l'équivalence et ceux-ci via deux techniques soit par le dosage pH métrique soit par le dosage volumétrique avec le virage d'un indicateur coloré.

8-1 Dosage volumétrique

Il faut retenir qu'un indicateur coloré est une substance qui elle-même est un acide ou une base faible, mais qui a la propriété de changer de couleur selon qu'il est sous sa forme acide ou basique. De sorte que quelques gouttes d'indicateur sont introduites dans la solution inconnue, et le saut de pH se caractérise par un changement de couleur. De plus, les indicateurs colorés ont leur propre pH de virage correspondant au pH du couple acide/base que constitue l'indicateur.

Exemple :

Soit un couple acide-base d'un indicateur coloré : HIn(aq)/In⁻(aq)



indicateur	pK _a	Zone de virage – couleur
Bleu de bromothymol (BBT)	7,3	6,7 – 7,6 jaune bleu
Rouge de méthyl	5,2	4,2 – 6,2 rouge jaune
Phénolphthaleine	8,7	8,2 – 10,0 incolore rose

Il existe un certains nombres d'indicateurs colorés. Il faut savoir que la zone de virage n'est pas toujours symétrique par rapport au pK_a à cause des différences dans l'intensité des couleurs et dans la sensibilité de l'œil à ces couleurs.

Exemple :

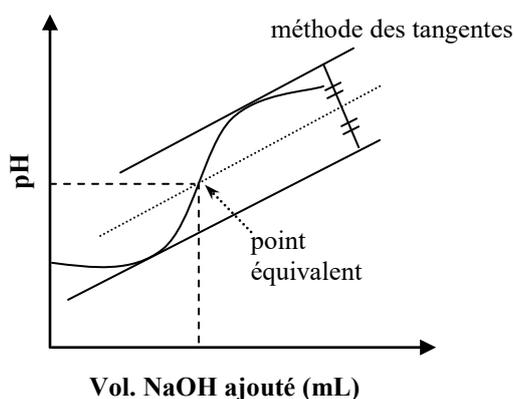
- Si on suppose le dosage d'un acide faible ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) de $\text{pK}_{a1} = 4,8$ par une base faible (NH_3) de $\text{pK}_{a2} = 9,2$. Dans ce cas le point d'équivalence (à voir dans le paragraphe suivant) est situé à $\text{pH} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) / 2 = 7$. Ceci induit que le BBT sera un bon indicateur.
- Si on dose une base faible (ammoniac) par un acide fort, dans ce cas le point équivalent pour $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, est situé à $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log C = 5,6$. Ainsi, le rouge de méthyle est le mieux adapté à un tel dosage.
- Si l'on dose un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH), le point équivalent est à $\text{pH} = 7$, parmi les trois indicateurs cités dans le tableau, le choix portera de préférence sur le BBT.

8-2 Dosage par pH métrie

Pour ce type de dosage le pH est généralement évalué à l'aide d'une électrode de verre, reliée à un appareil de mesure électronique dit pH-mètre, constituée de deux électrodes, l'une standard (de référence) dont le potentiel est constant et connu, l'autre à potentiel variable (fonction du pH). Le fonctionnement est basé sur le rapport entre la concentration en ions H_3O^+ de la solution de référence et la solution étudiée dont on désire mesurer le pH. Il faut retenir que l'électrode est étalonnée avant chaque mesure à l'aide de solutions étalons de pH fixe et connu ($\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 11$)

8-3 Courbe de dosage (de neutralisation)

Expérimentalement, une courbe de dosage ou de titrage représente l'évolution du pH en fonction des quantités d'acides (ou de bases) ajoutées à une solution. Les points d'équivalences correspondent aux sauts de pH. La figure ci-dessous représente une courbe de titrage d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH).



Au cours d'un titrage acide-base, on constate la présence de trois domaines :

Avant l'équivalence $n_{\text{acide}} > n_{\text{base}} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ > \text{OH}^-$	Equivalence $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ = \text{OH}^-$	Après l'équivalence $n_{\text{acide}} < n_{\text{base}} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ < \text{OH}^-$
--	--	--

Donc : au point équivalent :

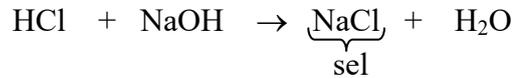
$$C_a V_a = C_b V_b$$

loi de neutralisation (loi volumétrique)

8-4 Calcul du pH lors du dosage

a) Dosage d'un acide fort par une base forte

Considérons le titrage d'un acide fort HCl par une base forte NaOH :



En solution aqueuse le sel NaCl se dissout totalement : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

Avec :

- Cl^- : base conjuguée (très faible) de l'acide fort HCl. De plus, Cl^- est un ion spectateur ou indifférent, il ne peut pas capter de proton pour donner HCl, donc il ne participe à aucun équilibre acido-basique.
- Na^+ : acide conjugué faible de la base forte NaOH ; il est lui aussi spectateur il ne réagit pas avec l'eau pour donner NaOH, il ne participe donc à aucun équilibre acido-basique.

Suite à la dissolution dans l'eau pure d'un sel d'acide fort et de base forte il en résulte qu'il n'y a aucune consommation de H^+ et de OH^- . Cela implique, que le pH de la solution est neutre et correspond à celui de la dissolution de l'eau ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$)

$$pH_{\text{solution}} = pH_{(\text{NaCl})} = pH_{\text{eau}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7 \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{pH d'un milieu neutre})$$

b) Dosage d'un acide fort par une base faible

Soit le titrage d'un acide fort HCl par une base faible NH_3 ($pK_a = 9,2$). Il en résulte un sel NH_4Cl , qui en solution aqueuse est totalement dissout en ions NH_4^+ et Cl^-



Cl^- : base conjuguée très faible de l'acide fort (complètement dissocié), considéré comme ions spectateur

NH_4^+ : acide conjugué faible de la base faible (dissociation partielle), ainsi on traite le système comme pour un acide faible.

- les espèces présentes dans le milieu aqueux : NH_4^+ ; Cl^- ; H_3O^+ et OH^-
- $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- bilan matière : $C_0 = [\text{Cl}^-] = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \dots\dots\dots (1)$
- électroneutralité : $[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] \dots\dots\dots (2)$
- constante d'équilibre : $K_a = [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] ; K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \dots\dots(3)$

1ère approximation : milieu acide, donc on peut postuler que $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

\Rightarrow que la relation (2) se simplifie : $[\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+]$ et en remplaçant dans la relation (1) :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3]$ (bilan matière).

Exercices d'auto-évaluation

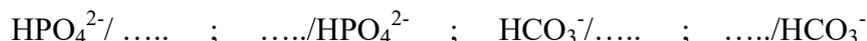
1- Parmi les substances citées ci-dessous, identifiez les acides selon la définition de Bronsted. Pour ceux-ci, écrivez les équations des réactions avec l'eau au sein de la solution aqueuse.



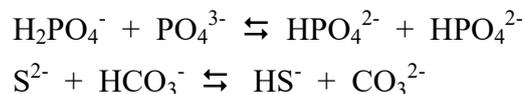
De même, dans la liste suivante, identifiez les bases selon la définition de Bronsted et écrivez les équations des réactions dans le milieu aqueux. $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$; PO_4^{3-} ; HNO_3 ; OH^- ; H_2S

2- Écrire les acides conjugués des bases suivantes: HSO_4^- ; NH_3 ; OH^- ; O^{2-} ; HCOO^- ; CN^-

3- Compléter les couples acide-base suivants. Quel est votre conclusion.



4- Dans les réactions globales suivantes, identifiez les couples acide-base :



5- Calculer les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- dans l'eau pure à 25°C, sachant que $\text{pK}_e = 13,3$.

6- Indiquer si chacune des propositions suivantes est vraie ou fausse. Une solution est neutre si :

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à toute température
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C

7- On considère que le pH du suc gastrique est de 2. Que vaut la concentration en ions H_3O^+ dans l'estomac.

8- Soient les couples HF/F^- ($\text{pK}_a = 3,2$) et HCN/CN^- ($\text{pK}_a = 9,2$).

- a) Quel est l'acide le plus fort ?
- b) Quelle est la base la plus forte ?

9- Pour chaque proposition, indiquer si elle est vraie. Si $\text{pK}_a (\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$ et $\text{pK}_a (\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 10,6$; peut-on en déduire que :

- a) ClO^- est une base forte que $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
- b) HClO est un acide plus fort que $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$

10- Le pH d'une solution aqueuse d'acide formique, de concentration égale à $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, vaut 2,1 et celui d'une solution aqueuse de cyanure d'hydrogène de même concentration vaut 4,9.

- Comparer la force de ces deux acides.
- Comparer et calculer les pourcentages de moles d'acide ionisé dans ces deux solutions.

11- En utilisant la même démarche que celle effectuée pour établir la relation entre α et K_a pour un acide faible, établir la relation entre le coefficient d'ionisation α d'une base faible et la constante d'acidité K_a du couple BH^+/B

12- Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$.
Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ (pK_a ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{COO}^- = 4,8$). Comparer.

13- Quel volume d'eau distillée faut-il ajouter à 40 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 1,7$ pour obtenir une solution de $\text{pH} = 2,4$

14- Toutes les solutions sont à 25°C . Le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$
Une solution d'acide propénoïque de concentration $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 2,7.

- Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques contenues dans cette solution en déduire le pK_e du couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$
- Définir et calculer le coefficient de dissociation de l'acide propénoïque de cette solution

15- Indiquer les propriétés d'une solution tampon.

- Écrire les équations des réactions de l'ammoniac et de l'ion ammonium avec l'eau.
- Calculer la valeur du rapport des concentrations $[\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]$ dans le mélange tampon lorsque le pH est égal à 10.

Données à 25°C : $pK_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$; $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,5 \text{ g.mol}^{-1}$

16- On prépare une solution aqueuse d'hydrazine N_2H_4 de concentration 0,1 M. Quel est le pH de la solution ?

On mélange cette solution à un volume égal d'une solution HCl de concentration $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Quel est le pH du mélange obtenu ? On donne : $pK_a (\text{N}_2\text{H}_5^+ / \text{N}_2\text{H}_4) = 8,23$

17- La vitamine C existe sous une forme tamponnée obtenue en réalisant un mélange acide ascorbique-ascorbate monosodique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8 / \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8\text{Na}$). Un comprimé de masse 500 mg ne contient que ces deux molécules, il est dissout dans 100 mL d'eau pure. La solution obtenue a un $\text{pH} = 4,5$. Quelle est la masse d'ascorbate de sodium contenue dans le comprimé.

18- Quel est le pH de la solution obtenue en mélangeant 100 mL d'acide lactique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) 0,1 M et 100 mL d'ammoniaque (NH_3) 0,3 M. On donne $pK_{a1}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 3,9$ et $pK_{a2}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,3$

19- Calculer le pH du mélange $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ de concentration $C_1 = 0,1 \text{ M}$ et $C_2 = 0,5 \text{ M}$. $pK_a = 4,8$

20- L'adénine que l'on notera AH est un amphotère qui appartient aux deux couples acide-base suivants : $\text{AH}_2^+ / \text{AH}$ $pK_a = 4$; AH / A^- $pK_a = 10$

- Écrire les deux équations de dissolution.
- Soit une solution 10^{-5} M d'adénine, quel est le pH de cette solution et en déduire la concentration de AH_2^+ dans la solution.

Pour de nombreuses substances solides mises en solution dans un volume connu de solvant, tel que l'eau, il existe à température donnée une limite de solubilité au-delà de laquelle la substance ne peut être dissoute. Ainsi, la solution aurait atteint une solubilité maximale et elle est dite solution saturée. Le système résultant est alors composé de deux phases en équilibre :

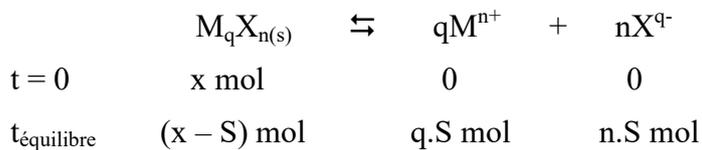
- ☞ une phase aqueuse contenant du soluté dissout (ions solvatés)
- ☞ une phase solide (soluté non dissout formant un précipité)

II- Solubilité et produit de solubilité

1- Définition

- ☞ La solubilité molaire notée « S » d'un solide ionique est définie comme la quantité maximale de ce solide qu'on peut dissoudre par litre de solution. Elle s'exprime en mol.L⁻¹
- ☞ Le produit de solubilité (ou la constante de solubilité) noté « K_s » d'un solide ionique correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide.

Soit, dans le cas général, la réaction de dissolution suivante :



Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre :
$$K_{eq} = \frac{[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n}{[M_qX_n]_{(s)}}$$

La concentration d'un solide étant une constante, essentiellement indépendante de la température et de la pression, on peut écrire :

$$K_{eq} \cdot [M_qX_n]_{(s)} = [M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n = \text{constante}$$

Cette constante est nommée **produit de solubilité**, représentée par le symbole **K_s**

Par ailleurs, les concentrations molaires des ions s'écrivent : $[M^{n+}] = q.S$ et $[X^{q-}] = n.S$

le produit de solubilité s'écrit alors : $K_s = (q.S)^q \cdot (n.S)^n$

le K_s ainsi exprimé permet de calculer la solubilité S. Celle-ci est égale à la molarité de la partie dissoute du corps pur.

On obtient :

$$S^{n+q} = \frac{K_s}{q^q \cdot n^n}$$

Important et à retenir :

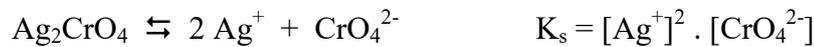
- ☞ K_s est une constante sans dimension pour une température donnée. Si cette dernière varie, alors la valeur de K_s change. Entre autre, K_s ne dépend pas de l'origine des ions présents dans la solution.
- ☞ Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-X}, ce qui justifie l'emploi fréquent du pK_s = - log K_s
- ☞ K_s est une constante d'équilibre pour laquelle, les concentrations sont exprimées en mol.L⁻¹

Exemple :

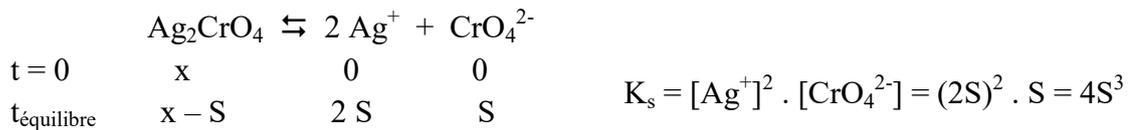
- Sachant que le produit de solubilité de Ag_2CrO_4 est égal à $2,6 \cdot 10^{-12}$ à 25°C , calculer sa solubilité « S » en mol.L^{-1}

Procédures à suivre :

- a) Ecrire la réaction d'équilibre et l'expression de K_s :



- b) Exprimer K_s en fonction de la solubilité du solide :



- c) Calculer la valeur de « S » à partir de K_s

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,6 \cdot 10^{-12}}{4}} = 8,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- La solubilité de AgCl est $1,815 \cdot 10^{-4} \text{ g}/100\text{mL}$ à 25°C . Calculer le produit de solubilité « K_s » de la solution.

Étapes à suivre :

- a) écrire l'équation d'équilibre :



- b) Transformer les unités de la solubilité en mol.L^{-1} , l'unité de concentration utilisée, par convention, dans les expressions des produits de solubilité.

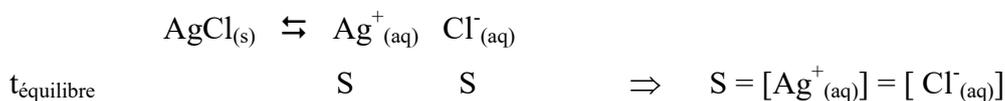
$$S = 1,815 \cdot 10^{-4} \text{ g}/100 \text{ mL} = 1,815 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} \quad ; \quad M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow S = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- c) Ecrire l'expression du K_s de l'équation d'équilibre

$$K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}]$$

- d) trouver les valeurs de $[\text{Ag}^+_{(aq)}]$ et $[\text{Cl}^-_{(aq)}]$, et calculer la valeur de K_s



$$\Rightarrow K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}] = S \cdot S = S^2 = (1,26 \cdot 10^{-5})^2 = 1,59 \cdot 10^{-10}$$

2- Précipitation et non précipitation d'un composé ionique peu soluble

Considérant une solution de concentration C_i en ions métalliques M^{n+} , à laquelle on ajoute, progressivement, l'anion X^{q-} . Dans ce cas on peut distinguer deux situations :

☞ la solution reste limpide ; il n'y a donc pas de précipité \Rightarrow la solution n'est pas saturée

Donc condition de non précipitation est : $[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n < K_s$

☞ la solution est saturée ; il y a formation d'un précipité.

Donc condition de précipitation est : $[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n > K_s$

A noter, que dans ces deux cas le produit $[M^{n+}]^q \cdot [X^{q-}]^n$ est désigné par le terme de **produit ionique** noté « P_i » : produit des concentrations molaires des ions en solution d'un composé peu soluble.

En conclusion :

☞ si $P_i < K_s \Rightarrow$ pas de précipitation

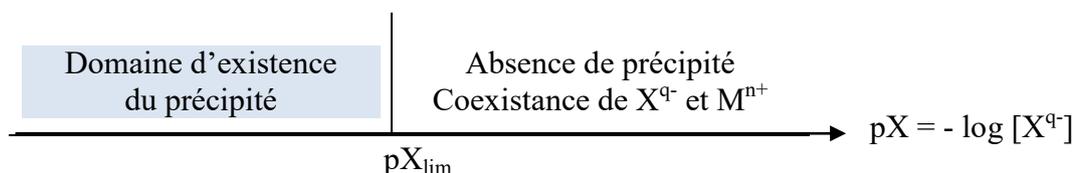
☞ si $P_i > K_s \Rightarrow$ existante de précipitation

☞ si $P_i = K_s \Rightarrow$ limite de précipitation (apparition du précipité)

Dans ce cas limite de précipitation, on considère que $[M^{n+}] \approx C_i$. On aura donc $C_i^q \cdot [X^{q-}]^n \approx K_s$

$$\Rightarrow [X^{q-}]_{\text{lim}}^n = \frac{K_s}{C_i^q} \Rightarrow -n \log [X^{q-}]_{\text{lim}} = -\log K_s - q \log C_i \Leftrightarrow pX_{\text{lim}} = \frac{1}{n} (pK_s + q \log C_i)$$

Le domaine d'existence du précipité s'obtient simplement le long d'un axe croissant en $pX = -\log [X^{q-}]$



Exemple :

On mélange dans un bécher 20 mL d'une solution 0,1 M de nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$) à 20 mL d'une solution 0,1 M d'iodure de potassium (KI). Aura-t-on la formation d'un précipité PbI_2

Pour savoir s'il y a précipitation de PbI_2 il faut :

- Ecrire l'équation globale de la réaction : $Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow 2KNO_3 + PbI_{2(s)}$
- Ecrire l'équation ionique de formation du précipité : $Pb^{2+}_{(aq)} + 2I_{(aq)} \rightarrow PbI_{2(s)}$
l'inverse de cette équation ionique, donne l'équation de la réaction de dissociation de PbI_2 :
 $PbI_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2I_{(aq)}$ avec $K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = 1,4 \cdot 10^{-9}$ à $25^\circ C$
- Calculer les concentrations molaires des ions Pb^{2+} et I^- après mélange

$$[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}] = [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = \frac{\text{moles ajoutées}}{\text{volume du mélange réactionnel}} = \frac{0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{I}_{(\text{aq})}^-] = [\text{KI}] = \frac{\text{moles ajoutées}}{\text{volume du mélange réactionnel}} = \frac{0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

- Calculer le produit ionique P_i et le comparer à la constante de solubilité K_s

$$P_i = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = (0,05)^3 = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

Il en résulte que $P_i > K_s \Rightarrow$ il y a précipitation de PbI_2

3- Facteurs influençant la solubilité

3-1 Effet de l'ion commun

Dans certains cas il arrive de calculer la solubilité d'une solution contenant déjà un des ions qui composent le solide. Cette situation illustre l'effet de l'ion commun qui se caractérise par la diminution de la solubilité.

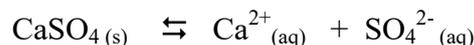
Exemple :

- Soit une solution saturée de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, à l'équilibre on a :



A cette solution on ajoute des ions K^+ sous forme de KCl ou des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sous forme de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. D'après le principe de Le Châtelier, l'équilibre se déplace dans le sens ② \Leftrightarrow le système évolue dans le sens qui tend à faire diminuer la concentration en ions K^+ ou ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), donc vers la formation du précipité $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s})$ en diminuant la solubilité du composé insoluble.

- Soit la solution saturée de sulfate de calcium dans l'eau pure ($\text{p}K_s = 4,6$) :



$$S = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] = [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = (2,5 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

On ajoute à cette solution 0,2 M de Na_2SO_4 , dans ce cas on peut négliger la concentration des ions SO_4^{2-} provenant de la dissolution de $\text{CaSO}_4(\text{s})$ dans l'eau pure et poser : $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] \approx 0,2 \text{ M}$

La nouvelle solubilité du sulfate de calcium devient alors :

$$S = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] = K_s / [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] = 2,5 \cdot 10^{-5} / 0,2 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

On conclut de ce résultat que la molarité des ions $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$ donc la solubilité S du sulfate de calcium, ne peut pas dépasser $1,25 \cdot 10^{-4}$. C'est environ 10^{-3} fois moins que sa solubilité dans l'eau pure. Donc l'équilibre est déplacé dans le sens de formation du précipité.

NB/ même si on ne néglige pas $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, on l'aurait perdue lors de l'arrondi de $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_{\text{total}} = 1,25 \cdot 10^{-4} + 0,2 = 0,200125 \approx 0,2 \text{ M}$

3-2 Effet du pH de la solution

La solubilité de certains produits ioniques peut être influencée par le pH. Ceci arrive si un des ions libérés par le solide, au cours de la dissolution, réagit avec les ions H^+ (ou OH^-).

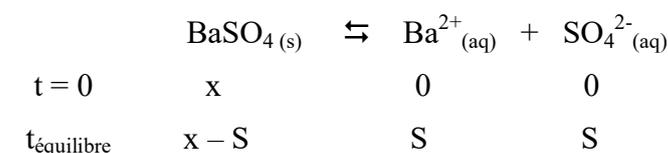
En règle générale, la résolution des problèmes relatifs à l'effet du pH sur la solubilité d'un solide ionique repose sur les étapes suivantes :

- 1/ Ecriture de l'équation chimique de la réaction de solubilisation
- 2/ Identification de l'ion participant à l'équilibre de protonation (ou avec OH^-)
- 3/ Application qualitative du principe de Le Chatelier à la réaction de solubilisation

Exemple :

Comment évolue la solubilité du sulfate de baryum ($BaSO_4$) dans une solution d'acide chlorhydrique HCl. $K_s(BaSO_4) = 10^{-10}$

1/ Ecriture de la réaction de solubilisation :



$$K_s = [Ba^{+}]^2 \cdot [SO_4^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = 10^{-5} M$$

2/ $BaSO_4$ dans HCl : Identification de l'ion participant à l'équilibre de protonation

Les principales espèces chimiques, présentes en solution à l'équilibre, sont Ba^{2+} ; SO_4^{2-} ; H_3O^+ et Cl^- . Les deux derniers ions proviennent de la réaction : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Sans oublier l'auto-protonation de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Ainsi, le milieu se trouve enrichi avec les ions H_3O^+ qui vont réagir avec les ions SO_4^{2-} (base faible). Donc ces ions sont consommés dans un équilibre supplémentaire (de protonation) de manière à former l'acide conjugué HSO_4^-



3/ Application du principe de Le Chatelier à la réaction de solubilisation

La consommation des ions SO_4^{2-} dans un équilibre supplémentaire induit une perturbation de l'équilibre de solubilisation. Cette perturbation est concentrée par le déplacement de l'équilibre dans le sens de la production des ions SO_4^{2-} . On en déduit que le solide ionique, $BaSO_4(s)$, se dissout davantage. En d'autres termes, la solubilité du solide ionique est augmentée dans le milieu HCl.

3-3 Effet de la température

Dans la plupart des cas, la solubilité d'un composé est fonction de la température. Le fait de dissoudre quotidiennement des substances, le sucre par exemple, peut nous inciter à penser que la solubilité augmente toujours avec la température. Or ce n'est pas toujours le cas. La dissolution d'un solide a en effet lieu plus rapidement à une température plus élevée, mais la quantité de solide qui peut être dissout peut soit augmenter, soit diminuer avec l'augmentation de la température.

La solubilité étant fonction du produit de solubilité K_s qui lui dépend de la température selon la loi de Van t'Hoff :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_d}{RT^2}$$

ΔH_d : enthalpie standard de dissolution du composé ionique que l'on considère indépendant de la température.

C'est le signe de l'enthalpie standard de dissolution qui déterminera le sens d'évolution de la solubilité S avec la température T :

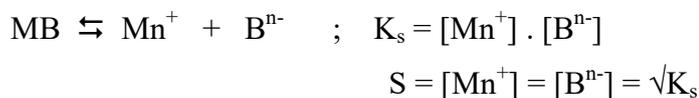
- ☞ si $\Delta H_d < 0$ (dissolution endothermique) $\Rightarrow K_s$ et S augmentent quand T augmente.
- ☞ si $\Delta H_d > 0$ (dissolution exothermique) $\Rightarrow K_s$ et S diminuent quand T augmente

3-4 Effet de la complexation

L'augmentation de la solubilité d'un composé peu soluble est due au déplacement de l'équilibre vers la droite (principe de Le Châtelier). Une des raisons conduisant à ce déplacement est liée à l'existence d'un ion commun dans la solution. La réaction de complexation est, elle aussi capable de produire le même effet.

Considérons un sel MB peu soluble mis en présence d'un ligand noté L . Deux équilibres sont en compétition :

1- la solubilisation du sel MB décrit par la constante de solubilité K_s



2- la formation d'un complexe ML_n , décrit par la constante de complexation noté K_f (ou β_n)

On définit un complexe comme un édifice polyatomique, constitué d'un atome ou d'un cation métallique central (M) entouré de molécules ou ions appelés ligands (L : une base de Lewis neutre ou chargé négativement).



$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

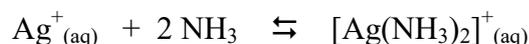
A retenir que plus K_f est grand plus le complexe est stable

Exemple :

Soit une solution saturée de $AgCl$ à l'équilibre :



En présence d'ammoniac NH_3 , les quelques ions $Ag^+_{(aq)}$ existant dans la solution saturée se combinent avec NH_3 et forment ainsi un complexe :



Dont l'expression de la constante de complexation est $K_f = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}$

L'addition de NH_3 conduit au remplacement des molécules d'eau qui hydratent l'ion $Ag^+_{(aq)}$ par des molécules de NH_3 . Ainsi, la réaction (1) est donc fortement déplacée vers la droite, ce qui entraîne une diminution de la concentration en ions Ag^+ ce qui implique une augmentation de la solubilité de $AgCl_{(s)}$

En conclusion la complexation augmente la solubilité d'un composé peu soluble en la présence d'un ligand.

Les réactions de complexation ont de très nombreuses applications et permettent d'expliquer bon nombre de phénomènes biologiques. Par exemple la formation de l'oxyhémoglobine, par fixation d'une molécule d'oxygène avec le fer (II) de l'hémoglobine, sert de véhicule à l'oxygène. De sorte que ce complexe se chargera d'échanger le dioxygène contre le dioxyde de carbone pour ramener ce dernier vers le poumon où le cycle se renouvelle.

Exercices d'auto-évaluation

1- Calculer la solubilité du chlorure d'argent, à 25°C, dans les deux cas suivants :

- a- Dans l'eau pure
- b- Dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Comparer les deux solubilités et conclure. On donne : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$

2- Déterminer le domaine d'existence de l'hydroxyde de magnésium de formule $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$, en fonction du pOH, dans une solution de concentration initiale en ions magnésium $C = [\text{Mg}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $K_s(\text{Mg(OH)}_{2(s)}) = 10^{-11}$

3- Calculer la solubilité du $\text{Pb(OH)}_{2(s)}$ ($K_s = 1,2 \cdot 10^{-15}$) dans :

- a- L'eau pure
- b- Une solution de KOH de $\text{pH} = 9$
- c- Une solution tampon de $\text{pH} = 9$
- d- Une solution acide de $\text{pH} = 9$

4- La solubilité du carbonate d'argent Ag_2CO_3 dans l'eau à 25 °C est de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Calculer le produit de solubilité de ce sel. Quelle est la solubilité de Ag_2CO_3 dans une solution à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonate de sodium Na_2CO_3 ? On considérera que l'acide carbonique est un diacide fort.

5- Lorsque l'on ajoute de la soude à une solution à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrate de plomb $\text{Pb(NO}_3)_2$, l'hydroxyde de plomb Pb(OH)_2 commence à précipiter à partir de $\text{pH} = 7,5$. Calculer le produit de solubilité de Pb(OH)_2 . Quelle est la solubilité de l'hydroxyde de plomb dans l'eau ? Quelle serait la concentration en ions Pb^{2+} dans la solution initiale dont le pH aurait été amené et maintenu à 9 ?

6- On étudie la solubilité du sulfate de plomb PbSO_4 dans une solution d'acide sulfurique. L'acide sulfurique est un diacide dont la première acidité est forte, la constante d'acidité de la seconde $K_a = 10^{-2}$. Le produit de solubilité de PbSO_4 est $K_s = 2 \cdot 10^{-8}$.

- a- Exprimer la solubilité S de PbSO_4 en fonction de la concentration en protons H_3O^+ de la solution acide. On admettra que s est négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- b- Calculer cette solubilité à $\text{pH} = 2$.

En milieu H_2SO_4 4 mol L^{-1} .

- c- Exprimer la concentration en ions Pb^{2+} en équilibre avec le solide PbSO_4 .
- d- Calculer le pH de début de précipitation de Pb(OH)_2 . ($K_s(\text{Pb(OH)}_2) = 10^{-14,4}$)

7- On mélange 100 mL de AgNO_3 (aq) $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ avec 100 mL de NaCl (aq) 2 M .

- a- Prédire s'il y aura formation d'un précipité de $\text{AgCl}_{(s)}$ dans la solution ainsi obtenue
- b- Si oui, calculer le nombre de moles de $\text{AgCl}_{(s)}$ qui précipite
- c- Calculer les concentrations à l'équilibre dans la solution, après la formation du précipité.

Donnée : $K_s(\text{AgNO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-10}$

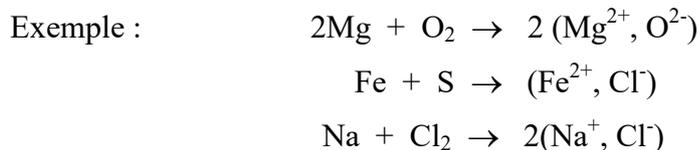
Le terme «oxydation» a été utilisé la première fois par Lavoisier. Il était réservé aux réactions au cours desquelles de l'oxygène se fixait sur des corps purs simples ou composés. On pouvait observer par exemple qu'un morceau de fer nu laissé à l'air, finissait par rouiller. Alors que le terme «réduction» a été employé pour désigner les réactions au cours desquelles de l'oxygène a été enlevé à des corps purs composés.

Ce n'est qu'au vingtième siècle, après la découverte de l'électron par Thompson et de l'introduction du modèle atomique de Bohr que l'on a réexaminé les réactions chimiques en tenant compte des nouveaux modèles. Les similitudes observées ont amené les chimistes au concept actuel de l'oxydo-réduction qui fait appel au transfert d'électrons. Actuellement, ce type de réactions chimiques sont dénommées les réactions d'oxydo-réduction pour signifier que l'oxydation a lieu en même temps que la réduction. Les deux termes sont reliés.

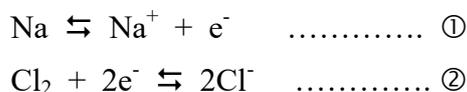
III- Équilibre oxydo-réduction

1- Définition

On constate effectivement des réactions où les transferts d'électrons jouent un rôle essentiel.



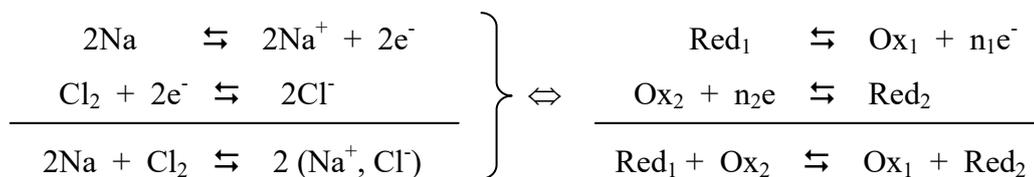
Ces réactions peuvent se décomposer en somme de demi-réactions, tel :



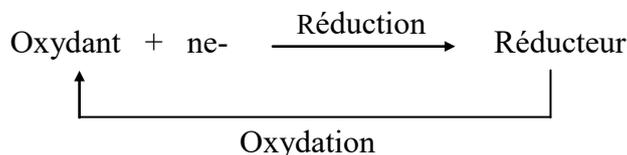
Il ressort de ces demi-réactions, qu'un atome de sodium ne perd son électron que si un atome Cl est là pour le capter. On dit alors que le chlore est plus oxydant (noté Ox) que l'ion sodium et que le sodium est plus réducteur (noté Red) que l'ion chlore.

Ainsi, on conclut qu'un oxydant est toujours conjugué à un réducteur, les deux espèces formant alors un **couple redox**, noté **Ox/Red**. Par convention, on écrit toujours à gauche du trait oblique l'oxydant et à droite le réducteur. Les deux couples mis en jeu ci-dessus sont : Na^+/Na et Cl_2/Cl^-

La réaction englobant à la fois la demi-réaction d'oxydation (perte d'électrons $\textcircled{1}$) et celle de réduction (gain d'électrons $\textcircled{2}$) est donc nommée la réaction **oxydoréduction** et son équation est obtenue en superposant les deux demi-réactions de manière que le nombre d'électrons perdus par le métal soit égal au nombre d'électrons gagnés par le chlore.



On peut donc schématiser une réaction d'oxydoréduction par une combinaison de demi-réactions du type :



Important et à retenir

La représentation d'une réaction d'oxydoréduction, telle explicitée précédemment correspond à un cas limite pour lequel il y a effectivement transfert d'électrons, principalement lors de la formation de composés ioniques. Cependant, dans de nombreuses réactions, le transfert d'électrons n'est pas total : il y a formation de liaison de covalence plus ou moins polarisée entre deux espèces chimiques.

Exemple : $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$

La polarisation des liaisons, donc le transfert électronique partiel, dépend de la différence d'électronégativité des atomes.

Ainsi, il est à retenir que la réaction d'oxydoréduction peut être définie sous les deux aspects du transfert total ou partiel d'électrons et conduit à deux modes de représentation :

- par les demi-réactions (échange électronique (vue précédemment))
- par variation du nombre d'oxydation (défini ci-dessous)

2- Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation « **n.o** » (ou états d'oxydation ou degré d'oxydation) d'un atome est la charge électrique entière, positive, négative ou nulle, que cet atome prend ou tend à prendre, au sein d'une molécule. Il est conventionnellement écrit en chiffres romains. Pour chaque atome, c'est la somme des charges électriques que l'atome acquiert dans chaque liaison ou il intervient, la charge négative étant attribuée à l'atome le plus électronégatif et la charge positive étant attribuée à l'atome le plus électropositif. Les règles pratiques que l'on utilise pour calculer le « **n.o** » des atomes sont :

- le **n.o** d'un atome constitutif d'un corps simple est toujours égal à zéro ($\text{n.o}(\text{Na}) = 0$; $\text{n.o}(\text{H}_2) = 0$)
- le **n.o** d'un ion est égal à sa charge ($\text{n.o}(\text{Fe}^{2+}) = +\text{II}$; $\text{n.o}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = -\text{II}$)
- le **n.o** de l'hydrogène = +I, sauf pour les hydrures (LiH ; NaH ; KH ; ...) = -I
- le **n.o** de l'oxygène = -II, sauf pour les peroxydes (H_2O_2 ; K_2O_2 ; Na_2O_2 ; ...) = -I
- la somme algébrique des **n.o** des atomes constitutifs d'une molécule est égale à la charge globale de cette dernière

Exemple : $\text{n.o}(\text{Cl})$ dans HClO_4 $1 + x + 4 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow x = +7$

$\text{n.o}(\text{Mn})$ dans MnO_4^- $x + 4 \cdot (-2) = -1 \Rightarrow x = +7$

$\text{n.o}(\text{Cr})$ dans CrO_7^{2-} $2x + 7 \cdot (-2) = -2 \Rightarrow x = +6$

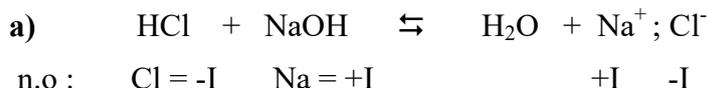
Important et à retenir

Les nombres d'oxydation permettent de repérer les réactions redox qui s'accompagnent nécessairement de la variation du nombre d'oxydation de deux éléments, de sorte que :

- un oxydant est un élément dont le **n.o** peut diminuer
- un réducteur est un élément dont le **n.o** peut augmenter
- l'oxydation d'un élément s'accompagne de l'augmentation de son **n.o**
- la réduction d'un élément s'accompagne de la diminution de son **n.o**

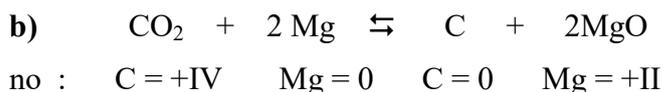
2-1 Identification d'une réaction chimique

Soit les deux réactions suivantes :



On constate que le n.o (Cl) = -I et reste -I et celui de (Na) = +I et reste +I

Donc pas de variation du n.o, par conséquent la réaction chimique n'est pas une réaction redox mais plutôt une réaction acido-basique



Dans cet exemple on a une variation du n.o : - n.o (C) passe de +IV à 0 (il diminue)

- n.o (Mg) passe de 0 à +II (il augmente)

Donc cette réaction chimique est une réaction redox.

2-2 Equilibrage d'une réaction redox

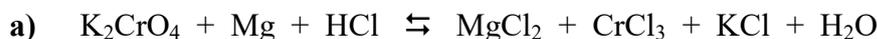
Le nombre d'oxydation se révèle très important pour l'identification sans erreur de la forme oxydée et de la forme réduite d'un couple redox.

Les règles à respecter pour équilibrer une réaction redox sont :

- Identifier les formes Ox et Red en utilisant le n.o
- Ecrire les demi-réactions redox (réactions d'échange d'électrons) et indiquer les couples Ox/Red
- Egaler le nombre d'électrons échangés (équilibrer les demi-réactions)
- Ecrire l'équation bilan équilibrée (additionner les demi-réactions)
- Respecter le bilan de charge (E.N) : utiliser H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique
- Respecter le bilan de matière (C.M) : conservation de H et O par addition de H_2O

Exemple :

Soit les réactions suivantes :



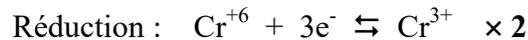
1/ Identification des couples et les éléments dont le n.o change lors de la réaction



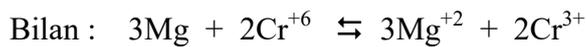
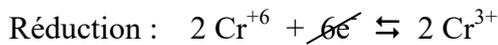
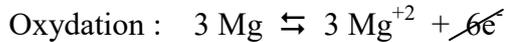
2/ Ecrire les demi-réactions redox et les couples redox

- n.o de Mg diminue \Rightarrow Mg subit une réaction d'oxydation : $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^-$
- n.o de Cr augmente \Rightarrow Cr subit une réaction de réduction : $\text{Cr}^{+6} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$
- les couples Ox/red : Mg^{+2}/Mg et $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{3+}$

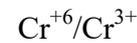
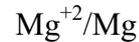
3/ éгалer le nombre l'électron



4/ Ecrire la réaction bilan



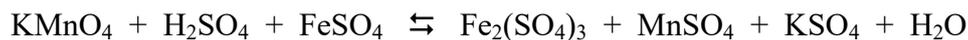
couples redox



5/ Porter les *coefficients stœchiométriques* de l'équation bilan pour le magnésium et le chrome dans l'équation principale et équilibrer le reste des éléments

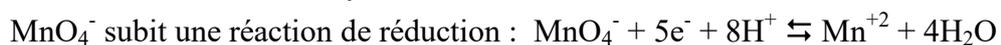
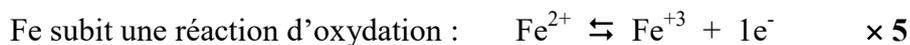


✓ Identification des couples et les éléments dont le n.o change lors de la réaction

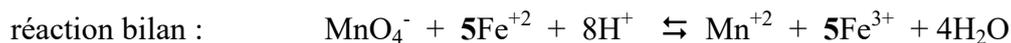
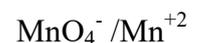
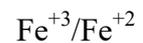


n.o : Mn = +VII Fe = +II Fe = +III Mg = +II

✓ Ecrire les demi-réactions redox, les couples redox, éгалer le nombre d'électrons et noter la réaction bilan



Couples redox



✓ Porter les *coefficients stœchiométriques* (prendre un multiple si nécessaire) de l'équation bilan pour l'ion permanganate et le fer dans l'équation principale pour équilibrer le reste des éléments

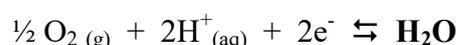


3- Cas particuliers de réactions redox : ampholyte et dismutation

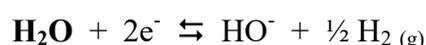
☞ **Ampholyte** est un caractère au cours duquel une substance se comporte parfois comme un réducteur et parfois comme un oxydant.:

Exemple : l'eau est un ampholyte d'oxydoréduction

✓ elle joue le rôle de réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

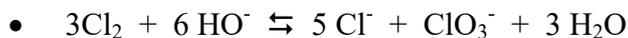


✓ elle joue le rôle d'oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$:



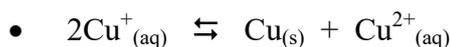
↪ **La dismutation** est un cas particulier dans certaines réactions d'oxydoréduction durant laquelle une même espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. C'est le cas lorsqu'un élément initialement présent à un seul degré d'oxydation se trouve, après réaction, sous plus de deux degrés d'oxydation différents.

Exemple :

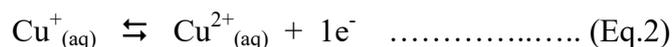


n.o de Cl : 0 -I +V

La réaction montre qu'un atome de chlore (n.o = 0) est réduit en ion chlorure (n.o = -I) et qu'un autre atome de chlore est oxydé en ion chlorate (n.o = +V)



Dans cette réaction de dismutation, l'espèce Cu^+ qui se dismute est un ampholyte qui réagit sur lui-même, en tant qu'oxydant (Eq.1) et en tant que réducteur (Eq.2), pour donner un autre oxydant (n.o = +II) et un autre réducteur (n.o = 0). En conséquence le Cu^+ ne peut subsister en solution aqueuse (brève présence) et c'est en fait le couple Cu^{2+}/Cu qui détermine les réactions redox du cuivre dans l'eau.



4- Comparaison entre les réactions d'oxydo-réductions et les réactions acido-basiques

Les réactions d'oxydo-réductions présentent des analogies avec les réactions acido-basiques. Les deux réactions impliquent chacune le transfert (du donneur vers l'accepteur) d'une ou de plusieurs particules chargées, celles-ci étant des électrons dans le cas des oxydo-réductions et des protons dans celui des réactions acido-basiques (si on considère la définition de Bronsted). Lorsqu'un acide libère un proton, il devient une base conjuguée capable d'en accepter un. Par analogie, lorsqu'un réducteur donne un ou des électrons, il devient un oxydant conjugué. Il faut retenir, que les réactions d'oxydo-réductions peuvent impliquer le transfert simultané de plusieurs électrons, contrairement aux réactions acido-basiques où l'acide ne cède ses protons qu'un par un.

5- Notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox

5-1 Définition du potentiel redox

Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en volt (V) et notée E. Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réductions pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard (ou normal) E° est mesuré par rapport à une Electrode Normale à Hydrogène (ENH), c'est-à-dire au couple eau/hydrogène (H^+/H_2), de potentiel nul.

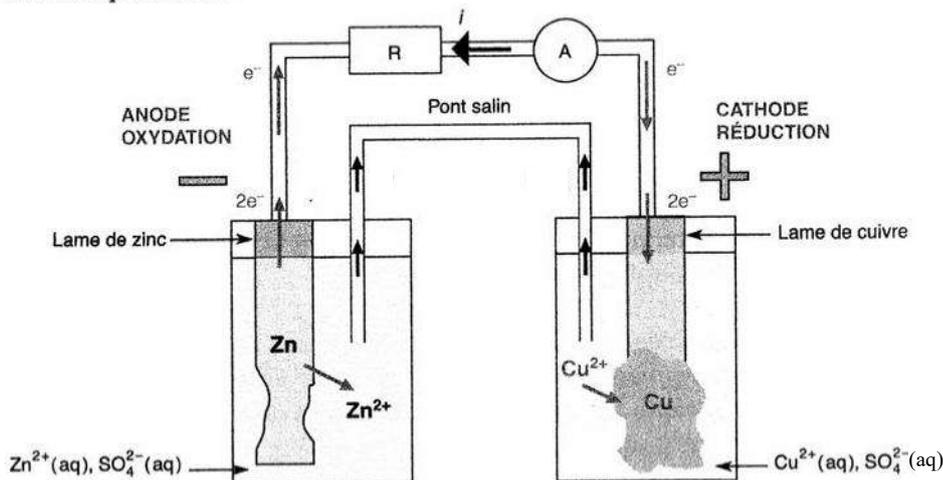
5-2 Mesure du potentiel redox

La mesure d'un potentiel redox se fait expérimentalement à l'aide de deux demi-piles. Concrètement, ces dernières sont constituées chacune d'un soluté et d'une électrode, les solutés sont reliés entre eux par un pont salin qui leur permet d'échanger des ions, et les électrodes sont reliés entre elles par un circuit électrique sur lequel est placé un voltmètre. Les deux demi-piles, une fois reliées, forment une pile électrique fournissant un courant continu, alimenté par les

réactions chimiques qui ont lieu spontanément aux électrodes dès lors qu'est formée la pile. Le sens du courant indique le couple de plus fort potentiel et la mesure de la force électromotrice (exprimée en volt) correspond au potentiel d'oxydo-réduction.

Exemple de la pile Daniell : Cette pile est nommée pile à densité de Daniell, elle fut l'une des premières cellules galvaniques qui ait trouvé une vaste utilisation pratique. Comme le montre le schéma ci-dessous, un pont salin relie une solution de sulfate de cuivre (CuSO₄) dans laquelle plonge une plaque de cuivre à une solution de sulfate de zinc (ZnSO₄) dans laquelle plonge une plaque de zinc.

Schéma de la pile Daniell



En reliant les deux plaques par un fil électrique, on remarque le passage d'un courant électrique de la lame de cuivre vers la lame de zinc. D'autre part, on constate que la plaque de zinc se désagrège et la lame de cuivre se couvre d'un dépôt de rouge caractéristique du cuivre métallique. Ce phénomène s'explique par le fait que des électrons sont libérés au niveau de la lame de zinc et arrivent par la suite à la lame de cuivre où ils sont consommés à l'interface métal-solution par des ions de cuivre (Cu²⁺).

Ainsi :

- la lame de zinc est le siège d'une **oxydation** : $Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \Rightarrow$ c'est l'**anode**
- la lame de cuivre est le siège d'une **réduction** : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)} \Rightarrow$ c'est la **cathode**

la réaction globale est : $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

Le passage du courant électrique dans les solutions est assuré par le mouvement des ions. En particulier, les cations du pont salin vont vers la cathode et les anions vers l'anode ce qui assure la neutralité de chaque demi-pile

Le potentiel de la pile (cellule) correspond à la différence de potentiel entre les deux compartiments, celui de droite (la cathode) moins celui de gauche (l'anode). A noter, que le potentiel est toujours positif et que l'ENH est égal à zéro.

$$E_{pile} = E_{cathode} - E_{anode}$$

Quant au potentiel pour chaque compartiment [$\alpha Ox + ne^- \rightleftharpoons \beta Red$], il est donné par l'équation de Nernst :

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta}$$

Avec les produits et réactifs sont ceux de la demi-réaction (à l'équilibre) du compartiment, dans l'ordre ou l'oxydant est pris comme réactif, α et β sont les coefficients stœchiométriques.

n : nombre de moles d'électrons

E_0 : force électromotrice standard (1 mol.L⁻¹ ; 1 atm)

R : constante des gaz parfaits = 8,31 J.K.mol⁻¹

F : constante de Faraday = 96500 C

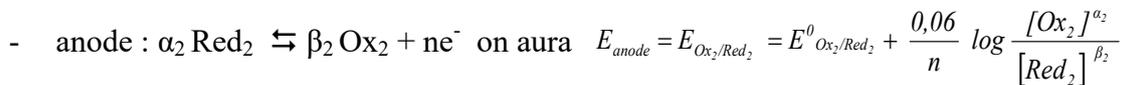
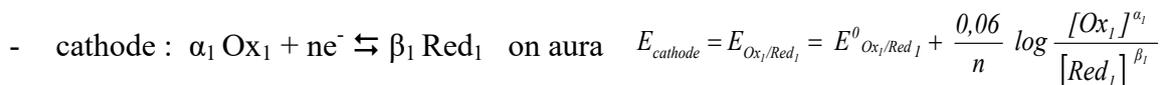
T : activité des différentes espèces participant à la demi-réaction

Cette équation est plus souvent utilisée à 25°C, et à cette température on obtient $RT/F \ln \approx 0,059 \log \approx 0,06 \log$

L'équation de Nernst s'écrit alors :

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta}$$

Ainsi, dans le cas général pour une :



le potentiel (ou la fem) de la pile est :

$$E_{pile} = E_{cathode} - E_{anode} = \left[E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^{\alpha_1}}{[Red_1]^{\beta_1}} \right] - \left[E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_2]^{\alpha_2}}{[Red_2]^{\beta_2}} \right]$$

$$E_{pile} = E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^{\alpha_1} \cdot [Red_2]^{\beta_2}}{[Red_1]^{\beta_1} \cdot [Ox_2]^{\alpha_2}}$$

Important et à retenir

☞ Le potentiel standard E^0 est donné lorsque toutes les espèces sont à l'état standard, c'est-à-dire : pression = 1 atm, température = 25°C et pH = 0 ($[H^+] = 1$; de même si la réaction est équilibrée avec OH^- , on obtient une valeur de E^0 à pH = 14)

☞ Par ailleurs, en pratique, le pH d'une solution est souvent différent de ces valeurs limites de 0 et 14. Si par exemple, on effectue la réaction en milieu neutre à pH = 7, la concentration en ions H^+ (ou de OH^-) diffère d'un facteur 10^7 par rapport aux valeurs précédentes. Ainsi, le potentiel d'équilibre de la solution aura une valeur très différente du potentiel standard du couple. Ceci conduit à sortir les concentrations de H^+ (ou OH^-) du quotient réaction dans l'équation de Nernst et à les inclure dans la valeur du potentiel standard désigné dans ce cas comme le **potentiel standard apparent**.

Exemple : soit la réaction $H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e^-$ couple H_2O_2/O_2

la formule de Nernst exprimant le potentiel est :

$$E_{H_2O_2/O_2} = E^0_{H_2O_2/O_2} - \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} = \underbrace{E^0_{H_2O_2/O_2} - 0,06 \text{ pH}}_{E^{\circ'}_{H_2O_2/O_2}} - 0,03 \log [H_2O_2]$$

6- Prédiction du sens d'évolution spontanée d'un système redox

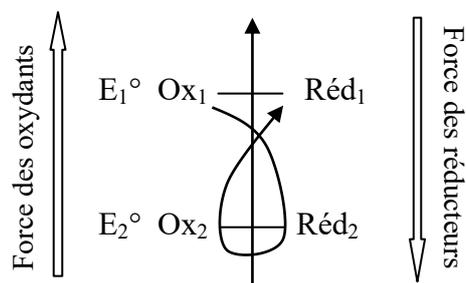
Afin de prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydo-réduction, il est nécessaire de comparer les potentiels associés aux deux couples redox. Ils sont classés par ordre croissant, plus le potentiel est élevé plus la forme oxydée a tendance à accepter les électrons. L'écart des potentiels standards atteint 0,27 V au minimum. En pratique on utilise la règle du gamma.

Considérons les deux couples $Ox_1/ Ré_1$ et $Ox_2/ Ré_2$, de potentiel standard respectif E_1° et E_2° de la réaction globale :



- si $E_1^\circ > E_2^\circ$ la réaction est favorisée dans le sens $\textcircled{1} \Rightarrow Ox_1$ est meilleur oxydant que Ox_2 puisqu'il réussit à lui prendre des électrons dans la compétition des deux couples redox.

Par ailleurs, en utilisant la règle du dit gamma, il est possible de prévoir le sens de la réaction redox. En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (ici Ox_1) réagira avec le réducteur le plus fort (ici $Ré_2$) placé en dessous, pour donner $Ré_1$ et Ox_2



- si $E_1^\circ = E_2^\circ \Rightarrow$ le système est à l'équilibre et il n'y a pas d'évolution du système.

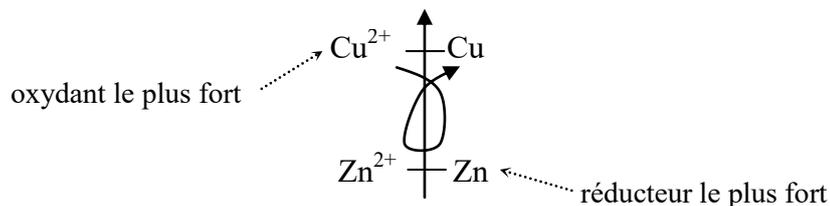
Exemple :

- soit les demi-réactions :



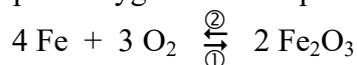
La classification des couples redox par leur potentiel standard via la règle gamma permet de prévoir quelle réaction est possible. Elle peut se produire uniquement entre l'oxydant le plus fort d'un couple avec le réducteur le plus fort de l'autre couple.

Donc :



Ainsi, seule une réaction entre Cu^{2+} et Zn est possible : $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$

- oxydation du fer par l'oxygène de l'air pour former de l'hématite (Fe_2O_3) :



La réaction bilan d'oxydo-réduction découle des demi-réactions :

- d'oxydation : $4 Fe \rightleftharpoons 4 Fe^{3+} + 12 e^-$ $E^\circ (Fe^{2+}/ Fe) = - 0,44 \text{ V}$
- de réduction : $O_2 + 4 e^- + 4 H^+ \rightleftharpoons 2 H_2O$ $E^\circ (O_2/ H_2O) = + 1,22 \text{ V}$

$E^\circ (O_2/ H_2O) > E^\circ (Fe^{2+}/ Fe) \Leftrightarrow$ la réaction s'effectue dans le sens $\textcircled{1}$.

Toutefois, il faut noter qu'une réaction possible peut ne pas avoir lieu, ou seulement très lentement, pour des raisons cinétiques. Exemple de l'oxydation du fer par l'air (formation de la rouille).

7- Domaine de prédominance et d'existence d'un composé redox

7-1 Domaine de prédominance

Un diagramme de prédominance indique la forme prédominante d'un composé redox à un potentiel donné. Sa construction repose sur l'utilisation de l'équation de Nernst

Exemple :

Soit le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; à 25°C l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

- ✓ Si $E > E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ prédomine
- ✓ Si $E < E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ prédomine

7-2 Domaine d'existence (cas où une espèce est solide)

On définit un domaine d'existence, dans le cas où une des espèces du couple redox est solide.

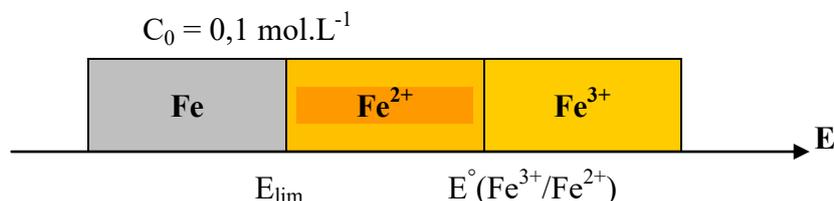
Exemple :

Considérons le couple Fe^{2+}/Fe avec une concentration totale en fer fixée à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (choix arbitraire). À 25°C l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C_0}$$

Si $[\text{Fe}^{2+}] < C_0 \Rightarrow$ on rentre dans le domaine d'existence du fer ; c'est-à-dire pour $E < E_{\text{lim}} = E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} + 0,03 \log C_0$

Des deux exemples donnés ci-dessus (7-1 et 7-2), on peut établir un diagramme faisant apparaître un domaine de prédominance et d'existence du fer.



8- Influence de quelques facteurs sur le potentiel redox

8-1 Influence du pH

Certains oxydants et leurs réducteurs associés peuvent échanger des protons en même temps qu'ils échangent des électrons. Dans ce cas, le pH de la solution intervient dans l'expression du potentiel redox d'électrode.

Soit l'équation générale : $\text{Ox}_1 + x \text{H}_3\text{O}^+ + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_1 + y \text{H}_2\text{O}$

L'équation de Nernst s'écrit alors :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{H}^+]^x}{[\text{Red}_1]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log [\text{H}^+]^x + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \times \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E^{0'} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

le terme $E^{0'} = E^0 + 0,06 \times x/n \cdot \text{pH}$ est appelé **potentiel standard apparent** ; il traduit la variation de E avec le pH lorsque les formes oxydées et réduites du couple sont dans leur état standard.

Ainsi, le pH influence le potentiel d'équilibre d'un couple redox et permet de définir des diagrammes de prédominance. De sorte que si :

- $E^0 = E^{0'} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = 1$; le couple est inerte vis-à-vis du pH
- $E^0 = E^{0'} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} > 1$; l'oxydant est prédominant
- $E^0 = E^{0'} \Rightarrow \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} < 1$; le réducteur est prédominant

Donc, si le pH augmente $\Rightarrow E^{0'}$ diminue, le pouvoir de l'oxydant diminue et le pouvoir du réducteur augmente.

8-2 Influence de la concentration

La modification des concentrations des espèces oxydantes et réductrices peut intervenir de différentes façons. De sorte que la présence dans la solution d'espèces susceptibles d'interagir avec l'oxydant ou le réducteur, voir même avec l'un ou l'autre peut conduire à la formation des complexes ou à des précipités.

a) Influence de la complexation

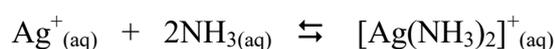
Une première façon de modifier la concentration d'une espèce, qu'elle soit oxydante ou réductrice, consiste à introduire une espèce complexante dans le milieu. Exemple, l'action du ligand ammoniac NH_3 sur des ions tels que Cu^{2+} (formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) ou Ag^+ (complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$).

Considérant la demi-réaction redox : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$ avec $E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,8 \text{ V}$

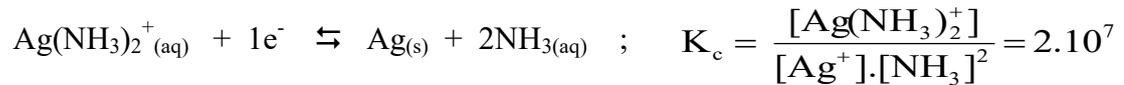
Le potentiel redox s'écrit :

$$E = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]_{(\text{s})}} \quad ; \quad [\text{Ag}]_{(\text{s})} = 1$$

L'addition de NH_3 (ligand) entraîne une consommation des ions Ag^+ , oxydant du couple, par la réaction de complexation quantitative d'équation :



Ainsi, la concentration en Ag^+ diminue en même temps que le potentiel $E \Leftrightarrow$ le pouvoir oxydant de Ag^+ diminue. Dans ces conditions, on peut travailler avec le couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$ de la demi-réaction :



Dans ce cas, la relation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{K_c \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

$$E = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - 0,06 \log K_c + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

on pose $E^{\circ'}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \equiv E^{\circ}(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06 \log K_c$ qui correspond au **potentiel de référence apparent** du couple Ag^+/Ag en présence du ligand NH_3 et il correspond au couple $(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag})$

Donc :

$$E^{\circ}(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}) = 0,8 - 0,06 \log 2.10^7 = 0,36 \text{ V}$$

Il en résulte que le potentiel de référence E° (0,8 V à 0,36 V) diminue lorsque les ions Ag^+ sont complexés par le ligand NH_3

Important et à retenir

☞ La complexation de l'espèce oxydante d'un couple entraîne une diminution de son potentiel de référence.

☞ Le potentiel de référence apparent de l'espèce oxydante ($E^{\circ'}(\text{Ox}/\text{Red}) \equiv E^{\circ}(\text{Ox}(\text{L})_m/\text{Red}) = E^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) - 0,06/n \log K_{C(\text{Ox})}$) est d'autant plus faible que le complexe formé est plus stable.

☞ Le même raisonnement est adopté dans le cas où l'espèce réductrice (Red) puisse donner un complexe avec le ligand (L). le potentiel de référence apparent du couple formé sera noté : $E^{\circ'}(\text{Ox}/\text{Red}) \equiv E^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}(\text{L})_m) = E^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) - 0,06/n \log K_{C(\text{Red})}$

☞ La complexation de l'espèce réductrice d'un couple entraîne une augmentation de son potentiel de référence.

☞ Le potentiel de référence apparent de l'espèce réductrice est d'autant plus élevée que le complexe formé est plus stable.

Conclusion

Une diminution de E° correspond à un abaissement de la frontière qui sépare les zones de prédominance de Ox et Red ; de sorte que la zone de prédominance de Ox devient plus importante. Inversement, une augmentation de E° correspond à une augmentation de Red.

b) Influence de la précipitation

La précipitation de l'une des espèces du couple redox, voir des deux, est aussi un moyen de modifier les concentrations de ces espèces donc de modifier l'équilibre d'oxydoréduction auquel elles participent. L'exemple classique, qui figure dans tous les ouvrages, concerne la précipitation du chlorure d'argent.

Les réactions qui rentrent en jeu sont :

- la demi-réaction : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$ $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,8 \text{ V}$
- la demi-réaction : $\text{AgCl}_{(\text{s})} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
- la solubilité : $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{pKs} = -\log \text{Ks} = 9,75$

on considère les couples redox Ag^+/Ag et AgCl/Ag des deux demi-réactions

9- Les titrages Rédox

Couramment utilisés dans les laboratoires d'analyses, tout comme les titrages acido-basiques, les titrages redox consistent à déterminer la concentration dans une solution d'une espèce ayant des propriétés oxydoréductrices. Par ailleurs, la réaction de titrage doit être quantitative (différence de potentiel entre les deux couples suffisante), unique (pas d'autres espèces susceptibles de réagir avec la solution titrante ou l'espèce formée), totale et rapide

En pratique, on introduit progressivement des quantités croissantes d'une solution B dans un volume connu d'une solution A jusqu'à ce que toutes les molécules de A aient été consommées. On dit alors que l'on a atteint *l'équivalence*. Le point de l'équivalence est défini comme un état du titrage pour lequel les *espèces A et B (réactifs titré et titrant respectivement) ont été introduites en proportions stoechiométriques par rapport à la réaction de dosage*.

Exemple : Titrage d'une solution de fer (II) par une solution de permanganate de potassium « Manganimétrie »

Le dosage s'effectue à l'aide d'instruments de verrerie adaptés : soit la solution d'ions Fe^{2+} placée dans un erlenmeyer et la solution titrante contenant les ions permanganate MnO_4^- introduite dans une burette.

La réaction globale de dosage s'écrit : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Fe}^{3+}$

Cette réaction met en évidence la présence des ions H^+ en tant que réactifs, il faudra donc travailler en milieu acide. A noter, que l'acide chlorhydrique (HCl) doit être évité car les ions chlorure ont des propriétés redox et pourraient intervenir dans le dosage (MnO_4^- peut oxyder les ions Cl^- avec libération de Cl_2). De même, pour l'acide nitrique (HNO_3) qui contient les ions NO_2^- qui réduit le MnO_4^- . Généralement, les deux acides les plus utilisés dans tous les dosages sont H_3PO_4 et H_2SO_4 .

La réaction présente bien un caractère spontané et total :

- le potentiel de l'oxydant MnO_4^- est bien supérieur [$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$] à celui du réducteur Fe^{2+} [$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$]
- l'écart entre les potentiels est supérieur à $0,3\text{V} \Rightarrow$ la réaction est bien totale.

↳ la question posée est de savoir comment repérer l'équivalence ?

Pour ce faire on va essayer de repérer l'équivalence par un changement de couleur dans le bécher. Il faut savoir que les ions permanganate sont de couleur violette et que tous les autres ions sont incolores.

- Contenu du bécher avant l'équivalence : les ions permanganate sont en défaut par rapport au réducteur, chaque goutte ajoutée se décolore au contact du réducteur. Ils sont donc complètement consommés. Ainsi, dans le bécher, il y a présence des ions : Mn^{2+} , Fe^{2+} (non complètement consommés car ils étaient en excès) et Fe^{3+} . Donc la solution contenue dans le bécher est incolore
- Contenu du bécher à l'équivalence : les ions permanganate sont introduits dans les proportions stœchiométriques par rapport aux ions Fe^{2+} . Ces deux ions sont complètement consommés par la réaction de dosage totale. Ainsi, dans le bécher il reste les ions : Mn^{2+} et Fe^{3+} . Expérimentalement, il faut donc repérer la première goutte qui tend à colorer de façon durable la solution dans le bécher. Il ne reste plus qu'à lire le volume à l'équivalence sur la burette graduée.
- Contenu du bécher après l'équivalence : les ions permanganate sont cette fois-ci en excès par rapport au réducteur dosé. Ainsi, dans le bécher, il ne reste plus d'ions Fe^{2+} sauf les ions permanganate qui s'accumulent dans le milieu. La solution contenue dans le bécher est donc colorée en violette

Conclusion : l'équivalence peut être repérée lors du changement de couleur dans le bécher qui passe d'incolore à violette.

Pour rappel la détermination de la concentration d'une des deux solutions s'effectue via la relation de neutralisation : $C_1.V_1 = C_2.V_2$

Exercices d'auto-évaluation

1- Une réaction d'oxydo-réduction est un échange

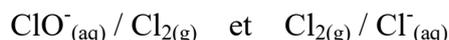
- L'oxydantdes ; le réducteur des électrons
- Une oxydation est une d'électrons ; une réduction est un d'électrons

2- Ecrire la demi-réaction électrique relative au couple Zn^{2+}/Zn . Quel est l'oxydant et le réducteur

3- L'acide nitrique HNO_3 est utilisé au cours d'une réaction redox. Celui-ci se transforme en gaz, le monoxyde d'azote. Parmi les quatre demi-réactions suivantes laquelle est correcte ? Équilibrer cette dernière demi-réaction

- $NO_3^- + 3e^- + \dots \rightleftharpoons NO + \dots$ demi-réaction d'oxydation
- $NO_3^- + 3e^- + \dots \rightleftharpoons NO + \dots$ demi-réaction de réduction
- $NO_3^- + \dots \rightleftharpoons NO + 3e^- + \dots$ demi-réaction de réduction
- $NO_3^- + \dots \rightleftharpoons NO + 3e^- + \dots$ demi-réaction d'oxydation

4- L'eau de Javel, désinfectant d'usage courant, est fabriquée par action du dichlore gazeux sur une solution d'hydroxyde de sodium. Cette réaction d'oxydoréduction met en jeu les deux couples donnés ci-dessous :



a- Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

b- A partir de ces deux demi-équations d'oxydoréduction, donner une équation chimique ayant pour seuls réactifs $Cl_{2(g)}$ et H_2O .

5- Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 appelé communément (eau oxygénée) est un antiseptique qui intervient dans les deux couples rédox suivants, caractérisés par les potentiels standards respectifs : $E_1^\circ (H_2O_2/H_2O) = 1,77$ volts et $E_2^\circ (O_2/H_2O_2) = 0,68$ volts

Quelle est la réaction d'oxydo-réduction possible entre ces deux couples ? Justifier

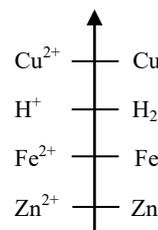
- a) $O_2 + 2H_3O^+ \rightleftharpoons 2H_2O + 2H^+$
- b) $2H_2O + H_2 \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- c) $2H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O$
- d) $H_2O_2 + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ + \frac{1}{2} O_2$
- e) $O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2O_2$

6- On chauffe légèrement un tube à essai contenant des copeaux de plomb et de l'acide chlorhydrique 1 M. Un dégagement gazeux de dihydrogène se produit et les deux couples intervenant sont H^+/H_2 et Pb^{2+}/Pb . Ecrire les demi-réactions de l'oxydo-réduction. En déduire la réaction globale.

7- Exprimer le potentiel redox du système riboflavine-leucorivoflavine (RB/RBH₂) en fonction du pH de la solution à 25°C.

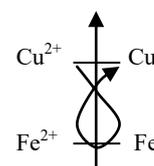
8- D'après le schéma suivant :

- a) L'ion H^+ est-il l'oxydant ou le réducteur du couple H^+/H_2
- b) Avec quelle(s) espèce(s) chimique(s) peut-il réagir ?
- c) Quelles règles faut-il appliquer ?
- d) En déduire la liste des métaux attaqués par l'acide



9- Dans le schéma suivant :

- a) Désigner l'oxydant et le réducteur
- b) Désigner les espèces chimiques qui peuvent être oxydées et réduites.
- c) Ecrire les demi-réactions, puis l'équation bilan de l'oxydo-réduction



10- Le dichlore Cl_2 (g) peut se préparer au laboratoire, sous la hotte en ajoutant avec précaution, une solution d'acide chlorhydrique $\text{HCl}_{(aq)}$ à une solution de permanganate de potassium $\text{KMnO}_{4(aq)}$

a) Etablir l'équation de cette réaction d'oxydo-réduction en précisant les espèces oxydées et réduites

b) Pourrait-on remplacer la solution d'acide chlorhydrique par une solution de chlorure de sodium ? Expliquer

11- On se propose de doser les ions Cu^{2+} présents dans une solution aqueuse en les faisant réagir avec les ions iodure I^- d'une autre solution.

a) Une réaction entre Cu^{2+} et I^- paraît-elle envisageable compte tenu des potentiels rédox standard de Cu^{2+} et I^- .

b) En fait la réaction est compliquée par l'apparition possible du précipité CuI par réaction entre l'ion Cu^{2+} et l'ion I^- . Écrire la demi-réaction rédox mettant en jeu le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$

c) En considérant une solution contenant des ions Cu^{2+} , Cu^+ , I^- et le précipité CuI , déterminer le potentiel rédox standard associé au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$ à 25°C . Si l'on n'arrive pas à résoudre cette question on pourra admettre la valeur soit $0,89\text{ V}$

d) Quelle réaction se produit lorsque l'on mélange des ions Cu^{2+} et des ions I^- en solution dans les conditions standards

e) Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à 25°C et en déduire si celle-ci est utilisable pour un dosage des ions Cu^{2+}

f) Pour réaliser le dosage, on se place en excès d'ions iodures et on dose le diiode I_2 formé par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Écrire la réaction entre l'ion thiosulfate et le diiode. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale

g) A 20 cm^3 d'une solution d'ions Cu^{2+} de concentration inconnue, on ajoute 50 cm^3 d'une solution d'ions I^- de concentration $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On dose le diiode formé I_2 par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ce dernier dosage nécessite 18 cm^3 de thiosulfate. Déterminer la concentration de la solution d'ions Cu^{2+} .

i) Vérifier que l'on était bien en excès d'ions iodures

Données : Potentiel rédox standard des divers couples à 25°C

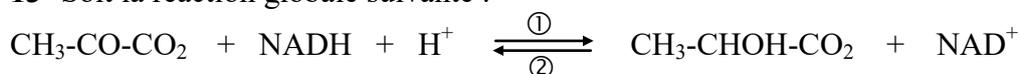
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} : E^\circ_1 = 0,34\text{ V}$; $\text{Cu}^+/\text{Cu} : E^\circ_2 = 0,17\text{ V}$; $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^- : E^\circ_3 = 0,62\text{ V}$; $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : E^\circ_4 = 0,08\text{ V}$

Produit de solubilité (à 25°C) de l'iodure de cuivre (I) $\text{CuI} : K_s = 10^{-12}$.

12- En fonction des potentiels rédox normaux des couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\frac{1}{2}\text{Br}_2/\text{Br}^-$, donnés dans le tableau ci-dessous. Dire si une réaction peut avoir lieu quand on met en présence : MnO_4^- et Br_2 ; MnO_4^- et Br^- ; Mn^{2+} et Br^-

Réaction	E° (Volts)
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,06

13- Soit la réaction globale suivante :



- Quel est le composé qui joue le rôle du réducteur et celui qui joue le rôle de l'oxydant. Justifier.

Donner les demi-réactions d'oxydation et de réduction de la réaction globale. Dans quel sens la réaction globale évolue-t-elle dans les conditions standard, sachant que $E^\circ_1(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = -0,32\text{ V}$ et $E^\circ_2(\text{CH}_3\text{-CO-CO}_2/\text{CH}_3\text{-CHOH-CO}_2) = -0,19\text{ V}$. Justifier votre réponse.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- Chimie « Le minimum à savoir », J. Le Coarer. Edition EDP Sciences (2003)
- Chimie Générale, C.H. McQuarrie, D.A. McQuarrie, P.A. Rock. Editions De Boeck Université (1992)
- Chimie Générale, Melania Kiel. Editions Estem De Boeck Diffusion, Tomes 1 & 2 (2003)
- Cours de Chimie Générale & Organique, G. Dupuis
- Chimie Organique « Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques », Nicolas Rabasso (2006)
- Chimie Inorganique, D.F. Sheriver and P.W. Atkins (1999)
- Chimie Analytique, D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler. Editions De Boeck Université (1997)
- Chimie Organique : stéréoisométrie, entité réactives et réactions, René Milcent. EDP Science (2007)
- L'indispensable en Liaison chimique, G.M.L. Dumas et R.I. Ben-Aim. Edition Bréal (2003)
- Chimie Générale « Cours & Exercices », G. Germin, R. Mari, D. Burnel. Edition Masson (2001)
- Chimie Organique « Cours & Exercices corrigés », Melania Kiel. Edition ESTEM (2004)
- La Chimie Orga en 3 mois « Cours + fiches + Exercices + Corrections », Matthieu Sonnat. Easyscience, Nice (2010)
- Manuel Chimie Général. Cours 1 atomistique « Structure de l'atome ».
- R. Ouahas et B. devallez « Chimie Général ». 4^{ème} édition OPU. Alger 1988.
- La Chimie des Solutions, Steven S. Zumdahl. Chemistry 4th edition (1997).
- <http://www.physagreg.fr/Cours2nd/Chimie/Theme2/Cours/Classification.pdf>.
- <http://www.eduscol.education.fr/rnchimie>
- http://www.chenelier.info/cfiles/complementaire/chimie_organique
- http://www.fsrpum5a.ac.ma/cours//Chimieorg_SMP_SMC2.pdf
- http://www.lachimie.net/26.liens_chimiques.htm
- <http://www.dlst.ujf-grenoble.fr/data/cours/documents/-20111016020053.pdh>
- <http://www.wontu.fr/cours/radioactivite.pdf>
- <http://www.scphysiques2010.voila.net/2dch02.htm>
- http://www.melusine.eu.org/syracuse/immae/mpsi/physique-chimie/structure_matiere/03.pdf

ANNEXE

Loi de conservation de la masse : Lavoisier (1743-1794)

Lors d'une réaction, la masse totale se conserve c'est-à-dire que la masse totale des réactifs consommés est égale à la masse des produits formés. Ceci implique une stœchiométrie des réactions.

Loi des proportions définies : Proust (1754-1826)

Le rapport entre les masses de chaque réactif qui sont consommées dans une réaction est constant, ce qui implique une stœchiométrie des corps purs composés (H_2O , SO_2 , NaCl ,...)

Exemple : $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Loi des proportions multiples : Dalton (1766-1844)

Dans une série de composés binaires, à deux éléments A et B, les rapports entre les masses de B s'unissant à une même masse de A pourront toujours être réduits à de petits nombres entiers \Leftrightarrow stœchiométrie des corps purs composés dans une série A_xB_y (CO , CO_2 ,...)

Principe de Le Châtelier

Ce principe, parfois appelé le principe de la moindre contrainte, stipule que si un système chimique à l'équilibre est soumis à une modification de certains paramètres perturbant cet équilibre, le dit système évolue dans la direction qui contrecarre la modification imposée, de manière à se réajuster à un nouvel état d'équilibre.

Par exemple, si on augmente la concentration d'un réactif, le système évolue dans le sens de la consommation de ce réactif. Si par ailleurs, on diminue la concentration d'un produit de réaction en le soustrayant du mélange réactionnel, alors le système tend à le régénérer.

Lettres alphabétique grec usuelles

Nom	alpha	bêta	gamma	delta	epsilon	êta	Thêta	kappa
Minuscule	α	β	γ	δ	ε	η	θ	κ
Majuscule	A	B	Γ	Δ	E	H	Θ	K

lambda	mu	nu	pi	sigma	tau	psi	ômega	upsilon	phi
λ	μ	ν	π	σ	τ	ψ	ω	υ	$\phi ; \varphi$
Λ	M	N	Π	Σ	T	Ψ	Ω	Y	Φ

Les solvants – Classification

<i>Solvants protiques</i>	<i>Constante diélectrique (Debye) à 25°C</i>	<i>Solvants aprotiques</i>
H ₂ O	81	
HCO ₂ H	59	
	45	(CH ₃) ₂ SO
	38	CH ₃ CN
	37	HCON(CH ₃) ₂
CH ₃ H	33	
	30	[(CH ₃) ₂ N] ₃ PO
C ₂ H ₅ OH	24	
	23	(CH ₃) ₂ CO
(CH ₃) ₂ CHOH	18	
(CH ₃) ₃ OH	11	
	7	
	6	(C ₂ H ₅) ₂ O
	4	C ₆ H ₆
	2	CCl ₄

polaire



apolaire

Constantes fondamentales

Constante	Symbole	Valeur	Unité (S.I)
Charge élémentaire	e	$1,6022 \cdot 10^{-19}$	Coulomb (C)
Masse de l'électron	m_e	$9,1095 \cdot 10^{-31}$	Kilogramme (Kg)
Masse du neutron	m_n	$1,6749 \cdot 10^{-27}$	Kilogramme (Kg)
Masse du proton	m_p	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	Kilogramme (Kg)
Accélération de la pesanteur	g	9,8065	mètre.seconde ⁻¹ (m.s ⁻¹)
Vitesse de la lumière	c	$2,99775 \cdot 10^8$	mètre.seconde ⁻¹ (m.s ⁻¹)
Unité de masse atomique	u	$1,6606 \cdot 10^{-27}$	Kilogramme (Kg)
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H.m ⁻¹
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,8542 \cdot 10^{-12}$	F.m ⁻¹
Nombre d'Avogadro	N_A	$6,0220 \cdot 10^{23}$	mole ⁻¹ (mol ⁻¹)
constante des gaz parfaits	R	8,314	Joule.mole ⁻¹ .Kelvin ⁻¹ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Constante de Planck	h	$6,62608 \cdot 10^{-34}$	Joule.seconde (J.s ⁻¹)
Constante de Farady	$F = e \cdot N_A$	$9,6485 \cdot 10^4$	Coulombs.mole ⁻¹ (C.mol ⁻¹)
Constante de Rydberg	R_H	1,096776.107	mètre ⁻¹ (m ⁻¹)

Electronégativités de quelques éléments dans l'échelle de Pauling

H 2,1											
Li 1,0	Be 1,5						B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2						Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Cr 1,6	Fe,Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Mo 1,8		Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	W 1,7		Pt 2,2	Au 2,4	Hg 2,0	Tl 2,0	Pb 1,9	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9										

Unités d'énergie usuelles

Unité	Valeur de cette unité en			
	erg	Joule (J)	Calorie (cal)	eV
erg	1	10^{-7}	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$6,24 \cdot 10^{11}$
Joule (J)	10^7	1	$2,39 \cdot 10^{-1}$	$6,24 \cdot 10^{18}$
Calorie (cal)	$4,18 \cdot 10^7$	4,18	1	$2,62 \cdot 10^{19}$
Electron-volt (eV)	$1,60 \cdot 10^{-12}$	$1,60 \cdot 10^{-19}$	$3,83 \cdot 10^{-20}$	1

Multiples et sous-multiples des unités

Préfixe	femto	pico	nano	micro	milli	kilo	méga	giga	tétra
Symbole	f	p	n	μ	m	K	M	g	T
facteur	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^3	10^6	10^9	10^{12}

Unités usuelles

Grandeur	Unité (S.I)	Symbole	Correspondance
Longueur (l)	Mètre	m	$1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$
Masse (m)	Kilogramme	Kg	$1 \text{ Kg} = 10^3 \text{ g}$
Temps (t)	Seconde	s	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
Volume (V)	Mètre-cube	m^3	$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$
Température (T)	Kelvin	K	$\theta \text{ }^\circ\text{C} = \text{T(K)} - 273,15$
Force (F)	Newton	N	
Pression (P)	Pascal	Pa	$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$
Energie (E) [Travail (W) ; Chaleur (Q)]	Joule	J	$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$
Quantité d'électricité (q)	Coulomb	C	$1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$
Intensité du courant (I)	Ampère	A	
Potentiel électrique (U)	Volt	V	
Champ électrique (E)	Volt.mètre ⁻¹	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$	
Camp magnétique (B)	Ampère.mètre ⁻¹	$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	
Moment dipolaire (μ)	Debye	D	$1 \text{ D} = 3,335 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

Règles utiles

- Puissance :

$$a^n a^m = a^{n+m} \quad ; \quad (a^n)^m = a^{nm} \quad ; \quad a^n / a^m = a^n \cdot a^{-m} = a^{n-m} \quad ; \quad a = \sqrt[n]{a}$$

- Logarithme et exponentiel :

$$\lg x \equiv \log_{10} x = y \Rightarrow x = 10^y \quad ; \quad \lg(10^x) = x \quad ; \quad \ln x = 2,303 \lg x \quad ; \quad \ln xy = y \ln x$$

$$\ln x = y \Rightarrow x = e^y \quad ; \quad \ln(e^x) = x \quad ; \quad \ln(x \cdot y) = \ln x + \ln y \quad ; \quad \ln(x/y) = \ln x - \ln y$$

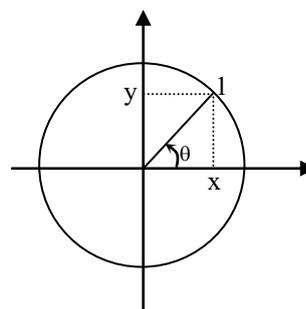
- Trigonométrie :

$$\cos \theta = x \quad ; \quad \sin \theta = y \quad ; \quad \operatorname{tg} \theta = \sin \theta / \cos \theta$$

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta$$

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta$$

$$\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha = 1$$



$$\text{Identité : } (a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2 \quad ; \quad a^2 - b^2 = (a + b)(a - b)$$

Indicateur de virage

Indicateur	pK_a	Zone de virage – couleur
Hélianthine	3,4	(3,9 – 4,5) rouge au jaune orangé
Bleu de bromothymol	4,1	(3 – 4,6) jaune au bleu violet
Rouge de phénol	6,25	(6,4 – 8) jaune au rouge
Phénolphthaleine	9,2	(8 – 9,6) jaune au violet

Constantes d'acidité et pK_a de quelques couples acide-base en solution aqueuse à 25°C

Nom de l'acide	Formule de l'acide	Formule de la base	Nom de la base	pK_a à 25°C
Acide chlorhydrique	HCl	HSO_4^-	Hydrogène sulfate	-4,0
Acide sulfurique	H_2SO_4	Cl^-	Chlorure	-3,5
Acide nitrique	HNO_3	NO_3^-	nitrate	-1,4
Hydronium	H_3O^+	H_2O	eau	0,0
Acide oxalique (éthanedioïque)	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	hydrogénéooxalate	1,2
hydrogénéooxalate	$HC_2O_4^-$	$C_2O_4^{2-}$	Oxalate	4,3
Acide sulfureux	H_2SO_3	HSO_3^-	hydrogénosulfite	1,8
hydrogénosulfite	HSO_3^-	SO_3^{2-}	sulfite	7,2
Hydrogénosulfate	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Sulfate	2,0
Acide phosphorique	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	Dihydrogénophosphate	2,1
dihydrogénophosphate	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	hydrogénophosphate	7,2
Hydrogénophosphate	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	Phosphate	12,4
Acide nitreux	HNO_2	NO_2^-	Nitrite	3,3
Acide formique (méthanoïque)	HCO_2H	HCO_2^-	Formiate (méthanoate)	3,8
Acide acétique (éthanoïque)	CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$	Acétate (éthanoate)	4,8
Dioxyde de carbone (acide carbonique)	CO_2, H_2O (H_2CO_3)	HCO_3^-	hydrogénéocarbonate	6,4
hydrogénéocarbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Carbonate	10,3
Sulfure d'hydrogène (acide sulfhydrique)	H_2S	HS^-	hydrogénosulfure	7,0
Hydrogénosulfure	HS^-	S_2^-	Sulfure	12,9
Acide hypochloreux	HClO	ClO^-	Hypochlorite	7,3
ammonium	NH_4^+	NH_3	Ammoniac aqueux	9,2
Acide cyanhydrique	HCN	CN^-	cyanure	9,3
Eau	H_2O	OH^-	Hydroxyde	14,0
Ethanol	C_2H_5OH	$C_2H_5O^-$	éthanolate	15,9

Quelques potentiels redox standard à 25°C

Oxydant	Réducteur	E° (V)
F ₂	F ⁻	2,87
S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	2,01
H ₂ O ₂	H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,69
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51
Au ³⁺	Au	1,50
PbO ₂	Pb ²⁺	1,45
Cl ₂ (g)	Cl ⁻	1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33
MnO ₂	Mn ²⁺	1,23
O ₂ (g)	H ₂ O	1,23
Br ₂ (aq)	Br ⁻	1,08
NO ₃ ⁻	NO(g)	0,96
Hg ²⁺	Hg	0,85
NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	0,84
Ag ⁺	Ag	0,80
Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77
O ₂ (g)	H ₂ O ₂	0,68
I ₂ (aq)	I ⁻	0,62
Cu ²⁺	Cu	0,34
CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	0,19
SO ₄ ²⁻	SO ₂ (aq)	0,17
S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	0,09
H ⁺	H ₂ (g)	0,00
CH ₃ COOH	CH ₃ CHO	-0,12
Pb ²⁺	Pb	-0,13
Sn ²⁺	Sn	-0,14
Ni ²⁺	Ni	-0,23
Co ²⁺	Co	-0,29
Cd ²⁺	Cd	-0,40
Fe ²⁺	Fe	-0,44
Zn ²⁺	Zn	-0,76
Al ³⁺	Al	-1,66
Mg ²⁺	Mg	-2,37
Na ⁺	Na	-2,71
K ⁺	K	-2,92

Pouvoir oxydant croissant

Pouvoir réducteur croissant

Présentation moderne de la classification périodique des éléments chimiques

Li 3 6,941 1,0 Lithium	Be 4 9,012182 1,5 Béryllium	B 5 10,811 2,0 Bore	C 6 12,011 2,5 Carbone	N 7 14,00674 3,0 Azote	O 8 15,9994 3,5 Oxygène	F 9 18,9984032 4,0 Fluor	He 2 4,002602 - Hélium										
Na 11 22,989768 0,9 Sodium	Mg 12 24,3050 1,2 Magnésium	Al 13 26,981539 1,5 Aluminium	Si 14 28,0855 1,8 Silicium	P 15 30,973762 2,1 Phosphore	S 16 32,066 3,0 Soufre	Cl 17 35,4527 3,5 Chlore	Ar 18 39,948 - Argon										
K 19 39,0983 0,8 Potassium	Ca 20 40,078 1,0 Calcium	Sc 21 44,955910 1,3 Scandium	Ti 22 47,88 1,5 Titane	V 23 50,9415 1,6 Vanadium	Cr 24 51,9961 1,6 Chrome	Mn 25 54,93805 1,5 Manganèse	Fe 26 55,847 1,8 Fer	Co 27 58,9332 1,8 Cobalt	Ni 28 58,6934 1,8 Nickel	Cu 29 63,546 1,9 Cuivre	Zn 30 65,39 1,6 Zinc	Ga 31 69,723 1,6 Gallium	Ge 32 72,61 1,6 Germanium	As 33 74,92159 2,0 Arsenic	Se 34 78,96 2,4 Sélénium	Br 35 79,904 2,8 Brome	Kr 36 83,80 - Krypton
Rb 37 85,4678 0,8 Rubidium	Sr 38 87,62 1,0 Strontium	Y 39 88,90585 1,3 Yttrium	Zr 40 91,224 1,4 Zirconium	Nb 41 92,90638 1,6 Niobium	Mo 42 95,94 1,8 Molybdène	Tc 43 98,9063 1,9 Technétium	Ru 44 101,57 2,2 Ruthénium	Rh 45 102,9055 2,2 Rhodium	Pd 46 106,42 2,2 Palladium	Ag 47 107,8682 1,9 Argent	Cd 48 112,411 1,7 Cadmium	In 49 114,82 1,7 Indium	Sn 50 118,71 1,8 Étain	Sb 51 121,757 1,9 Antimoine	Te 52 127,60 2,1 Tellure	I 53 126,90447 2,5 Iode	Xe 54 131,29 - Xénon
Cs 55 132,90543 0,7 Caesium	Ba 56 137,327 0,9 Baryum	La 57 138,9055 1,1 Lanthane	Hf 72 178,49 1,3 Hafnium	Ta 73 180,9479 1,5 Tantale	W 74 183,85 1,7 Tungstène	Re 75 186,207 1,9 Rhenium	Os 76 190,2 2,2 Osmium	Ir 77 192,22 2,2 Iridium	Pt 78 195,08 2,2 Platine	Au 79 196,96654 2,4 Or	Hg 80 200,59 1,9 Mercure	Tl 81 204,3833 1,8 Thallium	Pb 82 207,2 1,8 Plomb	Bi 83 208,98037 1,9 Bismuth	Po 84 208,9824 2,0 Polonium	At 85 209,9871 2,2 Astate	Rn 86 222,0176 - Radon
Fr 87 223,0197 0,7 Francium	Ra 88 226,0254 0,9 Radium	Ac 89 227,0278 1,1 Actinium	Rf 104 261,11 - Rutherfordium	Db 105 262,11 - Dubium	Sg 106 263,12 - Seaborgium	Bh 107 262,12 - Bohrium	Hs 108 264 - Hassium	Mt 109 266,1378 - Meitnerium	Un 110 - Ununillium	Uuu 111 - Unununium	Uub 112 - Ununbium	Uuq 114 - Ununquadium	Uuh 116 - Ununhexium	Uuh 116 - Ununhexium	Uuo 118 - Ununoctium	Uuo 118 - Ununoctium	Uuo 118 - Ununoctium

Ce 58 140,115 1,1 Cérium	Pr 59 140,90765 1,1 Praséodyme	Nd 60 144,24 1,1 Néodyme	Pm 61 144,9127 1,1 Prométhium	Sm 62 150,36 1,2 Samarium	Eu 63 151,965 1,2 Europium	Gd 64 157,25 1,2 Gadolinium	Tb 65 168,92534 1,2 Terbium	Dy 66 162,50 1,2 Dysprosium	Ho 67 164,93032 1,2 Erbium	Er 68 167,26 1,2 Erbium	Tm 69 168,93421 1,2 Thulium	Yb 70 173,04 1,1 Ytterbium	Lu 71 174,967 1,2 Lutécium
Th 90 232,0381 1,3 Thorium	Pa 91 231,03588 1,5 Protactinium	U 92 238,0289 1,4 Uranium	Np 93 237,0472 1,3 Neptunium	Pu 94 244,0642 1,3 Plutonium	Am 95 243,0614 1,3 Américium	Cm 96 247 1,3 Curium	Bk 97 247,0703 1,3 Berkélium	Cf 98 251,0796 1,3 Californium	Es 99 252,03 1,3 Einsteinium	Fm 100 257,0951 1,3 Fermium	Md 101 258,01 1,3 Mendélévium	No 102 259,1009 1,3 Nobélium	Lr 103 260,1053 - Lawrencium