
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université A.Mira- BEJAIA
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie (FSNV)
Département de Toncs Communs L1 et L2



COURS DE CHIMIE I

Destiné aux étudiants de 1^{ère} année biologie

**Préparé par :
Dr BOUCHACHI-MESKI SAMIRA**

Année Universitaire 2019/2020

Préface du cours

Les notions développées dans ce cours s'adressent en particulier aux étudiants de première année LMD biologie. Les étudiants en première année Sciences de Techniques (ST) et Mines peuvent aussi utiliser une partie de ce document.

Ce cours se décline en six chapitres tels que défini par le programme officiel du socle commun pour les étudiants de 1ère année LMD Biologie.

- Le premier chapitre est consacré aux rappels des notions de base de la chimie.
- Le deuxième chapitre se rapporte à la radioactivité et la stabilité des noyaux d'éléments.
- Le troisième chapitre est dédié à l'étude de la structure électronique de l'atome et la classification périodique.
- Le quatrième chapitre est consacré aux liaisons chimiques.
- Le cinquième chapitre est consacré à la chimie organique : nomenclature.
- Le sixième chapitre est consacré à la chimie organique : la stéréochimie.

Les références utilisées pour la réalisation de ce cours sont rassemblées à la fin de ce document.

J'espère que ce polycopié de cours sera apprécié par mes collègues et par les étudiants et je serai heureuse de recevoir leurs avis et leurs suggestions afin de l'améliorer.

Unités et constantes fondamentales

Unités du système international

Unités fondamentales

Longueur	mètre	(m)
Masse	kilogramme	(kg)
Temps	seconde	(s)
Température absolue	kelvin	(K)
Quantité de matière	mole	(mol)

Principale unités dérivées et complémentaires

Energie	joule	(J)
Fem et ddp	volt	(V)
Quantité d'électricité	coulomb	(C)
Radioactivité	becquerel	(Bq)
Moment dipolaire	debye	(D)

Constantes fondamentales et universelles

Célérité de la lumière (vide)	(C)	$3, 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	(Na)	$6,02. 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	(R)	$8,314 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$
Unité de masse atomique	(u.m.a)	$1,66. 10^{-27} \text{ kg}$
Charge élémentaire	(e)	$1,602. 10^{-19} \text{ C}$
Pression atmosphérique normale	(Po)	$1,013. 10^5 \text{ Pa}$
Volume molaire normal du gaz parfait	(Vm)	$22,41 \text{ L. mol}^{-1}$

Facteurs de conversion

1 joule (J) = $6,242. 10^{18}$ électron-volts (eV) = 0,2389 calories (cal)

1 cal = 4,184 J = $2.612. 10^{19}$ eV ; 1 eV = $1.602. 10^{-19}$ J

R = $8,314 \text{ J.K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$ = $1,987 \text{ cal. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$ = $0.082 \text{ L.atm.K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$.

1debye (D) = $3,33564. 10^{-30} \text{ C.m}$

1L = $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$.

1atm = 1,01 bar = $10,1. 10^5 \text{ Pa}$ = 760 mmHg = $1,03 \text{ kg.cm}^{-2}$.

Sommaire

Chapitre I : Notions Fondamentales de la Chimie

I.1. Définition de la matière	1
I.2. Changement d'état de la matière.....	1
I.2.1. Changement physique	1
I.2.2. Changement chimique	1
I.3. Classification de la matière	2
I. 3.1. Un corps pur :.....	2
I.3.1.1. Un corps pur élémentaire	2
I.3.1.2. Un corps pur simple	2
I.3.1.3. Un corps pur composé	2
I.3. 2. Un mélange.....	2
I.3.2.1.Mélange homogène	2
I.3.2.2. Mélange hétérogène	3
I.4. Méthodes de séparation.....	3
I.5. Notions d'atomes et de molécules	4
I.5.1. Atome.....	4
I.5.2. Molécules	5
I.5.3. Isotopes et masse moyenne	5
I.5.4. Le nombre d'AVOGADRO	6
I.5.5. La mole (unité de la quantité de la matière n).....	6
I.5.6. Masse molaire atomique	7
I.5.7. Masse molaire moléculaire	7
I.5.8. L'unité de masse atomique (u.m.a).....	7
I.5.9. Volume molaire (Vm).....	8

I.5.10. Masse volumique et densité	8
I.5.10.1. Masse volumique de la solution (ρ)	8
I.5.10.2. La densité (d) :	8
I.6. Les solutions	9
I.6.1. La concentration molaire C_M ou molarité (M).....	9
I.6.2. La concentration massique (C_m)	9
I.6.3. La Normalité (la concentration normale (N))	9
I.6.4. La molalité de la solution (m).....	10
I.6.5. Le titre d'une solution	10
I.6.6. La fraction molaire X_i d'un constituant i	10
I.6.7. La fraction massique y_i d'un constituants i	10
I.6.8. Le pourcentage massique	10
I.7. La dilution.....	11

Chapitre II : La radioactivité

II.1. La stabilité des noyaux	13
II.1.1. Energie de liaison du noyau (E_L).....	14
II.1.2. Energie de liaison par nucléon.....	15
II.2. La radioactivité naturelle (spontanée)	16
II.2.1. Principaux rayonnements	16
II.2.1.1. Rayon α (He)	16
II.2.1.2. Rayonnement β^-	16
II.2.1.3. Rayonnement β^+	17
II.2.1.4. Rayonnement γ	17
II.2.2. Lois de conservation.....	17
II.3. La radioactivité artificielle.....	18
II.3.1. Réactions de transmutation.....	18
II.3.2. La fission	18

II.3.3. Fusion	19
II.4. Cinétique de la désintégration radioactive.....	20
II.4.1. Aspect énergétique.....	20
II.4.2. Aspect cinétique (Loi de décroissance radioactive)	21
II.4.2.1. La constante radioactive (λ):	21
II.4.2.2.La période radioactive (T)	21
II.4.3. Activité radioactive.....	22
II.5. Relation entre le nombre de noyaux N et la masse m	23
II.6. Applications de la radioactivité	23
II.6.1. Utilisation industrielle	23
II.6.2. Les utilisations médicales	23
II.6.3. Datation au carbone 14	24

Chapitre III : Configuration électronique et Tableau périodique

III.1. Les nombres quantiques	25
III.1.1. Nombre quantique principal (n)	25
III.1.2. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) (ℓ).....	25
III.1.3. Nombre quantique magnétique ou tertiaire (m)	26
III.1.4. Nombre quantique de spin s	26
III.2. Configuration électronique d'un atome.....	26
III.2.1. Principe d'exclusion de Pauli	27
III.2.2. Règle de remplissage de Hund (règle de maximisation du spin)	27
III.2.3. Règle de stabilité de Klechkowsky	27
III.3. Electrons de valence, électrons de cœur.....	29
III.3.1. Electrons de valence	29
III.3.2. Electrons de cœur	29
III.4. Classification périodique.....	30
III.4.1. La période.....	31

III.4.2. Le groupe et la colonne	31
III.4.3. Le sous- groupe	31
III.5. Familles des éléments chimiques	32
III.6. L'ion le plus stable d'un élément chimique	32
III.7. Evolution de quelques propriétés atomiques dans le tableau périodique.....	33
III.7.1. L'énergie de première ionisation E_i	33
III.7.2. Le rayon atomique	34
III.7.3. Electronégativité χ	34
III.7.4 L'affinité électronique (AE) (énergie d'attraction).....	35

Chapitre IV : Les liaisons chimiques

IV.1. Définition	36
IV.2. Types de liaisons	36
IV.2.1. Les liaisons fortes.....	36
IV.2.1.1. Liaison covalente	36
IV.2.1.2. Liaison ionique.....	38
IV.2.1.3. Liaison métallique.....	38
IV.2.2. Les liaisons faibles	39
IV.2.2.1. Liaison d'hydrogène	39
IV.2.2.2. Les liaisons de Van der Waals	39
IV.3. Représentation de Lewis	41
IV.3.1. Charge formelle.....	44
IV.4. Polarisation des liaisons	44
IV.4.1. Le moment dipolaire	44
IV.5. Le caractère ionique d'une liaison (CI).....	45
IV.6. La géométrie des molécules : (méthode de Gillespie ou VSEPR).....	47
IV.7. Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques	49
IV.7.1. Type d'hybridation.....	50

IV.7.1.1. Hybridation sp.....	50
IV.7.1.2. Hybridation sp ²	50
IV.7.1.3. Hybridation sp ³	51
IV.7.2. Calcul de l'hybridation d'un atome dans une molécule.....	52

Chapitre V : Chimie organique (la nomenclature)

V.1. Formules décrivant les différents types de molécules organiques	54
V.1.1. Formule brute (C _x H _y O _z N _w)	54
V.1.2. Formules planes.....	54
V.1.2.1. Formule développée	54
V.1.2.2. Formule semi développée.....	54
V.1.2.3. Formule topologique	54
V.2. Classification des atomes de carbone	55
V.3. Les différents types de chaînes.....	55
V.4. Les différentes fonctions	56
V.4.1. Les hydrocarbures aliphatiques	56
V.4.1.1. Les alcanes	56
V.4.1.2. Les alcènes (C _n H _{2n}):	60
V.4.1.3. Les alcynes (C _n H _{2n-2}):.....	60
V.4.2. Hydrocarbures cycliques	62
V.4.3. Hydrocarbures aromatiques.....	64
V.4.4. Composé à une ou plusieurs fonctions	65
V.4.5. Nomenclature des composés à une ou plusieurs fonctions	65
V.4.5.1. Les acides carboxyliques.....	67
V.4.5.2. Les anhydrides d'acide	68
V.4.5.3. Les esters	69
V.4.5.4. Les aldéhydes	70
V.4.5.5. Les cétones	71

V.4.5.6. Les alcools et phénols (R-OH)	72
V.4.5.7. Les éthers-oxydes (R-O-R') :	74
V.4.5.8. Les amines	75
V.4.5.9. Les amides (R-CO-NH ₂)	77
V.4.5.10. Les nitriles	78
V.4.5.11. Les halogénures d'alkyle ou composés halogénés :	79

Chapitre VI : Chimie Organique (Stéréochimie)

VI.1. Représentation des molécules	80
VI.1. 1. Représentation plane (ou de constitution).....	80
VI.1. 2. Représentation spatiale	80
VI.1.2.1. Représentation de Cram	80
VI.1.2.2. Représentation en projection de Newman.....	81
VI.1.2.3. Représentation de Fischer	81
VI.2. L'isomérisation	82
VI.2.1. L'isomérisation de structure (plane ou de constitution)	83
VI.2.1.1. Isomérisation de chaîne	83
VI.2.1.2. Isomérisation de position	84
VI.2.1.3. Isomérisation de fonction.....	84
VI.2.2. Stéréoisomérisation	85
VI.2.2.1. Stéréoisomérisation de conformation.....	85
VI.2.2.2. Stéréoisomérisation de configuration	87

Chapitre I : Notions Fondamentales de la Chimie

I.1. Définition de la matière

La matière est constituée de particules élémentaires : les atomes. Les trois états les plus connus sont l'état *solide*, l'état *liquide* et l'état *gazeux*.

- **L'état liquide** : possède un volume définis mais une forme non définis car il prend la forme de son contenant (molécules désordonnées rapprochées et peu liées).
- **L'état solide**: possède un volume et une forme définis (molécules ordonnées très rapprochées et liées).
- **L'état gazeux** : n'a ni volume, ni forme définis, il prend le volume et la forme de son contenant (molécules désordonnées espacées et très agitées).

I.2. Changement d'état de la matière

Selon les conditions extérieures (**La chaleur et le froid**), une substance peut passer d'un état à un autre. Il existe deux types de changement d'état : **physique et chimique**.

I.2.1. Changement physique

Un changement physique est une transformation qui ne change pas la nature d'une substance, il implique simplement un changement dans son état, sa forme ou ses dimensions physiques (Figure 1).

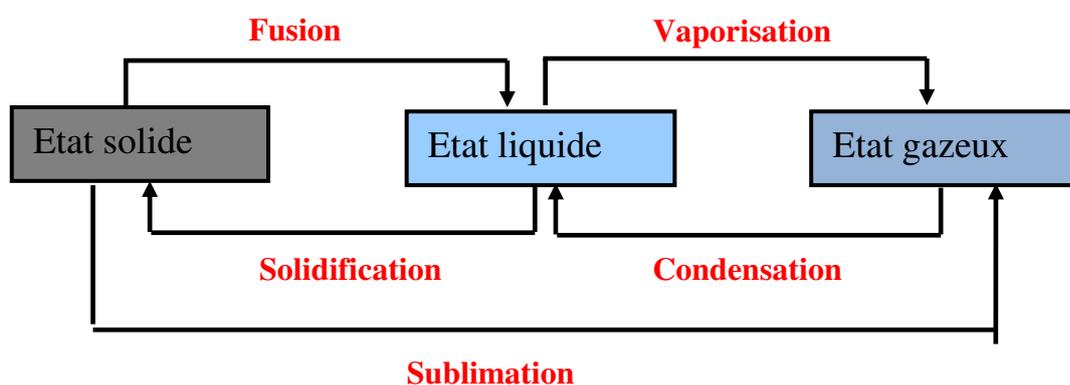


Figure 1 : Les changements physiques de la matière

I.2.2. Changement chimique

C'est une transformation qui change la nature d'une substance en moyen d'une réaction chimique. On peut reconnaître un changement chimique en observant certains indices à savoir : *dégagement ou absorption de la chaleur, une apparition ou une modification d'une couleur, d'une odeur, l'apparition d'un corps nouveau et le dégagement d'un gaz.*

I.3. Classification de la matière

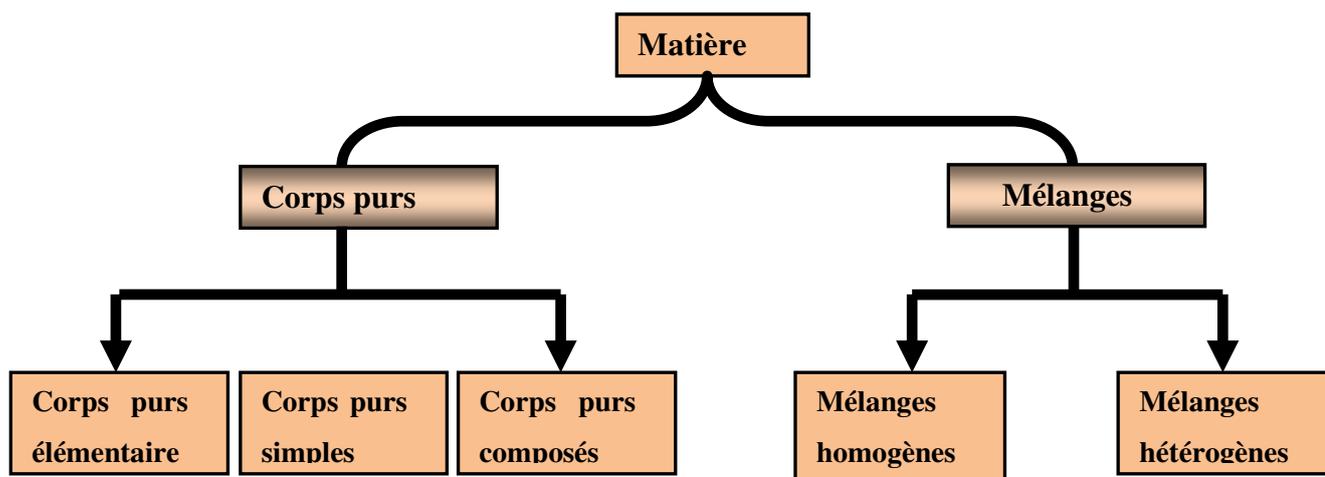


Figure 2 : Classification de la matière

I. 3.1. Un corps pur : est une substance qui n'est composée que d'un seul type d'entité chimique (atome, ion ou molécule). Parmi les corps purs, on peut encore distinguer trois catégories :

I.3.1.1. Un corps pur élémentaire est un corps pur dont les atomes sont tous identiques, ne sont pas liés en molécules. (un atome → un élément) (**Exemple :** Fe, Na, Cu, l'or (Au) ...).

I.3.1.2. Un corps pur simple est un corps pur dont les molécules sont composées d'atomes identiques. (**Exemple :** H₂, O₂, ...).

I.3.1.3. Un corps pur composé est un corps pur dont les molécules sont composées d'atomes différents. (**Exemple :** NaOH, H₂O, CO₂, ...).

I.3. 2. Un mélange : On parle d'un mélange si au moins deux substances différentes sont réunies dans le même récipient.

Exemples :

- du sable et de l'eau,
- de l'huile et du vinaigre
- de l'air et de la vapeur d'eau, ...etc.

I.3.2.1. Mélange homogène : C'est un mélange dont on ne peut distinguer les différents constituants à l'œil nu après agitation.

Exemples :

- l'eau + alcool
- l'eau + le sel ou le sucre

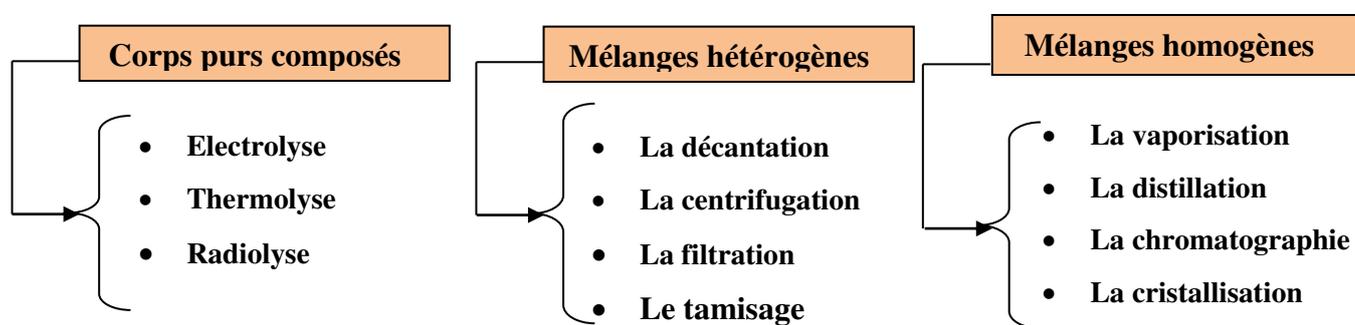
- certain gaz peuvent se dissoudre dans l'eau comme le O₂ ou le CO₂ présent dans les boissons gazeuses.

1.3.2.2. Mélange hétérogène : Un mélange est dit hétérogène si au moins deux de ses constituants sont visibles à l'œil nu même après agitation. Ces mélanges peuvent être constitués :

- De deux liquides comme l'eau et l'huile ou l'eau et le pétrole.
- D'un liquide et d'un solide comme l'eau et le sable.

I.4. Méthodes de séparation

Selon la nature du mélange on distingue plusieurs méthodes de séparation :



Exemple :

Séparer le mélange hétérogène suivant :(eau+alcool+sable+l'huile).

Pour séparer les constituants de ce mélange, on utilise plusieurs méthodes de séparation à savoir :

- ✚ La filtration : on sépare le sable du reste du mélange hétérogène (eau + alcool+l'huile).
- ✚ La décantation : on sépare l'huile du mélange homogène (eau + alcool).
- ✚ Distillation : on sépare les composantes du mélange homogène.

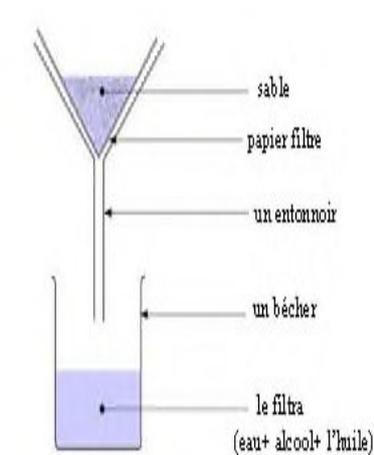


Schéma d'un montage de filtration

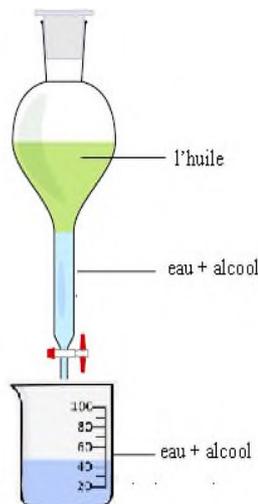


Schéma d'un montage de décantation

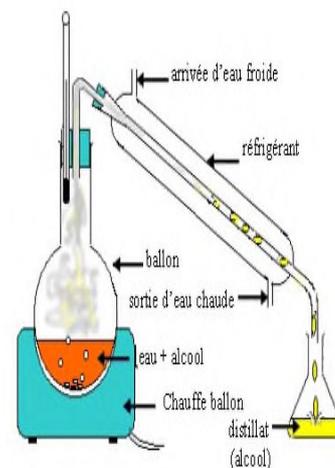


Schéma du montage de distillation

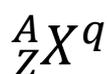
I.5. Notions d'atomes et de molécules

I.5.1. Atome

L'atome est une petite particule indivisible. Il existe approximativement 114 espèces d'atomes (éléments), ceux-ci diffèrent l'un de l'autre par leurs structures et masses ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques.

L'atome est une entité électriquement neutre, constitué essentiellement de trois particules élémentaires à savoir **les protons** et **les neutrons** appelés aussi **nucléons** (constituants du noyau), entourés **d'électrons**. La neutralité électrique est obtenue par l'égalité des charges entre les protons et les électrons.

Un élément chimique (X) est défini par un nombre de protons Z (Z : numéro atomique, il varie de 1(H) à 92 (U) dans les éléments naturels). A chaque élément chimique on lui associe un symbole composé de 1 à 2 lettres.



A : nombre de masse = nombre de nucléons = masse atomique (u.m.a)

Z : numéro atomique = nombre de protons = nombre d'électrons

N : nombre de neutrons

$$A = Z + N$$

q : la charge totale portée par l'élément

La charge d'un atome est nulle car il est électriquement neutre donc **q=0** mais si **q≠0** il s'agit d'un **ion**.

Si q > 0 on parle de **cation** (**Exp** : ${}_{19}K^+$: l'ion potassium possède 19 protons et 18 électrons (n(é)= Z-q= 19-1 = 18).

Si q < 0 on parle **d'anion** (**Exp** : ${}_{8}O^{2-}$: l'ion oxygène possède 8 protons et 10 électrons (n(é)= Z-q= 8-(-2) = 10).

Tableau 1 : Les propriétés des constituants de l'atome.

	Protons (p)	Neutrons (n)	Electrons (é)
La charge	+e	0	-e
La masse (uma)	1,00728	1,00869	0,000548

$$|+e| = |-e| = 1,602189 \cdot 10^{-19} \text{coulomb}$$

I.5.2. Molécules

Une molécule est l'association de deux ou plusieurs atomes (H₂, N₂, H₂O,...).

I.5.3. Isotopes et masse moyenne

➤ **Des isotopes** : sont des atomes d'un même élément (même nombre de protons et d'électrons) mais ayant un nombre de neutrons différents. Ils possèdent donc une masse différente. Les différents isotopes d'un même élément sont représentés par la même case du tableau périodique (iso: même / topos: lieu).

Exemples :

- Les isotopes du carbone sont : $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$ et $^{14}_6\text{C}$.
- Les isotopes de l'hydrogène sont : ^1_1H , ^2_1H et ^3_1H .

On parle également :

➤ **Des isotones** : deux nucléides qui possèdent le même nombre de neutrons N.

Exemple: le carbone 13 et l'azote 14 ($^{13}_6\text{C}$ et $^{14}_7\text{N}$).

➤ **Des isobares** : deux nucléides possèdent le même nombre de masse A.

Exemple: le carbone 14 et l'azote 14 ($^{14}_6\text{C}$ et $^{14}_7\text{N}$).

➤ **Masse atomique moyenne** : La masse atomique relative d'un élément, est égale à la **moyenne des masses atomiques (M_i)** relatives des isotopes de cet élément pondérée en fonction de leur **abondance (X_i)** à l'état naturel.

$$M_{\text{moy}} = \frac{\sum M_i X_i}{100} \dots \dots \dots (1)$$

$$\sum X_i = 100 \dots \dots \dots (2)$$

Ceci permet d'expliquer que la masse atomique relative n'est généralement pas un nombre entier.

Exemple :

L'oxygène qu'on respire représente presque 20% de l'air et 79% d'azote N₂ et le reste sont d'autres gaz. L'oxygène est un mélange composé de trois isotopes qui sont : ¹⁶₈O (8 neutrons), ¹⁷₈O (9 neutrons), ¹⁸₈O (10 neutrons). Les abondances (ou le pourcentage %) et les masses des ces isotopes sont différentes (Tableau 2).

Tableau 2 : Les abondances et les masses de différents isotopes d'oxygène.

Isotope	¹⁶ ₈ O	¹⁷ ₈ O	¹⁸ ₈ O
Abondance	99,762%	0,038%	0,200%
Masse (g/mol)	15,99481	16,99913	17,99916

Dans le tableau périodique l'oxygène ne représente qu'une seule case avec une seule valeur de la masse qui est la moyenne pondérale de tous les isotopes (appelé aussi masse naturelle ou réelle).

$$M_{moy} = \frac{\sum M_i X_i}{100} = \frac{(99.762 * 15.99481) + (0.038 * 16.99913) + (0.2 * 17.99916)}{100}$$

$$= 15.9992 \approx 16 \text{ mol/L}$$

I.5.4. Le nombre d'AVOGADRO

Le nombre d'AVOGADRO « **N_A** » constitue le nombre d'entités contenues dans une quantité de matière de **1 mole**, donc :

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, d'autres particules.

I.5.5. La mole (unité de la quantité de la matière n)

La mole est la quantité de matière d'un système contenant N_A entités identiques (ions, molécules,..). Elle est aussi définie comme le nombre d'atomes de carbone 12 contenu dans 12 g de carbone 12.

Une mole d'atomes correspond à 6,023. 10²³ atomes, une mole d'électrons correspond à 6,023. 10²³ électrons.

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Avec N : le nombre d'atomes, de molécules,...

Exemple : Déterminer le nombre d'atomes contenu dans 12 g de carbone 12, sachant que la masse d'un atome de carbone 12 est de $1,9926 \cdot 10^{-26}$ kg. (Cette masse est déterminée à l'aide d'un spectromètre de masse).

Solution :

1 mole d'atomes de carbone \rightarrow 12 g \rightarrow N atomes de carbone

$1,9926 \cdot 10^{-23}$ g \leftarrow 1 atome de carbone

$$1 \text{ mole} = N = \frac{12}{1,9926 \cdot 10^{-23}} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

I.5.6. Masse molaire atomique

C'est la masse d'une mole d'atomes, donc la masse de N_A ($6,023 \cdot 10^{23}$) atomes

Exemple : la masse molaire atomique de l'oxygène est de 16 g/mol

Atome gramme : l'atome gramme d'un élément est la masse atomique de cet élément exprimée en gramme (g).

Exemple: 1at-gr de Na = 23g

I.5.7. Masse molaire moléculaire

C'est la masse d'une mole de molécules. Elle est égale à la somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule.

Exemple :

1) déterminer la masse d'une mole de molécule H_2O .

La masse molaire de la molécule d'eau (H_2O) est : $M(H_2O) = M(O) + 2 \cdot M(H)$

$$= 16 + 2 \cdot 1 = 18 \text{ g/mol.}$$

2) Déterminer la masse d'une molécule de H_2O :

1 mol de molécule \rightarrow $6,023 \cdot 10^{23}$ molécules de H_2O \rightarrow 18 g

1 molécule de H_2O \rightarrow m_{H_2O}

$$m_{H_2O} = \frac{1 \times 18}{6,023 \cdot 10^{23}} = 2,98 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

I.5.8. L'unité de masse atomique (u.m.a)

L'unité de masse atomique est une unité qui sert à mesurer la masse des atomes, des ions, des molécules. En fait, c'est une unité de masse au même titre que le gramme ou le kilogramme, à la seule différence que l'**u.m.a** est une unité **microscopique**, c'est-à-dire extrêmement petite. On peut remarquer que la masse d'un proton ou d'un neutron est très proche d'une unité de la masse atomique.

L'unité de masse atomique est la fraction 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12. la masse d'une mole de ^{12}C est égale à 12g.

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} \cdot m_{(\text{masse d'un atome de } ^{12}\text{C})}$$

1 mol d'atome de $^{12}\text{C} \rightarrow 6,023 \cdot 10^{23}$ atomes de $^{12}\text{C} \rightarrow 12 \text{ g}$

1 atome de $^{12}\text{C} \rightarrow m_{(\text{masse d'un atome de } ^{12}\text{C})}$

$$m_{(\text{masse d'un atome de } ^{12}\text{C})} = \frac{1 \times 12}{6,023 \times 10^{23}} = 1,9923 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{donc : } 1 \text{ uma} = \frac{1}{12} \times 1,9923 \times 10^{-23}$$

$$1 \text{ uma} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

I.5.9. Volume molaire (Vm)

Le volume molaire d'une substance est le volume occupé par une mole de cette substance. Le volume molaire peut être déterminé pour toute substance dans toutes les phases (gaz, liquide, solide).

Le volume molaire d'un gaz parfait est de 22,414 L. mol⁻¹ dans les conditions normales de température et de pression (**CNTP : T= 0°C, P = 1 atm = 1.01325 . 10⁵ Pa**).

Formule générale : $V_m = \frac{V}{n}$

Cas des gaz parfaits : dans le cas des gaz parfaits, l'équation est la suivante :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{P}$$

P : la pression (atm) ;

V : le volume (L);

n : le nombre de moles (mole);

T : la température (K) ;

R : la constante des gaz parfaits

R= 0.082 atm.l.mol⁻¹.K⁻¹

I.5.10. Masse volumique et densité

I.5.10.1. Masse volumique de la solution (ρ) :

La masse volumique d'un corps est la masse d'une unité de volume de ce corps.

$$\rho = \frac{m_{(\text{solution})(\text{g})}}{V_{(\text{solution})(\text{cm}^3)}} \quad (\text{g/L, Kg/m}^3)$$

I.5.10.2. La densité (d) :

- **Solide- liquide** : la densité d'un corps solide ou liquide se calcule par rapport à l'eau. Elle est donnée par le rapport entre la masse volumique de ce corps et la masse volumique de l'eau (même volume).

$$d = \frac{\rho_{\text{corps (s ou l)}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{m_{\text{corps}}/V}{m_{\text{eau}}/V} \Rightarrow d = \frac{m_{\text{corps}}}{m_{\text{eau}}}$$

La masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3 = 1 \text{ g/ml} = 1 \text{ Kg/l} = 10^3 \text{ Kg/m}^3$.

- **Les gaz :** La densité des gaz se calcule par rapport à l'air. Elle est donnée par le rapport entre la masse d'un volume de ce gaz et la masse d'un même volume d'air dans les mêmes conditions de pression et de température.

La masse volumique de l'air est de 1,293 g/l. Dans ces mêmes conditions une mole d'air occupe un volume de 22,4 l. donc, la masse d'une mole d'air est :

$$M_{\text{air}} = 1,293 \cdot 22,4 = 29 \text{g}$$

Donc la densité d'un gaz est :

$$d = \frac{\text{masse d'un certain volume de gaz}}{\text{masse du meme volume d'air}} = \frac{\text{masse d'une mole de ce gaz}}{\text{masse d'une mole d'air}}$$

$$d = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

I.6. Les solutions

Une solution est un mélange homogène (constitué d'une seule phase) résultant de la dissolution de un ou plusieurs **solutés** (substances dissoutes) dans un **solvant** (constituant majoritaire).

$$\text{solution} = \text{soluté(s)} + \text{solvant}$$

Remarque : une solution aqueuse \Rightarrow le solvant est l'eau

I.6.1. La concentration molaire C_M ou molarité (M) : c'est le nombre de mole de soluté (n) dissout dans un volume de solution (V).

$$C_M = M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution (l)}}} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

I.6.2. La concentration massique (Cm) : c'est la masse du soluté dissoute dans un volume de solution.

$$C_m = \frac{m_{(\text{soluté})}}{V_{(\text{solution})}} \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

On a aussi :

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = M \cdot \frac{n}{V} \quad C_m = M \cdot C_M$$

I.6.3. La Normalité (la concentration normale (N)) : c'est le nombre d'équivalent gramme de soluté par unité de volume de la solution.

$$N = \frac{N_{eq-gr(soluté)}}{V_{solution} (l)}$$

$$\text{On a : } N_{eq-gr} = \frac{m_{soluté}}{m_{(équivalente\ de\ soluté)}} ; \quad m_{équivalente} = \frac{M_{soluté}}{Z}$$

$$\text{D'où } N = \frac{m_{soluté}}{V_{solution} \cdot M_{soluté}} \cdot Z = \frac{n_{soluté}}{V_{solution}} \cdot Z \quad N = C_M \cdot Z$$

Où : Z représente pour:

Les acides: le nombre de protons H⁺ libérés (**Exp:** H₂SO₄ ; H₂SO₄ → 2H⁺ + SO₄²⁻ ; Z = 2) ;

Les bases : le nombre d'ions OH⁻ libérés (**Exp:** NaOH ; NaOH → Na⁺ + OH⁻ Z= 1) ;

Les couples oxydants/ réducteurs : le nombre d'électrons échangés au cours d'une réaction d'oxydo -réduction (**Exp :** (Fe^{2+/Fe}) Fe²⁺ + 2 e⁻ → Fe_e; Z= 2) :

Les sels: Z = a . α ; avec: a: le nombre d'ions métalliques et α : la valence du métal

(**Exp :** AgNO₃, AgNO₃ → Ag⁺ + NO₃⁻ l'ion métallique est Ag, a = 1, α= 1, donc Z=1).

I.6.4. La molalité de la solution (m) : C'est le nombre de mole de soluté divisé par la masse du solvant en kilogramme.

$$m = \frac{n_{(soluté)}}{m_{(solvant\ (Kg))}}$$

I.6.5. Le titre d'une solution : c'est la masse du soluté en grammes sur le volume de la solution en millilitres (ml).

$$T_{(olution)} = \frac{m_{(soluté)}}{V_{(solution)(ml)}}$$

I.6.6. La fraction molaire Xi d'un constituant i : la fraction molaire d'un constituant i dans une solution composé de plusieurs constituants est égale au nombre de mole de ce composé i divisé par le nombre de mole total de tous les constituants.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{total}} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{ou} \quad \sum x_i = 1$$

I.6.7. La fraction massique yi d'un constituants i : c'est le rapport entre la masse du constituant i sur la masse totale de tous les constituants.

$$y_i = \frac{m_i}{m_{totale}} = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

I.6.8. Le pourcentage massique : celui-ci est obtenu par la multiplication de la fraction massique par cent.

$$Y_i(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100 = y_i \times 100$$

I.7. La dilution :

La dilution est une opération qui consiste à réduire la concentration d'une solution en ajoutant du solvant. La quantité de soluté est toujours la même, contrairement au volume qui va augmenter.

Nous avons :

$$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow n_{\text{soluté}} = C_M \cdot V_{\text{solution}}$$

Avant dilution on a : $n_{1(\text{soluté})} = C_{M_1} \cdot V_{1(\text{solution})}$

Après dilution : $n_{2(\text{soluté})} = C_{M_2} \cdot V_{2(\text{solution})}$

Sachant que le nombre de mole de soluté reste constant après dilution, on aura alors :

$$n_{1(\text{soluté})} = n_{2(\text{soluté})} \Rightarrow C_{M_1} \times V_{1(\text{solution})} = C_{M_2} \times V_{2(\text{solution})}$$

Les différentes relations étudiées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3: récapitulatif

La concentration molaire (C_M) ou la molarité (M) (mole/l)	$C_M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$
La concentration massique (C_m) (g/l)	$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$
La normalité (N) (mol/l ou N)	$N = \frac{n_{\text{eq-gr}}}{V_{\text{solution}}} = C_M \cdot Z$
La molalité (m) (mol/Kg)	$m = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}} \text{ (Kg)}}$
Le titre (T) (/ml)	$T = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}} \text{ (ml)}}$
La masse volumique (ρ) (g/cm ³)	$\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$
La densité d	Cas des liquides : $d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$ Cas des gaz : $d = \frac{M_{\text{solution}}}{29}$
La fraction molaire	$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$
La fraction massique	$y_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$
Le pourcentage massique (%)	$Y_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100$
Loi de dilution	$C_{M_1} \times V_1 = C_{M_2} \times V_2$

Chapitre II : La radioactivité

Dans la nature, la plupart des noyaux des divers atomes sont stables et ne subissent aucune modification. Cependant, les noyaux de certains atomes sont susceptibles d'être le siège de transformations, appelées « **transmutations** » : il y a passage d'un élément donné à un autre élément, présentant des propriétés physiques et chimiques différentes.

Pourquoi certains noyaux sont ils stables et d'autres sont -ils radioactifs ?

II.1. La stabilité des noyaux

Le diagramme de Ségré (figure 1) (appelé également diagramme (N, Z)), regroupe l'ensemble des nucléides qu'ils soient stables ou instables et fournit le type d'émission radioactive. Les axes sont :

- En abscisse : le nombre de protons : **Z**.
- En ordonnée : le nombre de neutrons **N = A - Z**.

Sur cette courbe nous remarquons que les points représentatifs des noyaux stables se placent au voisinage d'une courbe régulière très proche de la première bissectrice ($N=Z$), cette région située au voisinage de la bissectrice est appelée **vallée de stabilité**. L'**instabilité** des noyaux des isotopes naturels résulte, en général, soit d'un **excès de neutrons** par rapport aux **protons**, soit d'un **excès de protons** par rapport au nombre de **neutrons**, soit d'un **excès de nucléons**. L'excès de nucléons concerne tous les éléments de **Z > 83** (élément suivant le bismuth dans la classification périodique) qui sont instables.

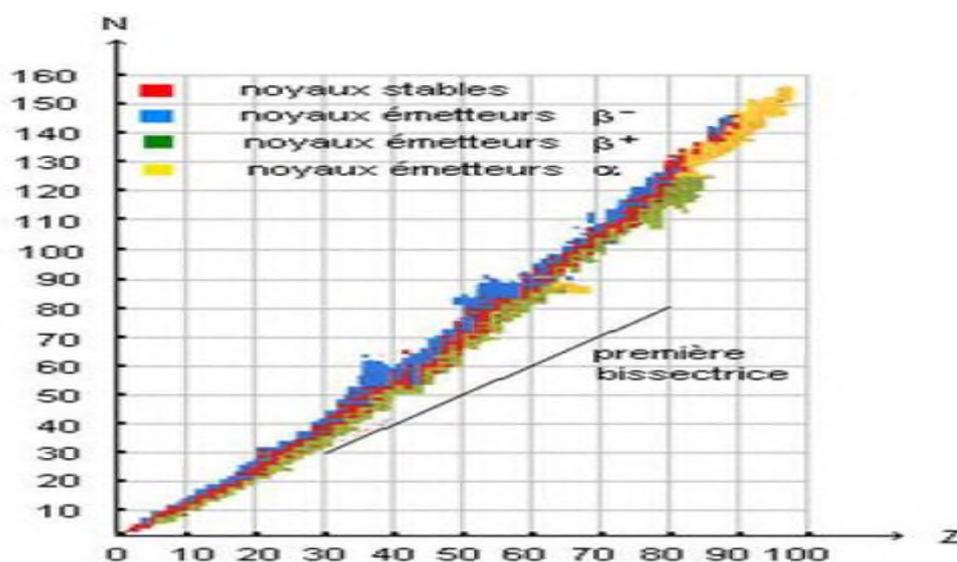


Figure 1 : Courbe de ségré

Les noyaux instables se transforment spontanément par **désintégration** et **désexcitation**, avec émission de rayonnements constituant « **la radioactivité** ».

Une désintégration : est la transformation d'un noyau « père » à un noyau « fils » appartenant à un autre élément. Elle est accompagnée de l'émission de rayonnement corpusculaire.

Une désexcitation : est la transition d'un état énergétiquement excité vers l'état fondamental.

La stabilité d'un élément quelconque dépend également de son énergie car plus l'énergie de liaison par nucléon est plus élevée, plus la stabilité est grande.

II.1.1. Energie de liaison du noyau (E_L)

L'énergie de cohésion « E_L » est l'énergie nécessaire à fournir au noyau au repos pour le séparer en ses constituants (protons et neutron selon la réaction : ${}^A_ZX \rightarrow Z + N$)

Selon la relation d'EINSTEIN, la masse peut être transformé en énergie et réciproquement.

$$E_L = \Delta m \cdot c^2$$

Δm : défaut de masse (Kg) ;

C : vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

- Lors de la décomposition d'un noyau en nucléons $\Delta m > 0$

$$\Delta m = m_{\text{théorique}} - m_{\text{réelle}} = Zm_p + (A - Z)m_n - m_{\text{réelle}} \quad \Delta m > 0$$

Exemple :

Calculer l'énergie de liaison d'un noyau d'uranium:

Données : ${}^{235}_{92}\text{U}$; $m(\text{noyau}) = 234,99332 \text{ u}$; $m(\text{proton}) = 1,00728 \text{ u}$;

$$m(\text{neutron}) = 1,00866 \text{ u}$$

$$\Delta m = Zm_p + (A - Z)m_n - m_{\text{noyau}}$$

$$\Delta m = 92m_p + (235 - 92)m_n - m_{\text{noyau}}$$

$$\Delta m = 92 \cdot 1,00728 + (235 - 92)1,00866 - 234,99332 = 1,91148 \text{ u. m. a/nucéon}$$

$$\text{On a: } 1 \text{ u. m. a} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$\text{donc } \Delta m = 1,91148 \times 1,66054 \cdot 10^{-27} = 3,17964 \times 10^{-27} \text{ Kg/nucéon}$$

L'énergie en joule/nucleon:

$$E_L = \Delta m \cdot c^2 = 3,17964 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2$$

$$E_L = 28,61676 \times 10^{-11} \text{ joule/nucéon}$$

L'énergie en joule/mole de nucléon:

On peut également calculer le défaut de masse par rapport à une mole de nucléons :

$$1 \text{ nucléon} \rightarrow 3,17964 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$N_A \text{ nucléons} \rightarrow \Delta m$$

$$\Delta m = 3,17964 \times 10^{-27} \times 6,023 \cdot 10^{23} = 19,15097 \cdot 10^{-4} \text{ Kg/mole}$$

$$E_L = \Delta m \cdot c^2 = 19,15097 \times 10^{-4} \times (3 \times 10^8)^2$$

$$E_L = 172,35873 \times 10^{12} \text{ joule/mole nucléon}$$

L'énergie en MeV:

$$1 \text{ u.m.a} \rightarrow 931,5 \text{ MeV}$$

$$E_L = 1,91148 \times 931,5 = 1779,58788 \text{ MeV}$$

Remarque

En général le joule est une unité d'énergie inadaptée aux échanges d'énergie à l'échelle microscopique de la physique nucléaire, il est cependant habituel de convertir ΔE en électrons-volts, unité d'énergie adaptée à l'échelle élémentaire.

II.1.2. Energie de liaison par nucléon

L'énergie de liaison par nucléon E_L/A d'un noyau est le quotient de l'énergie de liaison du noyau par son nombre de masse A . Elle s'exprime en général en **MeV/nucléon**. Un noyau est d'autant plus stable que son énergie de liaison par nucléon est élevée.

Pour visualiser la stabilité nucléaire des différents éléments de la classification périodique par nombre de masse A croissant, on représente la courbe $(-E_L/A)$ en fonction de A appelée **courbe d'Aston (Figure 2)**.

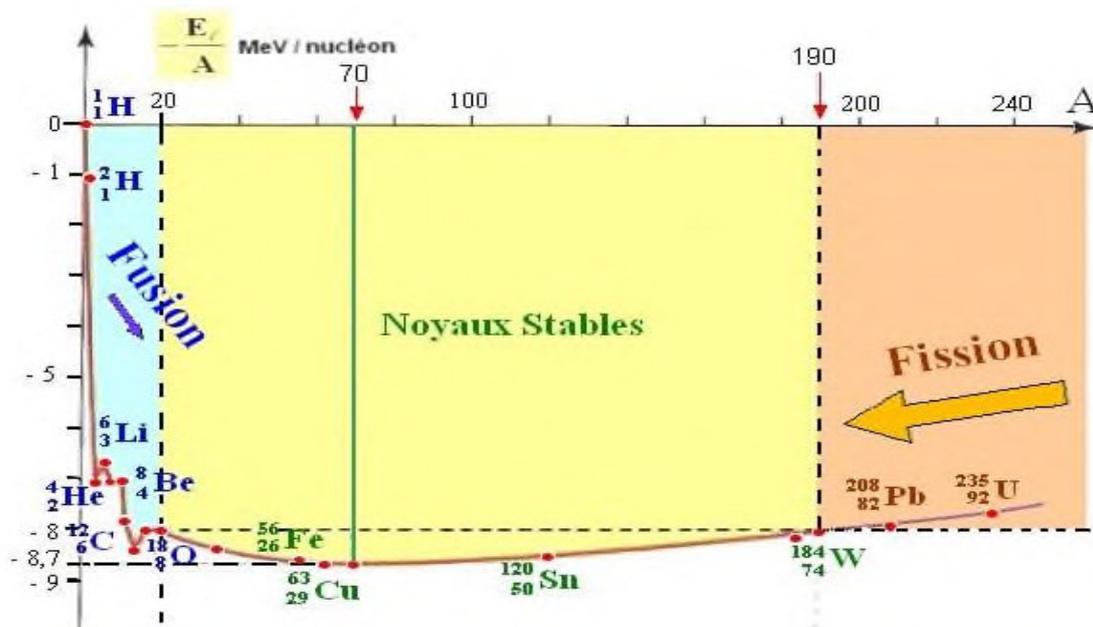


Figure.2. Courbe d'Aston

D'après la courbe on constate que Fe et Cu sont les plus stables, leur ordre de stabilité est d'environ 8,8 MeV/nucléons

En conclusion, l'examen de la courbe d'Aston indique que l'évolution vers un maximum de stabilité peut se produire soit par **fission de noyaux lourds** en noyaux plus petits, soit par **fusion de noyaux légers** en noyaux plus volumineux.

II.2. La radioactivité naturelle (spontanée)

Les désintégrations radioactives se produisent sans intervention extérieures et ne nécessitent aucun apport d'énergie préalable.

À la surface de la terre, il existe en permanence une radioactivité naturelle. Les sources extrêmes sont les roches (^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , ...) et les rayonnements cosmiques des espaces interstellaires et également les rayonnements des radioéléments fixés dans le corps humain, en particulier le ^{40}K (émetteur de α et β) dans les muscles.

II.2.1. Principaux rayonnements

II.2.1.1. Rayon α (^4_2He): Certains radionucléides lourds ($\text{N}+\text{Z} > 200$) qui ont **un excès de protons et de neutrons** se désintègrent spontanément et émettent des particules alpha (2 protons et 2 neutrons \rightarrow noyaux d'hélium). Le rayonnement α est très **ionisant**, très **énergétique** mais **peu pénétrant**.

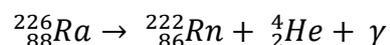
Equation bilan :



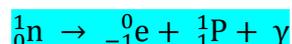
Le nucléide X est appelé « **noyau père** », le nucléide Y « **noyau fils** ».

X et Y correspondent à des éléments chimiques différents.

Exemple :



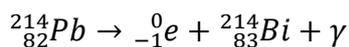
II.2.1.2. Rayonnement β^- : Les radionucléides avec **un surplus de neutrons** émettent un **électron** qui provient de la décomposition d'un neutron en un proton et un électron suivant l'équation :



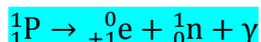
Equation bilan :



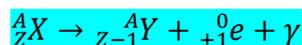
Exemple :



II.2.1.3. Rayonnement β^+ : Les radionucléides avec **trop de protons** (ou trop peu de neutrons, donc situés à droite de la courbe de stabilité) émettent **un positron** qui provient de la décomposition d'un proton en un positron et un neutron.

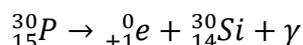


Equation bilan :



La particule notée ${}^0_{+1}\text{e}$ est un **positron** (ou positon ou antiélectron): de même masse que l'électron mais de charge opposée.

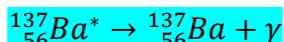
Exemple :



II.2.1.4. Rayonnement γ : Après une transformation radioactive du noyau, **le noyau fils** et normalement dans un **état excité (*)** et se désexcite en émettant un (ou plusieurs) **photons** de haute énergie gamma (γ). Le rayonnement γ est un rayonnement électromagnétique pur, donc **sans masse ni charge** mais très énergétique et il a un pouvoir pénétrant supérieure à celui de α et β et avec un pouvoir ionisant inférieur.



Exemple :



II.2.2. Lois de conservation

Lois de Soddy : Lors d'une désintégration nucléaire, il y a conservation du nombre de charge Z et du nombre de nucléons A.

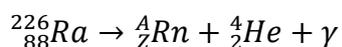
La désintégration d'un noyau X (appelé noyau père) conduit à un noyau Y₁ (appelé noyau fils) et à l'expulsion d'une particule Y₂.

L'équation de la désintégration s'écrit : ${}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^{A_1}_{Z_1}\text{Y}_1 + {}^{A_2}_{Z_2}\text{Y}_2$

Les lois **de conservation de Soddy** s'écrivent:

- Loi de conservation du nombre de masse **A** : $A = A_1 + A_2$
- Loi de conservation du nombre de charges **Z** : $Z = Z_1 + Z_2$

Exemple :



D'après les lois de soddy :

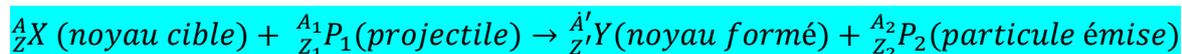
Conservation de A : $226 = A + 4$ donc $A=222$.

Conservation de Z : $88 = Z + 2$ donc $Z = 86$.

Donc la réaction de désintégration est la suivante : ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He} + \gamma$

II.3. La radioactivité artificielle

C'est une désintégration provoquée en bombardant des noyaux cibles par des projectiles (${}^1_1\text{P}$, ${}^1_0\text{n}$, ${}^4_2\text{He}$, ${}^0_{-1}\text{e}$, ...). Une réaction nucléaire s'écrit sous cette forme :



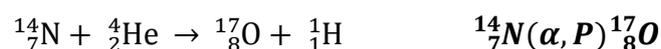
La forme abrégée est : ${}^A_Z\text{X}({}^{A_1}_{Z_1}\text{P}_1, {}^{A_2}_{Z_2}\text{P}_2){}^{A'}_{Z'}\text{Y}$

Comme pour la radioactivité naturelle, dans les réactions nucléaires, la charge totale et le nombre total de nucléons se conservent. Ces réactions s'accompagnent également d'une variation de masse correspondant à la libération (**réactions exo énergétiques**) ou à l'absorption (**réactions endoénergétiques**) d'une grande quantité d'énergie.

II.3.1. Réactions de transmutation

Les réactions de transmutations provoquées sont obtenues en bombardant les noyaux de certains atomes à l'aide des projectiles convenables tels que les **neutrons, protons, particules alpha, les électrons**... Les nucléides produits présentent des nombres de masse égal ou très proche de celui du nucléide qui a servi de cible.

Exemple :



II.3.2. La fission

Le bombardement d'un atome lourd par des neutrons provoque un véritable éclatement du noyau ; il se scinde en deux ou plusieurs noyaux de masses voisines qui s'accompagnent de l'émission de deux ou trois neutrons qui peuvent à leurs tours provoquer de nouvelles fissions. Cette réaction est accompagnée de la libération d'énergie (figure 3).

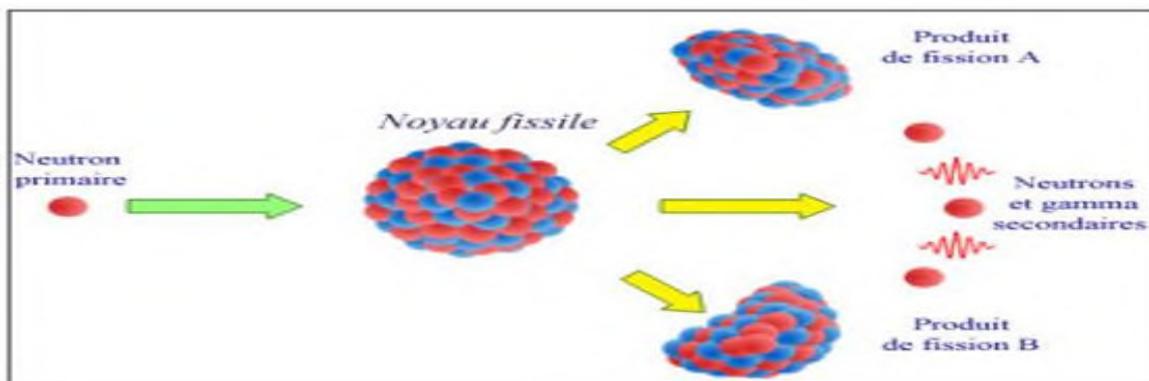
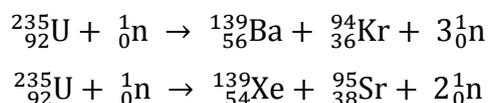


Figure.3 : Réaction de Fission

Exemple :

La fission de l'uranium 235 :



Remarque :

La réaction de fission peut être contrôlée en incorporant à la matière fissile des substances qui ralentissent les neutrons (eau lourde, graphite).

II.3.3. Fusion

C'est l'union de deux ou plusieurs noyaux légers pour donner un noyau plus lourd sous haute température. Au cours de ce processus, il ya perte de masse accompagnée d'un dégagement d'énergie (Figure 4).

Exemple :

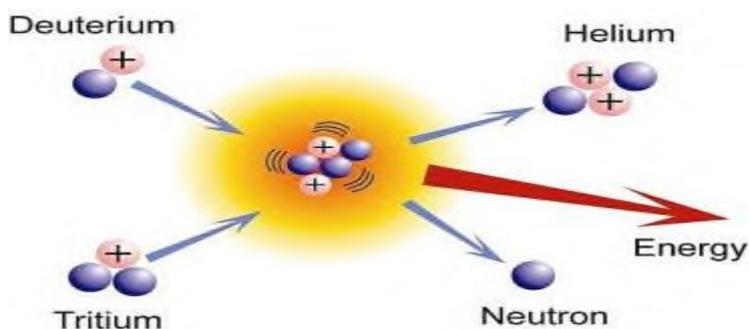
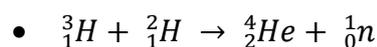


Figure.4 : réaction de Fusion



II.4. Cinétique de la désintégration radioactive

II.4.1. Aspect énergétique

Au cours d'une réaction nucléaire, les noyaux atomiques instables sont modifiés pour donner des noyaux plus stables : les noyaux formés possèdent une énergie de liaison par nucléon supérieure à celle des noyaux initiaux. Le système cède au milieu extérieur une énergie égale à la somme des énergies de liaison des noyaux formés moins la somme des énergies de liaison des noyaux initiaux :

$$E_{(\text{libérée})} = E_L(\text{noyaux formés}) - E_L(\text{noyaux initiaux}) > 0$$

On peut également calculer l'énergie libérée par la réaction avec les masses car la perte de masse du système est convertie en énergie.

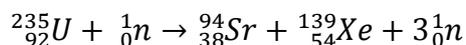
$$E_{(\text{libérée})} = (m_{(\text{noyaux formés})} - m_{(\text{noyaux initiaux})}) \times c^2$$

$$E_{(\text{libérée})} = |(m_{\text{produits}} - m_{\text{réactifs}})| \times c^2$$

$$E_{(\text{libérée})} = |\Delta m| \times c^2$$

Exemple :

Calcul de l'énergie libérée par la réaction de la fission de l'uranium :



Données :

$$m({}_{92}^{235}\text{U}) = 234,9935 \text{ u}$$

$$m({}_{38}^{94}\text{Sr}) = 93,8945 \text{ u}$$

$$m({}_{54}^{139}\text{Xe}) = 138,8892 \text{ u}$$

$$m({}_0^1\text{n}) = 1,0087 \text{ u}$$

La perte de masse lors de la réaction :

$$\Delta m = m({}_{38}^{94}\text{Sr}) + m({}_{54}^{139}\text{Xe}) + 3 \times m({}_0^1\text{n}) - m({}_{92}^{235}\text{U}) - m({}_0^1\text{n})$$

$$\Delta m = 93,8945 + 138,8892 + 3 \times 1,0087 - 234,9935 - 1,0087 = -0,1924 \text{ u}$$

$$= -0,1924 \times 1,66 \cdot 10^{-27} = -3,19384 \cdot 10^{-28} \text{ Kg}$$

Donc l'énergie libérée lors de la réaction de la fission de l'uranium 235 vaut

$$E_{(\text{libérée})} = -0,1924 \times 931,5 = -179,1244 \text{ MeV}$$

On a

$$1 \text{ MeV} \rightarrow 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

$$-179,1244 \text{ MeV} \rightarrow E_{\text{libérée}}$$

$$\text{Donc } E_{\text{libérée}} = -179,1244 \times 1,602 \cdot 10^{-13} = -2,86957 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

Elibérée < 0 donc la réaction est **exo énergétique**.

II.4.2. Aspect cinétique (Loi de décroissance radioactive)

Soit une population de N_0 atomes radioactifs identiques, considérée à un instant initial « $t=0$ ». Combien d'atomes radioactifs restera-t-il au bout d'un temps « t » ?

L'expérience montre que le nombre d'atomes dN qui se désintègrent entre l'instant « t » et l'instant « $t+dt$ » est proportionnel au nombre d'atomes « N » présent à l'instant « t » : donc

$$\frac{-dN}{dt} = \lambda \cdot N$$

Le signe (-) indique que « N » diminue de « dN » entre « t » et « $t+dt$ ».

Par intégration de l'équation précédente on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{-dN}{dt} = \lambda \cdot N &\Rightarrow \frac{-dN}{N} = \lambda \cdot dt \\ \int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt &\Rightarrow [LnN]_{N_0}^N = [-\lambda t]_0^t \\ N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \end{aligned}$$

$N(t)$: nombre de noyaux radioactifs à l'instant t .

N_0 : nombre de noyaux radioactifs à l'instant initial.

t : temps écoulé en s.

λ : constante radioactive (temps⁻¹).

II.4.2.1. La constante radioactive (λ): représente « la probabilité qu'un noyau se désintègre dans la seconde à venir ».

II.4.2.2. La période radioactive (T): La période T , ou temps de demi-vie ($t_{1/2}$) est le temps au bout duquel **la moitié des noyaux** radioactifs initialement présents se sont désintégrés.

T est défini par : $N(T) = \frac{N_0}{2}$

On peut déduire de cette définition une relation entre T et λ :

$$N(t) = N_0 \times e^{-\lambda t}$$

$$N(T) = N_0 \times e^{-\lambda T}$$

$$N(T) = \frac{N_0}{2}$$

$$N_0 \times e^{-\lambda T} = \frac{N_0}{2} \Rightarrow e^{-\lambda T} = \frac{1}{2} \quad \text{Donc : } T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

La demi vie des noyaux radioactifs peut s'étendre de fractions de secondes jusqu'à des milliards d'années. Elle est caractéristique d'un nucléide particulier.

Exemples de période :

^{14}C : 5730 ans ; ^{15}O : 2.04 min ; ^{213}Po : $4.2 \cdot 10^{-6}$ s

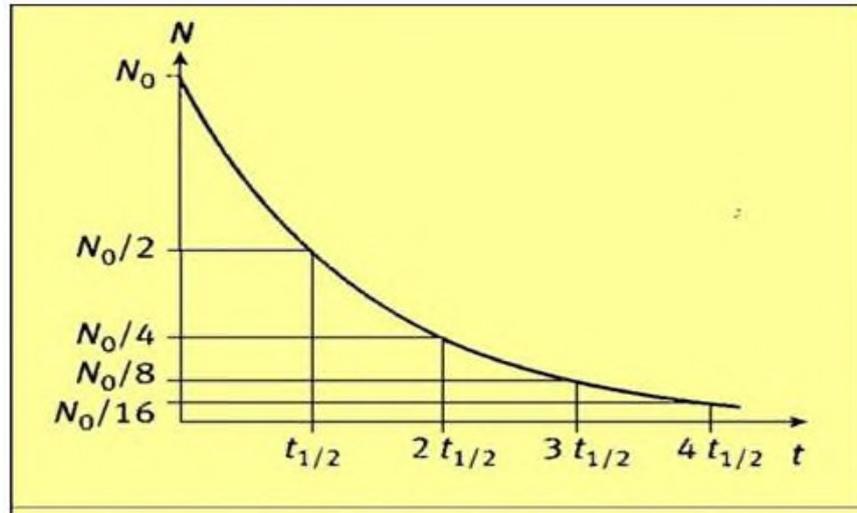


Figure 5: courbe de décroissance radioactive

On remarque d'après la figure 5 que plus le temps de demi-vie est court, plus λ est élevé, donc plus la désintégration est rapide :

$$\text{à } t_{1/2} \Rightarrow N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2} \quad \text{à } 2t_{1/2} \Rightarrow N(2t_{1/2}) = \frac{N_0}{2^2} \quad \text{à } 3t_{1/2} \Rightarrow N(3t_{1/2}) = \frac{N_0}{2^3}$$

$$\text{à } nt_{1/2} \Rightarrow N(nt_{1/2}) = \frac{N_0}{2^n}$$

II.4.3. Activité radioactive

L'activité **A** d'un échantillon radioactif est le nombre de noyaux se désintégrant par seconde. C'est aussi le nombre de particules ou de photons émis par unité de temps.

$$\mathcal{A}(t) = -\frac{dN}{dt}$$

$$A(t) = -\frac{dN}{dt} \text{ et } N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t},$$

$$\text{donc: } A(t) = -\frac{d(N_0 e^{-\lambda t})}{dt} = -N_0 \frac{d(e^{-\lambda t})}{dt} = \lambda N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$A(t) = \lambda [N_0 \cdot e^{-\lambda t}] \Rightarrow A = \lambda N \quad \text{équation d'activité}$$

En particulier : $A_0 = \lambda \cdot N_0$ et comme: $A(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow A(t) = \mathcal{A}_0 e^{-\lambda t}$

Loi de l'activité $A(t)$ est : $A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$

Les unités de l'activité radioactive « A » sont : **d.p.s** ; **d.p.m**, le Becquerel (**Bq**) et le Curie (**Ci**):

$$1\text{Bq} = 1 \text{ d.p.s}$$

$$1\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

II.5. Relation entre le nombre de noyaux N et la masse m

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole de noyaux} \rightarrow N_A \text{ noyaux} \\ n \text{ moles de noyaux} \rightarrow N \text{ noyaux} \end{array} \right\} \text{ Donc } n = \frac{N}{N_A}$$

$$\text{D'autre part } n = \frac{m}{M} \text{ d'où } \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} \text{ donc } m = \frac{N \cdot M}{N_A}$$

Avec :

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ noyaux/mol}$$

M : masse molaire en g/mol

m : masse de l'échantillon en g

Exemple :

Quelle est l'activité d'un g d'iode 131, de période radioactive T = 8,1j ?

$$\text{On a : } A = \lambda N \text{ avec : } N = \frac{m \cdot N_A}{M} \text{ et } \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \text{ don on aura}$$

$$A = \lambda \frac{m \cdot N_A}{M} \Rightarrow A = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot \frac{m \cdot N_A}{M}$$

$$A = \frac{\ln 2}{8,1 \times 24 \times 3600} \cdot \frac{1 \times 6,023 \cdot 10^{23}}{131} \Rightarrow A = 4,6 \times 10^{15} \text{ Bq}$$

II.6. Applications de la radioactivité

La radioactivité a beaucoup d'applications dans la vie courante. Nous pouvons citer :

II.6.1. Utilisation industrielle

- Production de l'énergie par fission (dans des centrales nucléaires).
- Ionisation des aliments (pour détruire les bactéries, améliorant ainsi la conservation de certains aliments).

II.6.2. Les utilisations médicales

- La radiothérapie (traitement des cancers) ;
- La radiologie ;
- Scintigraphie.

II.6.3. Datation au carbone 14

Le carbone 14 est constamment produit dans la haute atmosphère par interaction de neutrons cosmiques avec des noyaux d'azote :



Ce carbone 14 se mélange au carbone ordinaire de l'environnement et est donc intégré par tous les organismes vivants : dissolution du CO₂ dans l'eau puis absorption, photosynthèse, respiration et nutrition...

A la mort de l'organisme, l'absorption de carbone s'arrête. Si l'organisme est bien conservé, cette quantité de carbone est aussi conservée, sauf le carbone 14, radioactif qui se désintègre selon la réaction suivante :



Dès lors, grâce à la loi de décroissance radioactive, si on compare l'activité d'un échantillon encore en vie à celle d'un échantillon ancien (mort), on peut déterminer l'âge de l'échantillon ancien (objet en bois, restes humains ou animaux...).

Exemple :

Dans un échantillon de carbone prélevé sur une momie, l'activité du ${}^{14}_6C$ a diminué à la valeur 60 % de la valeur initiale. Calculer la date de la mort de la personne.

On a : $A = 0,6 \cdot A_0$

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{A_0}{A} \right)$$

$$t = \frac{5730}{\ln 2} \ln \frac{1}{0,6} = 4222 \text{ ans}$$

Remarque:

- la datation au Carbone 14, se limite à des matériaux organiques d'âge inférieur à 50 000 ans ; on considère que la méthode est fiable jusqu'à 30 000 ans.
- Ils existent plusieurs d'autres éléments radioactifs qui peuvent être utilisés dans la datation comme la méthode de Potassium/Argon ou Rubidium/Strontium... qui permettent de déterminer des âges supérieurs à 50 000ans et également le cas du plomb qui peut être utilisé pour la datation des roches (domaine de géologie).

Chapitre III : Configuration électronique et Tableau périodique

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter un outil très important pour le chimiste car il lui permet de prévoir le comportement d'un élément chimique au cours d'une réaction. Le tableau périodique rassemble également les principales informations sur un élément chimique dont un chimiste peut avoir besoin.

Nous verrons ici comment a été établi le tableau historiquement parlant mais aussi comment on l'utilise de nos jours.

III.1. Les nombres quantiques

Les nombres quantiques déterminés par l'équation de Schrödinger régissent la répartition des électrons dans les atomes. Donc l'état d'un électron dans un atome peut être décrit par quatre nombres dits quantiques et noté : (n, ℓ, m, s) .

III.1.1. Nombre quantique principal (n)

C'est un nombre entier positif non nul : $n \in \mathbb{N}^*$, il définit **la couche** ($n=1$, couche K, $n=2$; couche L,.....ces couches sont classées par ordre alphabétique). Ce nombre décrit également **l'énergie de la couche**, car plus n augmente, plus l'électron s'éloigne du noyau, ce qui conduit donc à la diminution de la force d'attraction entre l'électron et le noyau et par conséquent diminution de son énergie.

Pour une valeur de n , il existe au maximum $2n^2$ électrons dans la couche correspondante.

III.1.2. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) (ℓ)

C'est un nombre entier positif ou nul inférieur ou égal à $(n-1)$.

$$\ell \in \mathbb{N}, \quad 0 \leq \ell \leq n-1$$

Ce nombre indique **la sous couche** qui est défini par une lettre.

Sous-couche	s	p	d	f
ℓ	0	1	2	3
Origine du nom	Sharp (simple)	principal	Diffuse	fundamental

Dans une couche définie par une valeur de n , on trouve n valeurs de ℓ et donc n sous-couche.

III.1.3. Nombre quantique magnétique ou tertiaire (m)

C'est un entier relatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$. $m \in \mathbb{Z}$, $-\ell \leq m \leq +\ell$

Il définit l'orbitale atomique ou la case quantique. Pour une sous couche définie par une valeur de ℓ , on trouve $(2\ell+1)$ valeurs de m , donc $(2\ell+1)$ cases quantiques (c'est toujours un nombre impair). Ce nombre indique aussi l'orientation de l'orbitale atomique dans l'espace.

III.1.4. Nombre quantique de spin s

Spin signifie le mouvement de rotation rapide de l'électron autour de lui-même. Il définit l'orientation de l'électron dans un champ magnétique. Par convention on attribue le sens d'une flèche en haut pour la valeur $+1/2$ et le sens de la flèche en bas pour la valeur $-1/2$.

$$\boxed{\uparrow} \quad s = +\frac{1}{2} \qquad \boxed{\downarrow} \quad s = -\frac{1}{2}$$

Exemple :

Niveau d'énergie (n)	Couche	« l » est sous couche	« m »	Sous-couches et cases quantiques
1	K	0 (s)	0	1s <input type="checkbox"/>
2	L	0 (s) 1 (p)	0 -1, 0, 1	2s <input type="checkbox"/> 2p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
3	M	0 (s) 2 (p) 3 (d)	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2	3s <input type="checkbox"/> 3p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> 3d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

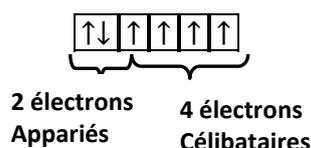
Remarque : on peut généraliser et dire qu'une couche définie par le nombre « n » possède « n » sous-couche et contient n^2 cases.

III.2. Configuration électronique d'un atome

Pour établir la configuration électronique d'un atome poly électronique dans son état fondamental, trois règles doivent être appliquées : le principe de Pauli, la règle de Klechkowski et la règle de Hund.

III.2.1. Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder quatre nombres quantiques identiques. Les électrons se placent dans les cases quantiques de manière à remplir chaque case quantique au maximum par deux électrons à condition que leur spin soit différent. L'un possédant un nombre quantique de spin (-1/2) et l'autre un nombre quantique de spin (+1/2). Lorsqu'une orbitale (case quantiques) est doublement occupée, on dit que les électrons sont **appariés (diamagnétiques)**. Un électron seul dans une case quantique est dit **célibataire (paramagnétique)**.

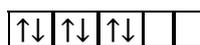
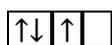


III.2.2. Règle de remplissage de Hund (règle de maximisation du spin)

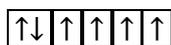
Dans une même sous couche la configuration la plus stable (c'est -à-dire celle de l'état fondamental) est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins identiques est maximal. Lors du remplissage d'une sous-couche par des électrons, il faut choisir le sens du gauche à droite et commencer à mettre dans chaque case un électron et si il nous reste encore des électrons, on procède à leur doublement.

Exemple :

Ecriture fausses



Correction



Par convention on met toujours le premier électron dans une case avec un spin +1/2 et le deuxième avec un spin de signe opposé -1/2.

III.2.3. Règle de stabilité de Klechkowsky

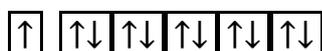
Le remplissage des orbitales atomiques se fait par ordre **(n + l) croissant**. Dans le cas où deux orbitales atomiques possèdent **un même (n+l)**, la sous-couche de plus petite énergie et celle qui possède la valeur **« n » la plus petite**.

Klechkowski a trouvé une méthode simple qui permet de déterminer l'ordre énergétique croissant de toutes les sous-couches sans calculer la somme (n+l).

${}_{29}\text{Cu}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \cdot\cdot 4s^2 3d^9$ L'atome est moins stable



${}_{29}\text{Cu}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \cdot\cdot 4s^1 3d^{10}$



En effet, une sous-couche 3d pleine ou à moitié remplie associée à une couche 4s à demi pleine est favorisée devant une sous couche 4s remplie avec une sous-couche 3d comportant 4 électrons de même spin.

III.3. Electrons de valence, électrons de cœur

Les propriétés chimiques d'un élément s'expliquent par le comportement des électrons périphériques qui sont peu liés au noyau. Deux catégories d'électrons sont donc distinguées : **les électrons de valence** (qui régissent la réactivité) et **les électrons de cœur** (peu engagés dans la réactivité chimique).

III.3.1. Electrons de valence

Les électrons de valence sont les électrons de la couche de plus grand nombre quantique **n** auxquels sont ajoutés les électrons d'une sous-couche en cours de remplissage (non saturée) (sauf d^{10} et f^{14} saturées). Ce sont des électrons qui interviennent dans les liaisons chimiques

Exemple :

${}_{33}\text{As}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \cdot\cdot 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Le nombre d'électrons de valence est égal à : 5

III.3.2. Electrons de cœur

Tous les autres électrons.

Exemples :

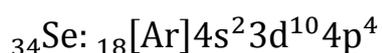
${}_{6}\text{C}: \underbrace{1s^2}_{\text{Electrons de cœur}} \cdot\cdot \underbrace{2s^2 2p^2}_{\text{Electrons de valence}}$

${}_{17}\text{Cl}: \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{\text{Electron de cœur}} \cdot\cdot \underbrace{3s^2 3p^5}_{\text{Electron de valence}}$

${}_{34}\text{Se}: \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}_{\text{Electron de cœur}} \cdot\cdot \underbrace{4s^2 3d^{10} 4p^4}_{\text{Electron de valence}}$

Pour simplifier l'écriture des configurations électroniques, on peut remarquer que l'ensemble des électrons de cœur correspondent à la structure électronique du gaz rare qui précède l'élément dans la classification électronique.

Exemples :



III.4. Classification périodique

Dans le tableau périodique les éléments sont rangés de gauche à droite par ordre croissant du numéro atomique Z . La classification actuelle se présente sous forme d'un tableau de sept lignes numérotés de haut vers le bas, appelées « **périodes** » et dix-huit colonnes numérotées de gauche à droite appelées « **groupes** »

Pour situer un élément dans le tableau périodique on doit définir deux coordonnées ; horizontale (**période**) et verticale (**groupe**) (Figure 1).

Remarque :

- Le tableau périodique devrait comporter 32 colonnes et 7 lignes, mais pour diminuer l'encombrement du tableau on représente deux séries d'éléments de $Z = 58$ à 71 et de $Z = 90$ à 103 en dessous du tableau principal qui comporte 18 colonnes (groupes) et 7 lignes (périodes).
- Les deux premières colonnes (**colonnes 1 et 2**), correspondant au remplissage des sous-couches **ns** constituent le **bloc s**.
- Les 10 colonnes suivantes (**colonnes 3 à 12**), correspondant au remplissage des sous-couches **(n-1) d** constituent le **bloc d**.
- Les 6 dernières colonnes (**colonnes 13 à 18**), correspondant au remplissage des sous-couches **np** constituent le **bloc p**. Le tableau annexe constitue le **bloc f**.

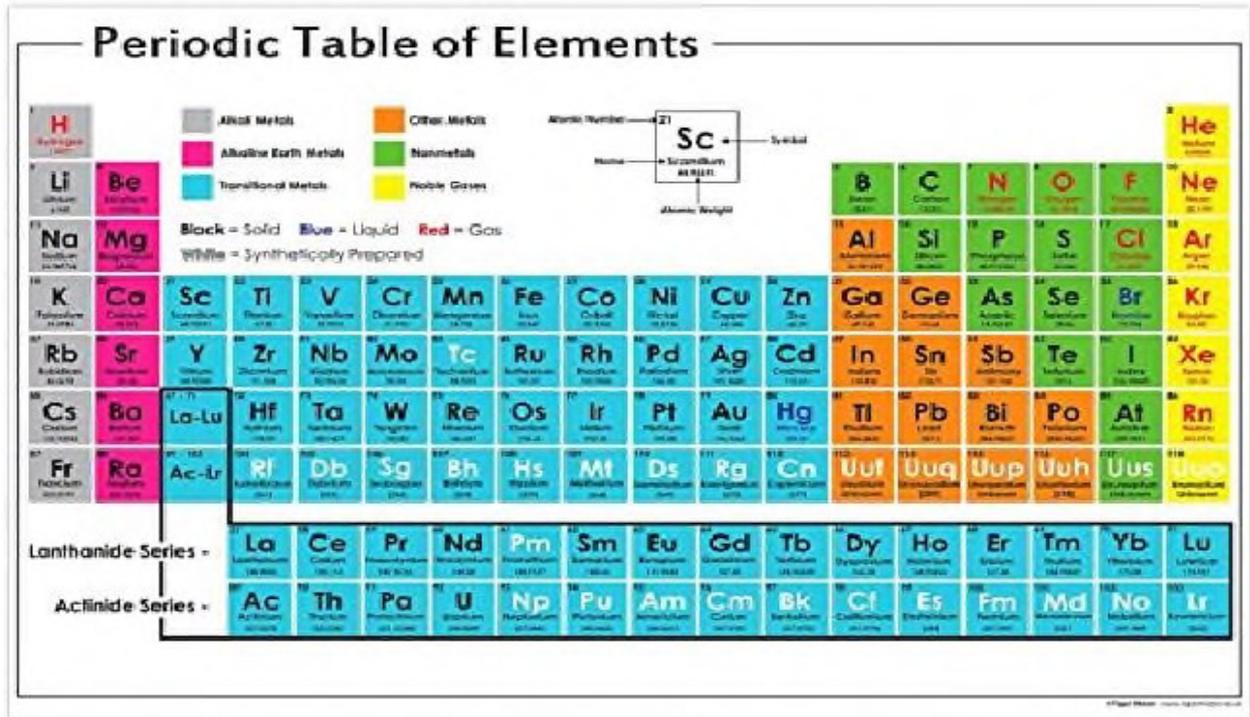
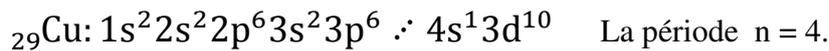


Figure 1 : Tableau périodique.

III.4.1. La période

C'est une ligne horizontale du tableau périodique. Elle est égale à la valeur du « n » la plus élevée dans la configuration électronique de l'atome.

Exemple :



III.4.2. Le groupe et la colonne

C'est la colonne verticale du tableau périodique. Elle est égale aux **nombre d'électrons de valence** (sans dépasser le chiffre 8). Le groupe est représenté avec **les chiffres romains**.

Nombre d'électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Groupe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		

III.4.3. Le sous- groupe

Si la configuration électronique d'un atome se termine par les sous-couches « s » et « p », c'est le sous- groupe « A ». Alors que si la configuration se termine par la sous- couche « d », c'est le sous groupe « B »

Exemple :

$_{34}\text{Se}:_{18}[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^4$ Groupe : VI, sous groupe : « A » (bloc : p)

$_{24}\text{Cr}:1s^22s^22p^63s^23p^6 \cdot 4s^23d^4$ Groupe : VI, sous groupe : « B » (bloc : d)

$_{29}\text{Cu}:1s^22s^22p^63s^23p^6 \cdot 4s^13d^{10}$ Groupe : I, sous groupe : « B » (bloc : d)

III.5. Familles des éléments chimiques

Une **famille** représente la **colonne** verticale du tableau périodique, elle renferme les éléments ayant **des propriétés similaires**.

- **Les alcalins** : c'est les éléments de la colonne **1** ou groupe **IA** sauf l'hydrogène « H ».
- **Les alcalino-terreux** : c'est les éléments de la colonne **2** ou groupe « **IIA** ».
- **Les halogènes** : c'est les éléments de la colonne **17** ou groupes **VIIA** ».
- **Les non métaux** : c'est les éléments des colonnes **13, 14, 15** ou groupes **IIIA, IVA, VA**.
- **Les chalcogènes** : c'est les éléments de la colonne **16** ou groupe **VIA**.
- **Les gaz rares** : c'est les éléments de la colonne **18** ou groupe **VIIIA**.
- **Les métaux de transition** : c'est les éléments du bloc « **d** » (groupe **IIIB - VIIIB**)

III.6. L'ion le plus stable d'un élément chimique

Un ion est stable, si sa configuration externe est identique à celle d'un gaz rare.

Lorsque on arrache des électrons à un atome, on commence par les électrons qui appartiennent à la couche la plus externe (**n le plus élevé**). Dans le cas où on a le même n, on commence à arracher les électrons du « **l** » **le plus élevé**.

- **Cas des éléments du bloc S** : dans ce bloc on définit deux familles d'éléments chimiques à savoir les alcalins (éléments du groupe **IA**) et les alcalino-terreux (groupe **IIA**). Ces éléments sont des métaux donc de bons conducteurs d'électricité et de ce fait perdent facilement leurs électrons pour donner des cations dont sa configuration est celle du gaz rare qui les précèdent.

Exemple :

- **Alcalin** :

$_{11}\text{Na}:_{10}[\text{Ne}]3s^1$ L'ion stable est : $\text{Na}^+ :_{10}[\text{Ne}]3s^0$

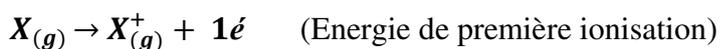
- **Alcalino-terreux** :

$_{20}\text{Ca}:_{18}[\text{Ar}]4s^2$ L'ion stable est : $\text{Ca}^{2+} :_{18}[\text{Ar}]4s^0$

- **Les éléments du bloc p** : définit 4 familles chimiques à savoir les non métaux), les chalcogènes, les halogènes et les gaz rares. L'atome de ce bloc soit perd des électrons pour acquérir la configuration du gaz rare qui le précède en formant un cation ou bien gagne des électrons pour acquérir la configuration du gaz qui le suit en formant un anion. **La possibilité la plus stable est celle qui présente la charge la plus petite en valeur absolue.**
- **Les éléments du bloc d** : représente la famille des métaux de transition qui sont de bons conducteurs d'électricité et perdent facilement leurs électrons pour donner des cations dont la structure est celle d'un gaz rare qui les précède ou qui possèdent la sous couche « d » stable, c'est-à-dire **d⁵** ou **d¹⁰**.

III.7. Evolution de quelques propriétés atomiques dans le tableau périodique

III.7.1. L'énergie de première ionisation E_i : est l'énergie minimale à fournir à un atome isolé gazeux pour lui arracher un premier électron situé sur la couche externe. Ce terme ne concerne que la formation de cations.

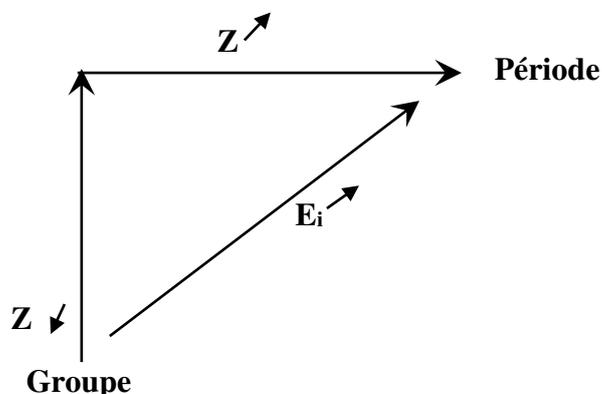


- *Evolution de l'énergie d'ionisation selon une même période :*

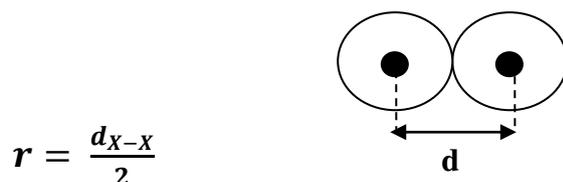
Quand **Z augmente** → **le nombre de protons augmente** → la force d'attraction augmente (entre le noyau et les électrons). Ainsi les électrons sont attirés par le noyau et il serait difficile de les arracher donc, il faut **une énergie importante**.

- *Evolution de l'énergie d'ionisation selon le même groupe :*

Quand **Z augmente** → **le nombre de couches augmente** → la force d'attraction diminue → **l'énergie d'ionisation diminue**.

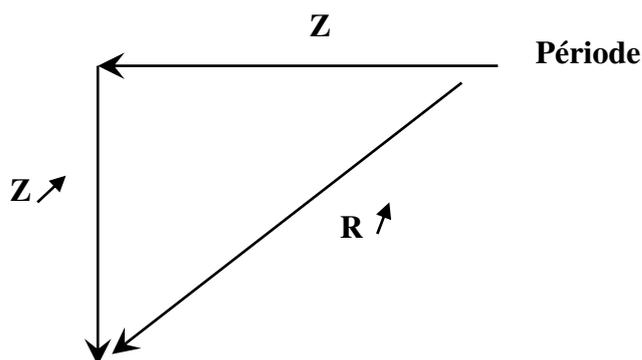


III.7.2. Le rayon atomique : nous assimilons les atomes (X) à des sphères de rayon r. on le défini également comme la mi-distance entre deux atomes voisins d'un même élément.

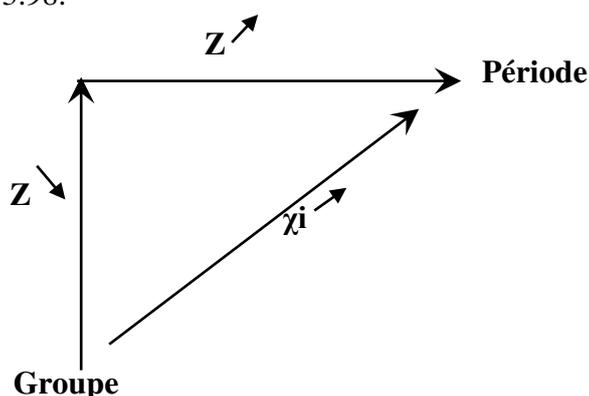


Evolution de rayon atomique selon la même période : le rayon est une fonction décroissante de Z car quand **Z augmente**, **le nombre de protons augmente** et **la force d'attraction entre le noyau et les électrons augmente** aussi. Donc, les électrons seront plus attirés vers le noyau et le nuage électronique va diminuer et donc **diminution du rayon atomique**.

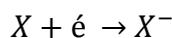
Evolution de rayon atomique selon la même colonne : quand **Z augmente**, **le nombre de couche augmente** et **la force d'attraction noyau-électrons diminue**. De ce fait les électrons sont éloignés du noyau et le nuage électronique va augmenter et donc **l'augmentation du rayon atomique**.



III.7.3. Electronegativité χ : est une grandeur relative sans dimension qui détermine l'aptitude d'un atome à attirer à lui le doublet électronique qui le lie à un autre atome. En excluant la dix-huitième colonne, **l'électronegativité augmente de gauche vers la droite** et **du bas vers le haut** dans le tableau périodique : le fluor est l'élément le plus électro-négatif avec une valeur égale à 3.98.



III.7.4. L'affinité électronique (AE) (énergie d'attraction) : cette énergie est définie par le processus d'attachement d'un électron à l'atome conduisant à un ion négatif selon cette réaction :



En général l'anion formé est plus stable que l'atome neutre. **L'affinité électronique suit la même variation que l'énergie d'ionisation et de l'électronégativité** dans le tableau périodique.

Exemple :

Classer ces éléments (Cl, P, Na et F) par ordre croissant de l'énergie d'ionisation.

$_{17}\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	Groupe : VII _A , période : 3
$_{15}\text{P}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	Groupe : V _A , période : 3
$_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	Groupe : I _A , période : 3
$_{9}\text{F}: 1s^2 2s^2 2p^5$	Groupe : VII _A , période : 2

Selon la même période **Z** augmente, **E_i** augmente donc :

$$E_i(_{11}\text{Na}) < E_i(_{15}\text{P}) < E_i(_{17}\text{Cl})$$

Selon le même groupe **Z** augmente, **E_i** diminue donc :

$$E_i(_{17}\text{Cl}) < E_i(_{9}\text{F})$$

L'ordre global de l'énergie d'ionisation est le suivant :

$$E_i(_{11}\text{Na}) < E_i(_{15}\text{P}) < E_i(_{17}\text{Cl}) < E_i(_{9}\text{F})$$

Chapitre IV : Les liaisons chimiques

Dans l'univers tous les corps tendent à acquérir un état de stabilité maximale. Les atomes n'en font pas exception : ils acquièrent cette stabilité par formation de liaisons chimiques avec d'autres atomes.

À part les gaz inertes (dernière colonne de la classification périodique), qui sont monoatomiques, tous les atomes sont engagés dans des liaisons chimiques, formant des molécules et/ou des solides ou des liquides.

IV.1. Définition

La liaison chimique est causée par **une force électrostatique d'attraction** qui retient un groupe d'atomes pour former une molécule ou une substance chimique. Cette liaison **se forme entre les électrons de valence des atomes qui se lient** dans le but de donner à chaque atome lié une structure stable tout en respectant la règle de duet (2 électrons sur la couche externe) et de l'octet (8 électrons sur la couche externe).

- **Règle de l'Octet** : un atome qui présente une structure électronique similaire à celle des gaz rares, **soit 8 électrons**, dans la couche de valence, présentera une stabilité importante ($Z > 4$).
- **Règle de Duet** : les éléments ayant $Z \leq 4$ évoluent souvent de manière à acquérir la structure électronique de l'hélium (He). Ils portent alors deux électrons (un duet) sur leur couche externe.

IV.2. Types de liaisons

Les liaisons sont classées en fonction de l'énergie qu'il faut mettre en œuvre pour les rompre, ce qui conduit à distinguer les liaisons fortes et les liaisons faibles.

IV.2.1. Les liaisons fortes : Pour briser les liaisons fortes, il faut fournir des énergies de dissociation **supérieure à 100 kJ/mol**. On distingue trois types de liaisons fortes dont la nature de celles-ci dépend de la **différence d'électronégativité entre les atomes** qui les forme.

IV.2.1.1. La liaison covalente

Elle existe sous quatre formes :

- **Liaison covalente pure**

Dans ce cas les **deux atomes qui forment la liaison sont identiques** et la répartition du nuage électronique entre les deux est homogène.

Exemple : la molécule H₂

- **Une liaison covalente à caractère ionique**

Les deux atomes qui forment la liaison **sont différents** et possèdent une **faible différence d'électronégativité** ($\Delta\chi \leq 1,7$).

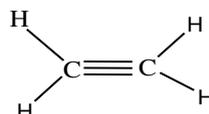
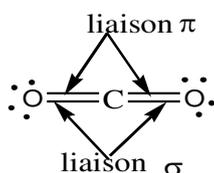
Exemples :

O-H ($\Delta\chi = 1,24$), N-H ($\Delta\chi = 0,84$).

- **Liaison covalente multiple**

Il peut se former **plusieurs liaisons de covalence entre deux même atomes**. On distingue alors **une liaison σ** (recouvrement axial des deux orbitales atomiques) et une **ou deux liaisons π** (recouvrement latéral de 2 orbitales atomiques). La liaison π est moins forte qu'une liaison σ .

Exemples :



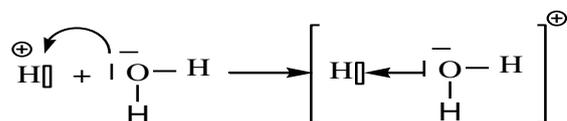
- **Liaison covalente dative (de coordinance) ou semi-polaire**

Elle est obtenue lorsque **le doublet d'électrons mis en commun entre les deux atomes est apporté par un seul atome** (**atome donneur**), n'ayant plus d'électrons célibataires, à un atome ayant une orbitale atomique libre (**atome accepteur**).



Exemples :

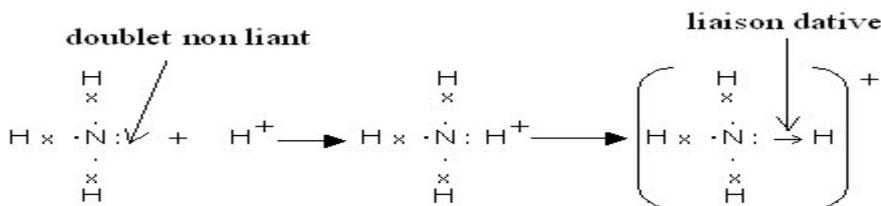
- **H₃O⁺**



L'ion hydrogène a de la place pour deux électrons sur sa dernière couche. En effet, la dernière couche de l'ion H⁺ est vide. On dit que l'ion H⁺ possède une **lacune électronique**.

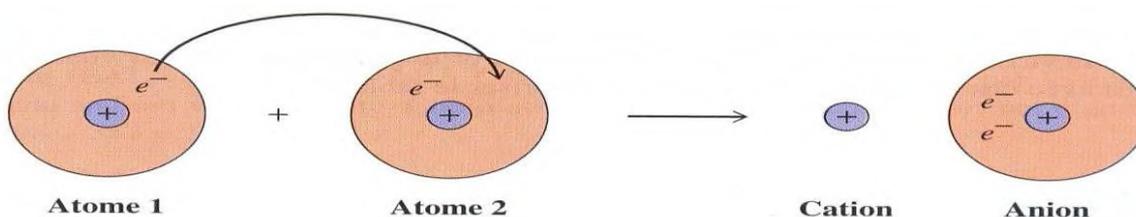
Par contre, l'atome d'oxygène de la molécule d'eau possède deux **doublets électroniques** sur sa dernière couche.

- **NH₄⁺**



IV.2.1.2. Liaison ionique

Elle se forme entre atomes **d'électronégativités très différentes**. Cette différence doit dépasser généralement la valeur **1,7**. Dans cette liaison les atomes ne partagent pas d'électrons mais ils les échangent. Cette liaison assure la cohésion des édifices ioniques appelés cristaux dont la forme géométriques sont parfaitement connues ; les cristaux sont des édifices très solides.

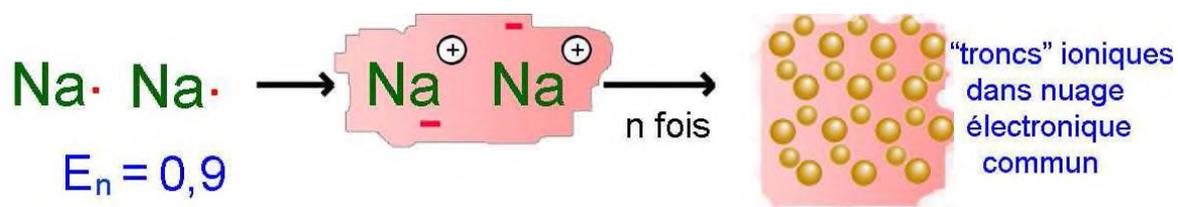


Exemple : NaCl



IV.2.1.3. Liaison métallique

Elle s'établit entre des atomes (d'un métal) **d'électronégativités faibles** et **possédant peu d'électrons sur leur couche externe**, mais elle ne peut se former que s'il y a un nombre suffisamment grand de tels atomes.



Certaines propriétés physiques des métaux peuvent être expliquées par le caractère spécifique de la liaison métallique. Par exemple :

- Les métaux ont tendance à briller car les photons sont plus facilement absorbés par des électrons libres ;
- Le mouvement permanent des électrons explique la bonne conductivité électrique et thermique des métaux ;

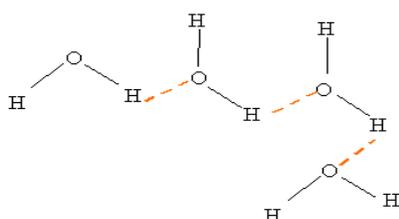
IV.2.2. Les liaisons faibles : ont des énergies de dissociation allant d'environ **1 à 50 kJ·mol⁻¹**. Ces liaisons sont dues à **des forces de cohésion** qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées.

IV.2.2.1. Liaison d'hydrogène

La liaison hydrogène se produit entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome très électronégatif (comme O, F, N et Cl) et un autre atome très électronégatif qui est, lui aussi, déjà engagé dans une molécule. Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par cet atome et une charge partielle positive apparaît sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par le troisième atome. Il ne s'agit pas d'une liaison à proprement parler, c'est pourquoi on la désigne aussi par **pont Hydrogène**.

Exemple :

Dans l'eau, même liquide, il y a un véritable réseau de liaisons H, ce qui explique la valeur élevée de la température de fusion et d'ébullition. Lors de la fusion ou de l'ébullition, en effet, les molécules gagnent en liberté et cela implique, pour l'eau, la cassure d'un certain nombre de liaisons H. Ces liaisons H sont intermoléculaires.



IV.2.2.2. Les liaisons de Van der Waals

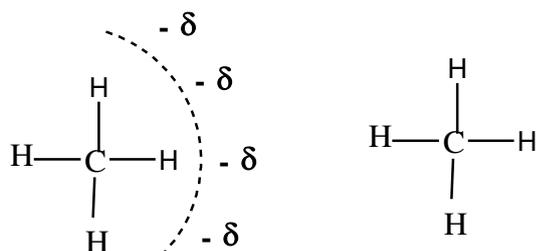
Les interactions de Van der Waals sont des interactions **électriques de faible intensité** entre des atomes, entre des molécules ou entre des molécules et un cristal. Ces liaisons mettent en jeu des énergies de l'ordre de 5 à 10% de celles des liaisons hydrogènes. Elles jouent cependant un rôle très important en assurant la cohésion des composés neutres ou peu polaires. Elles s'établissent à plus grande distance que les liaisons hydrogènes. Il existe plusieurs types de forces de Van der Waals :

- Les interactions entre molécules polaires.
- Les interactions entre molécules apolaires, comme les gaz monoatomiques rares, les corps simples diatomiques (N₂, O₂, I₂, ...) ou les molécules polyatomiques symétriques (CO₂, CCl₄).
- On rencontre aussi des interactions entre molécules polaires et molécules apolaires.

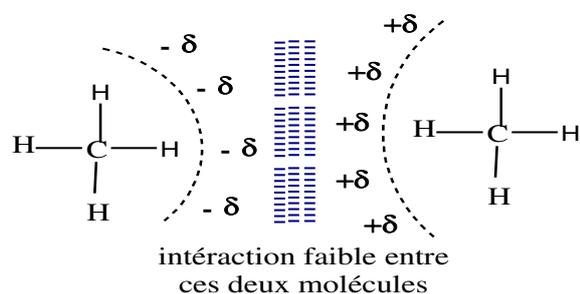
a) **Les forces de London** : correspondent aux interactions entre **des molécules apolaires** (par exemple CH₄). Ces interactions sont induites par les fluctuations de la densité d'électrons.

Exemple :

Pour la molécule CH₄, la différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène est trop faible et le moment dipolaire de cette molécule est nul. Donc cette molécule est apolaire. Les électrons de cette molécule sont en mouvement permanent autour des noyaux : les molécules apolaires peuvent devenir polaires à un instant *t* (peu de temps) (dipôles instantanés).



A l'approche d'un dipôle instantané, une molécule apolaire peut devenir polaire (un dipôle induit)



Les interactions entre dipôles instantanés sont très faibles mais leurs effets sont permanents. Ces interactions s'appellent **les forces de dispersion de London**. Leurs températures d'ébullition sont trop faibles (la température d'ébullition de méthane est de -160°C).

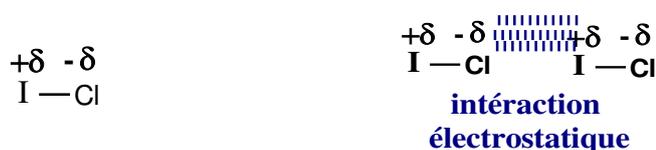
b) Les forces de Keesom : correspondent aux interactions entre **des molécules polaires**.

L'interaction apparaît entre **les charges partielles** portées par ces molécules. Chaque molécule est considérée comme **un dipôle permanent**.

Exemple :

La molécule d'iodure de chlore **ICI** est polaire, donc elle forme un dipôle avec un pôle négatif et un pôle positif.

Comme les charges peuvent s'attirer entre elles, la charge négative de chlore d'une molécule va être attirée par la charge positive de l'iode d'une autre molécule, il se forme donc une **interaction électrostatique** qui maintient ces deux molécules.



Ces interactions entre dipôles permanents assurent la cohésion du solide constitué de molécules polaires.

c) Liaison de Debye : La présence d'une molécule polaire (dipôle permanent) devant une molécule apolaire va influencer sur le nuage électronique de cette dernière et induire ou créer un dipôle induit (ou non permanent). Dans ce cas on parle d'interaction de type dipôle permanent-dipôle induit.

IV.3. Représentation de Lewis

Ce modèle permet d'établir **une représentation schématique de la formation de liaisons** à partir de la structure électronique des atomes, toutes en suivant les étapes décrites ci-dessous.

1. On comptabilise tous les électrons disponibles « Ne ».

$$N_e = \sum N_v - Z$$

N_v : électrons de valence

Z : la charge élémentaire portée par l'atome ($Z > 0$ pour un cation et $Z < 0$ pour un anion).

✓ **Si N_e est pair** donc le nombre de doublet est $\frac{N_e}{2}$

✓ **Si le N_e est impair**, le nombre de doublet est égale à $\frac{(N_e - 1)}{2}$

2. Choisir l'atome central.

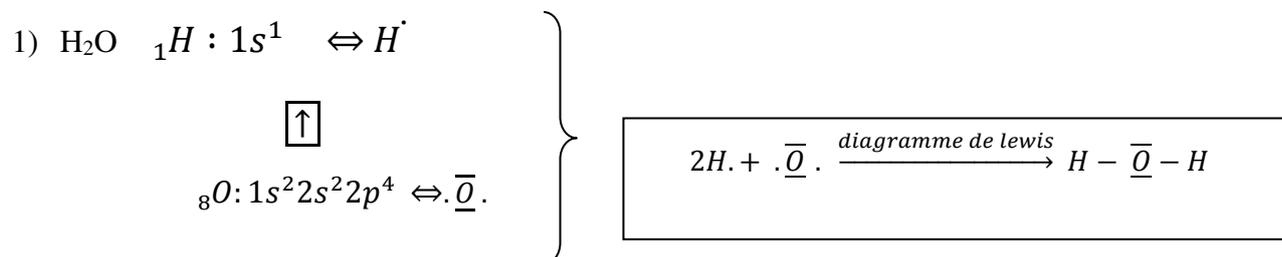
3. Disposer les symboles chimiques des atomes afin que les atomes terminaux entourent l'atome central.

4. Utiliser les doublets pour former des liaisons simples entre atome central et chacun de leurs voisins.
5. Compléter l'octet de chaque atome externe en lui rajoutant le nombre de doublets nécessaires.
6. Envisager une ou plusieurs liaisons multiples s'il manque des électrons pour satisfaire la règle de l'octet de l'atome central.
7. Respecter l'électronégativité des atomes.
8. Attribuer à chaque atome sa charge formelle.

***Choix de l'atome central A :** le choix de l'atome central repose sur trois conditions à savoir :

- 1- On choisit l'atome **dont le coefficient stœchiométrique est le plus petit**. Sinon on passe à la deuxième condition.
- 2- On choisit l'atome dont **le nombre d'électrons célibataires dans la couche de valence est le plus élevé** sinon on passe à la troisième condition.
- 3- On choisit l'atome dont le **numéro atomique Z est le plus élevé**.

Exemple :

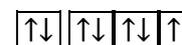
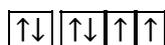
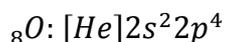
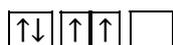


Le nombre total d'électrons de valence est : $N_e = (N_v(\text{O}) + 2 \cdot N_v(\text{H})) - 0 = 6 + 2 \cdot 1 = 8$ électrons

Le nombre de doublet est $\frac{N_e}{2} = 4$ (2 doublets liant et 2 non liant).

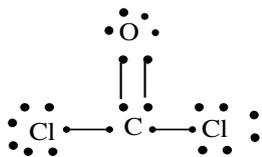
2) On considère la molécule suivante : COCl_2

*On comptabilise tous les électrons de valence

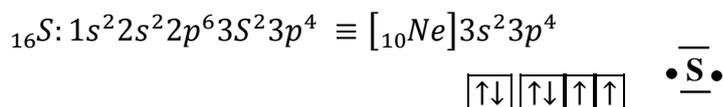


$N_v = 4 + 6 + 7 \cdot 2 = 24$ é le nombre de doublet est $(24/2 = 12)$.

2. On réalise des liaisons de covalence simples entre l'atome central et les atomes périphériques.

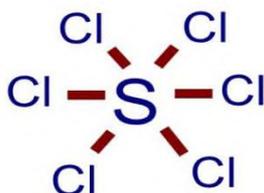
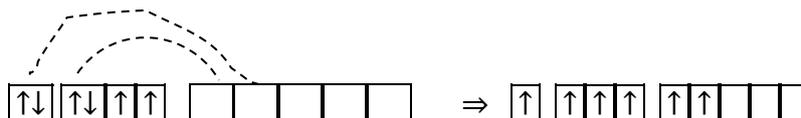


• **SCl₆**



L'atome de chlore ne peut se lier avec l'atome central que par la formation d'une liaison simple formée par deux électrons célibataires (S-Cl). Pour que les 6 atomes de chlore se lient à l'atome du soufre, il faut que ce dernier présente 6 électrons célibataires pour faire 6 liaisons simples chose que le soufre à son état fondamental ne possède pas ??

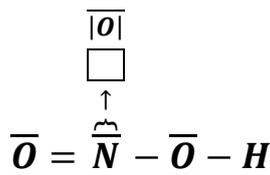
Le soufre doit passer à un état excité pour faire apparaître les 6 électrons célibataires. Cet atome possède trois couches dont la dernière à trois sous couches :



Remarque :

Dans le cas des oxacides (acides qui possèdent des « O » dans leur formules) de formule générale **H_mXO_n** (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) chaque (hydrogène) « **H** » doit être lié à un oxygène (**O**).

Exemple :



****Doublets liants et non liants :** lorsque la liaison est constituée, les électrons de valence partagés par les atomes constituent les « **doublets liants** » ou « **paires liantes** ».

Les doublets non partagés d'électrons de valence sont appelés soit « **doublets non liants** » ou « **paires non liantes** », soit **doublets libres** (**paires libres**).

IV.3.1. Charge formelle

On comptabilise pour chaque atome le nombre d'électrons qui lui appartiennent en propre.

$$N_a = \sum \dot{e} \in DNL + \frac{1}{2} \sum \dot{e} \in DL$$

($\frac{1}{2}$ Parce que chaque électron d'un doublet liant appartient à deux atomes)

$$\text{Soit : } N_a = 2Nbre_{DNL} + Nbre_{DL}$$

C_F : charge formelle : $C_F = e \times (N_v - N_a)$ (e : est la charge élémentaire)

IV.4. Polarisation des liaisons

Lorsque deux atomes liés par covalence **sont identiques** (Cl_2 , H_2 , O_2 ,...) le doublet qu'ils ont en commun est également partagé entre eux. Il se trouve en moyenne à égale distance des deux noyaux, **l'ensemble du nuage électronique est symétrique** par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de la liaison, équidistant des noyaux.

Mais **si les deux atomes ne sont pas les mêmes** (HCl , H_2O , $NaCl$,...) l'un est toujours plus électronégatif que l'autre, et il attire plus fortement le doublet.

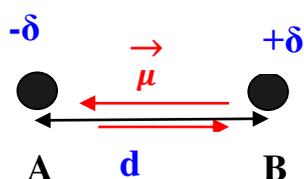
Le nuage électronique n'est plus symétrique et il est déplacé vers l'atome le plus électronégatif. Donc la liaison est dite **covalente polarisée**.

L'atome le plus électronégatif présente un excès de charge négative et l'atome le moins électronégatif présente un excès de charge positive.

IV.4.1. Le moment dipolaire

Le moment dipolaire (électrique) d'une liaison A-B est une grandeur vectorielle $\vec{\mu}_{A-B}$ caractérisant la polarisation de cette liaison.

Une molécule polaire est assimilée à un dipôle, formé par l'ensemble de deux charges $+\delta$ et $-\delta$ à une distance « d » l'une de l'autre.



$$\mu = q \cdot d_{A-B} = \delta \cdot e \cdot d_{A-B}$$

μ : moment dipolaire électrique. Il s'exprime en **C.m** (Coulomb. mètre) et souvent en Debye (D) avec **$1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$** .

q : la charge partielle portée par l'atome (Coulomb). $0 < q < e$

e : la charge de l'électron $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

d_{A-B} : la longueur de la liaison en (m) ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

δ : le caractère ionique de la liaison ($0 < \delta < 1$).

Remarque :

Par convention, le vecteur moment dipolaire expérimental est orienté de **la charge positive vers la charge négative**.

*Le moment dipolaire des molécules poly atomiques

Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ d'une molécule poly atomique est la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons constituant la molécule.

IV.5. Le caractère ionique d'une liaison (CI)

On exprime l'ionicité d'une liaison par son pourcentage d'ionicité (C.I). Le caractère ionique d'une liaison « CI » est le rapport entre le moment dipolaire expérimental de la liaison et le moment dipolaire théorique de la liaison correspondante purement ionique (**dans le moment dipolaire théorique, la liaison est purement ionique ($\delta=1$)**) et $q=e \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} =$ charge élémentaire.

$$\% CI = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{théo}} \times 100$$

$$\mu_{exp} = q \cdot d_{A-B} = \delta \cdot e \cdot d_{A-B}$$

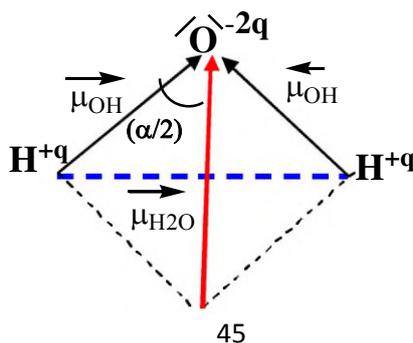
$$\mu_{théorique} = \mu_{ionique} = e \cdot d$$

Si $\delta = 0$, la liaison est **purement covalente**.

Si $\delta = 1$, la liaison est **purement ionique** $\Rightarrow \% CI = \delta \cdot 100$.

Exemple 1

Considérons la molécule H_2O qui présente un moment dipolaire $\mu_{exp} = 1,84D$. Calculer la charge portée par chaque atome, sachant que l'angle \widehat{HOH} (α) = 104° et la longueur de la liaison $d_{O-H} = 1 \text{ \AA}$



$\vec{\mu}_{H_2O} = \vec{\mu}_{OH} + \vec{\mu}_{OH}$ Par projection vectorielle on obtient :

$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{\frac{\mu_{H_2O}}{2}}{\mu_{OH}} \Rightarrow \mu_{OH} = \frac{\mu_{H_2O}}{2 \cos \frac{\alpha}{2}} = \frac{1.84}{2 \cos \frac{104}{2}} = 1.52D$$

$$\mu_{OH} = q \times d_{O-H} \Rightarrow q = \frac{\mu_{OH}}{d_{O-H}}$$

$$q = \frac{1.52 \times 3.33 \times 10^{-30}}{10^{-10}} \Rightarrow q = 5.068 \times 10^{-20}C.$$

Exemple 2 : calculer le caractère ionique de la liaison H-Cl.

$\mu_{exp} = 1.08C.m$, $d_{H-Cl} = 0.128 \text{ nm}$.

$$\% CI = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{théo}} \times 100 = \frac{\mu_{exp}}{q \times d_{H-Cl}} \times 100$$

$$\% CI = \frac{1.08 \times 3.33 \cdot 10^{-30}}{1.6 \cdot 10^{-19} \times 0.128 \cdot 10^{-9}} \times 100$$

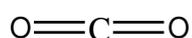
$$\% CI = 17 \%$$

Remarque

La présence de liaisons polarisées n'implique pas l'existence d'un moment global de la molécule, en effet les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des raisons géométriques.

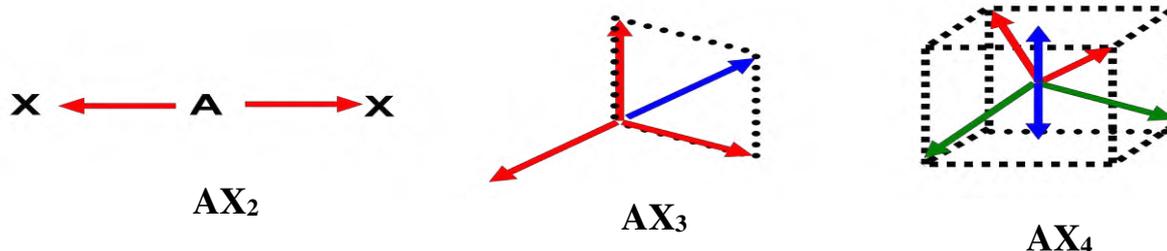
Exemples :

- CO_2 (géométrie AX_2) molécule linéaire donc $\alpha = 180^\circ$

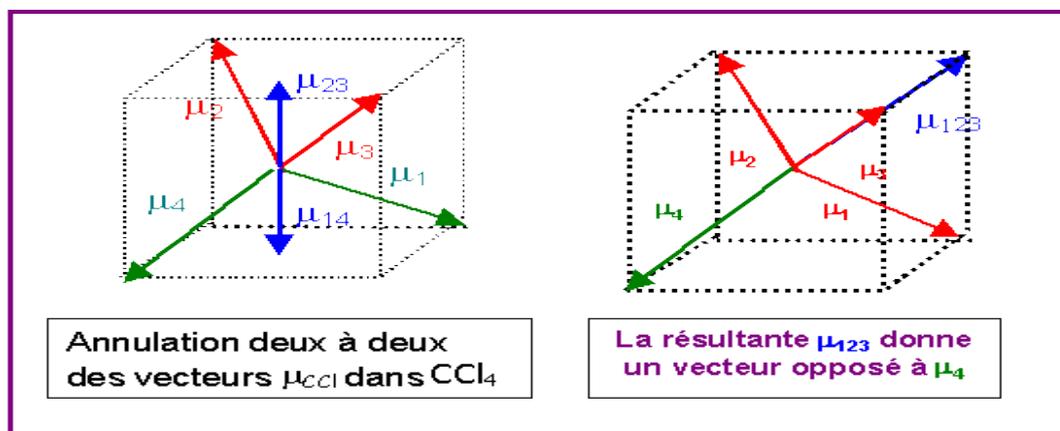


$\cos(\alpha/2) = 0$, donc $\mu_{CO_2} = 0$

Il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX_3 ou AX_4



- CCl_4 (géométrie AX_4) est une molécule qui possède quatre liaisons polaires car il ya une très grande différence d'électronégativité entre le chlore et le carbone. Néanmoins la molécule en elle-même n'est pas polaire car la représentation tridimensionnelle de cette molécule montre que les quatre liaisons pointent dans quatre directions opposées et elle s'annule mutuellement.



IV.6. La géométrie des molécules : (méthode de Gillespie ou VSEPR)

Le modèle de Lewis ne rend pas compte de la forme géométrique des molécules. Or, l'expérience montre que les molécules ont une forme bien déterminée. Plusieurs auteurs (Sidgwick, Powell, Nyholm, puis Gillespie) ont proposé le modèle de **répulsion électrostatique des paires électroniques de valence** (sigle anglais : VSEPR, *valence shell electron pair repulsion*).

Le modèle de Gillespie constitue en fait un processus de raisonnement simple et efficace basé sur les remarques suivantes :

Toutes les paires liantes et non liantes, et éventuellement l'électron célibataire de la couche externe, se trouvent statistiquement à la même distance du noyau, comme s'ils se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre. Les électrons correspondants se repoussent mutuellement et se localisent dans les positions qui minimisent les répulsions électroniques et augmente la stabilité de la molécule. Elle s'applique à des molécules ou des ions de type AX_mE_n

A est un atome central

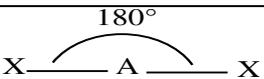
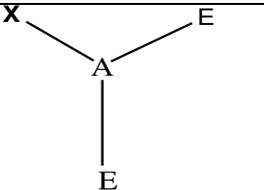
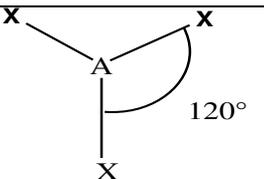
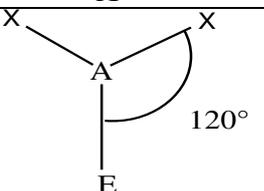
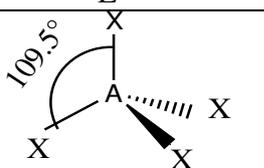
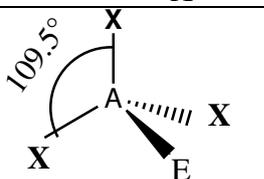
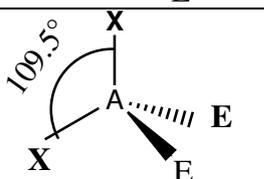
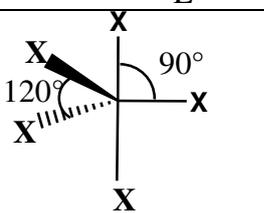
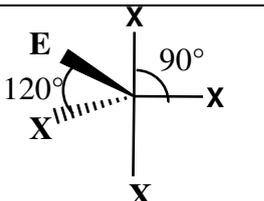
X est un atome lié à **A**

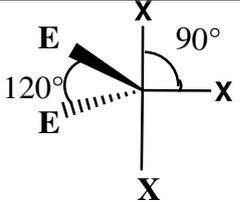
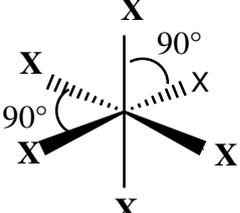
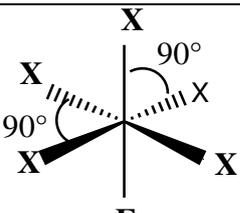
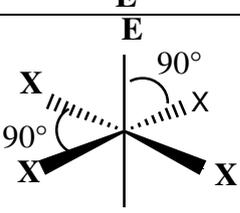
E est une paire électronique (ou doublet) libre.

m : nombre de liaison σ .

n : le nombre de doublets non liants (libres)

Tableau : les différentes formes géométriques dans l'espace

Type VSEPR (AX _n E _m)	Forme	Représentation	Exemple
AX ₂	linéaire		CO ₂ BeH ₂
AXE ₂	linéaire		
AX ₃	trigonale		SO ₃ BF ₃
AX ₂ E	Molécule coudée		H ₂ S SO ₂
AX ₄	tétraédrique		NH ₄ ⁺
AX ₃ E	Molécule pyramide à base triangulaire		H ₃ O ⁺ PCl ₃
AX ₂ E ₂	Molécule coudée		OF ₂
AX ₅	Bipyramide à base triangulaire		PCl ₅
AX ₄ E	Molécule bascule en		SF ₄

AX_3E_2	Molécule en T		ClF_3
AX_6	Bipyramide à base carrée		SF_6
AX_5E_1	Molécule pyramide à base carrée		BrF_5
AX_4E_2	Molécule carrée		XeF_4

Remarque :

- Dans cette théorie une liaison multiple (**6+II**) est assimilée à une liaison simple mais plus volumineuse et plus répulsive. Dans ce cas **la seule liaison simple « σ » sera considérée.**
- 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, donc il s'ensuit une déformation de la structure.

IV.7. Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

Le mot hybridation signifie qu'on mélange deux espèces différentes pour former une nouvelle espèce différentes aussi des deux premières espèces mélangées.

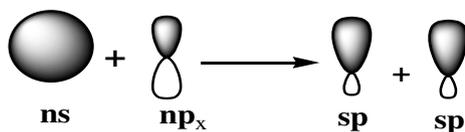
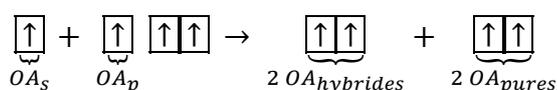
En chimie, l'hybridation des orbitales atomiques consiste à réaliser des combinaisons linéaires d'orbitales ayant le même nombre quantique n, mais des nombres l et m différents implique donc orbitales hybrides.

IV.7.1. Type d'hybridation

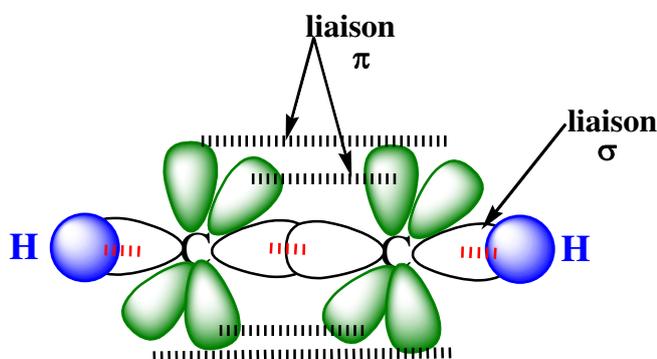
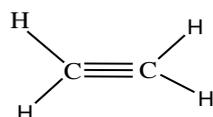
Le type d'hybridation dépend des orbitales atomiques mélangées.

IV.7.1.1. Hybridation sp : elle résulte de la combinaison **d'une orbitale** atomique **s** et **d'une orbitale** atomique **p**. L'hybridation sp présente un caractère partiel s (de l'orde de 50%) et un caractère partiel **p** (de l'ordre de 50 %).

- $1 OA_s + 1 OA_p \rightarrow 2 OA_{hybrides}$



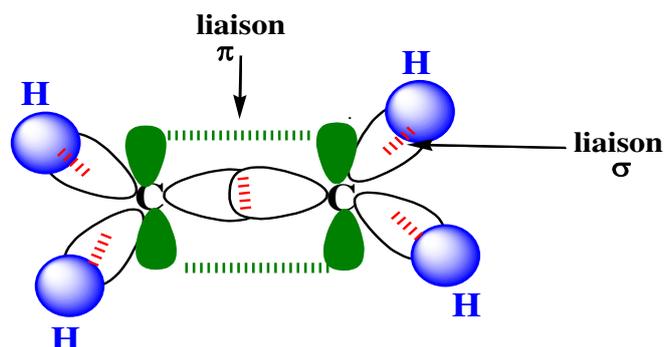
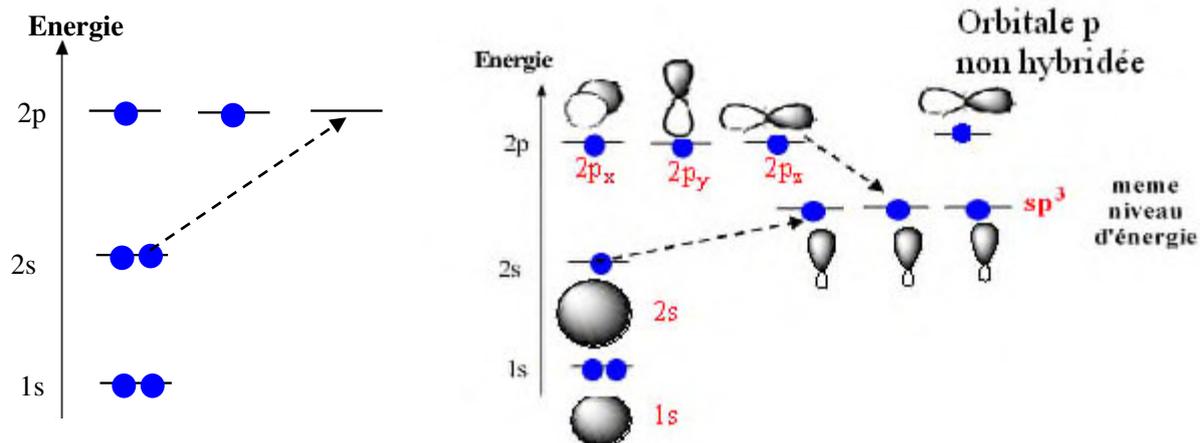
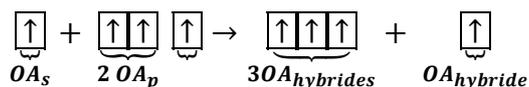
Exemple : la molécule de C_2H_2



IV.7.1.2. Hybridation sp^2 : elle résulte de la combinaison **d'une orbitale** atomique **s** et **deux orbitales** atomiques **p**.

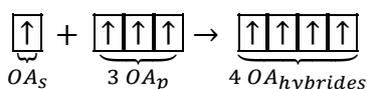
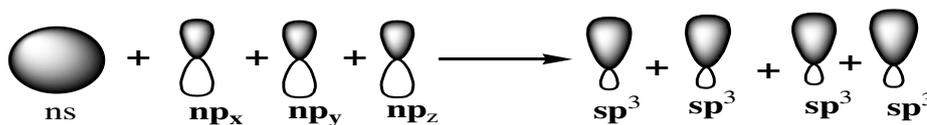
L'hybridation sp^2 présente un caractère Partiel s (de l'orde de 33%) et un caractère partiel **p** (de l'ordre de 67 %).





Cette molécule possède **5** liaisons **6** (*recouvrement axiale*) et **une** liaison **II** (*recouvrement latérale*). C'est cette liaison **II** qui empêche la rotation libre de cette molécule.

IV.7.1.3. Hybridation sp³ : elle résulte de la combinaison d'**une** orbitale atomique s et de **3** orbitales atomiques p.

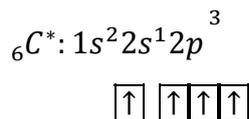


L'hybridation sp^3 a un caractère Partiel s (de l'ordre de 25%) et un caractère partiel p (de l'ordre de 75%)

Exemple : Le méthane CH_4

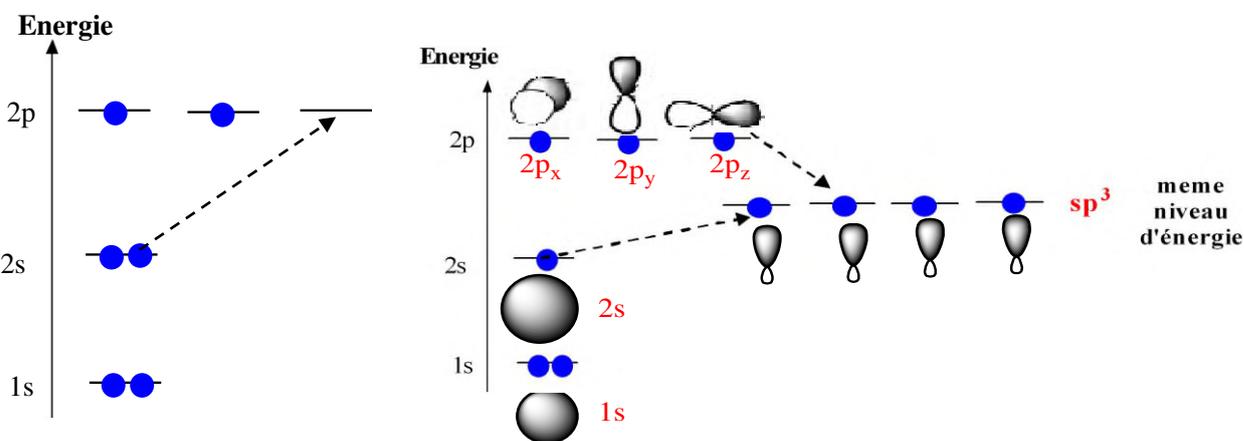
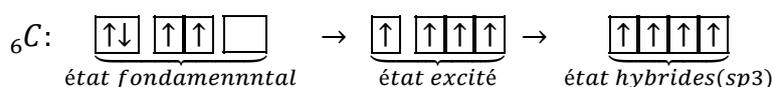
L'atome central ; le carbone forme quatre liaisons identiques avec l'hydrogène.

${}_6C: 1s^2 2s^2 2p^2$ Avec cette configuration (deux électrons célibataires). Le carbone ne peut pas former quatre liaisons avec l'hydrogène, donc le carbone doit passer à **l'état excité**.

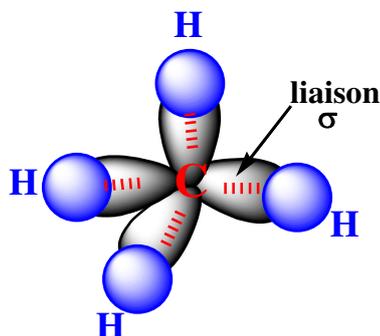


On a donc 4 orbitales à moitié remplies mais pas de mêmes énergies

(Or cela doit être le cas puisque 4 liaisons identiques dans CH_4)



Donc la représentation de la molécule CH_4 qui a une géométrie tétraédrique et quatre liaisons σ est donnée dans la figure suivante :



IV.7.2. Calcul de l'hybridation d'un atome dans une molécule

Il est possible de connaître l'hybridation d'une molécule à partir de sa géométrie AX_mE_n en suivant la procédure ci-dessous :

- Si on trouve $m+n=2$ alors il s'agit d'une hybridation type sp
- Si on trouve $m+n=3$ alors il s'agit d'une hybridation type sp^2

- Si on trouve $m+n = 4$ alors il s'agit d'une hybridation type sp^3
- Si on trouve $m+n = 5$ alors il s'agit d'une hybridation type sp^3d
- Si on trouve $m+n = 6$ alors il s'agit d'une hybridation type sp^3d^2

Remarque :

- Une molécule est plane si tous ses atomes sont dans un même plan.
- Un atome est dans le plan s'il n'est pas lié à un atome hybridé sp^3 .

Exercice :

Donner, pour chacune des espèces du tableau, le schéma de Lewis, la géométrie de la molécule ou de l'ion et l'hybridation de l'atome central :

Molécule	Schéma de Lewis	V.S.E.P.R	Géométrie	hybridation
H_2CO_3		AX_3	Triangulaire plane	sp^2 ($m+n=3$)
CO_3^{2-}		AX_3	Triangulaire plane	sp^2 ($m+n=3$)
H_3O^+		AX_3E	Tétraédrique	sp^3 ($m+n=4$)
CO_2		AX_2	Linéaire	sp

Chapitre V : Chimie organique (la nomenclature)

La chimie organique est essentiellement la chimie du carbone. C'est une partie de la chimie qui traite des substances naturelles ou synthétiques formées de carbone. En effet, le carbone a la propriété de se lier par des liaisons covalentes à d'autres atomes de carbone pour former des structures (des squelettes) d'une grande diversité.

V.1. Formules décrivant les différents types de molécules organiques

V.1.1. Formule brute ($C_xH_yO_zN_w$)

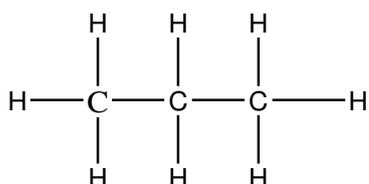
La formule brute d'une molécule présente les proportions relatives des atomes constitutifs. Elle ne permet cependant pas de connaître la structure de la molécule c'est-à-dire la façon dont les atomes sont liés les uns aux autres.

Exemples : CH_3 , C_2H_6O , C_2H_7N ,.....

V.1.2. Formules planes

V.1.2.1. Formule développée : c'est la formule où toutes les liaisons de covalence apparaissent. C'est une formule qui donne une idée plus précise de l'enchaînement des atomes de carbone et de la géométrie de la molécule.

Exemple : le propane C_3H_8 s'écrit :

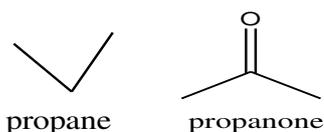


V.1.2.2. Formule semi développée : C'est une écriture simplifiée de la formule développée, on représente le squelette carboné sans mentionner les atomes d'hydrogène qui y sont liés :

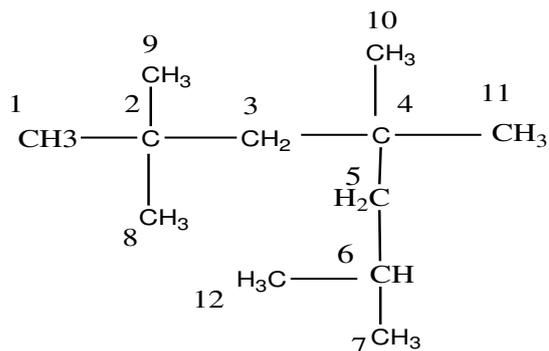
Exemple :

le propane C_3H_8 s'écrit : $CH_3-CH_2-CH_3$

V.1.2.3. Formule topologique : c'est une représentation très simplifiée de la molécule. Elle est très utilisée en biochimie pour représenter les grosses molécules (substances naturelles). Dans cette représentation, la chaîne carbonée est disposée en zigzag et les atomes de carbone et d'hydrogène ne sont pas indiqués. Seuls les atomes appartenant à des groupes caractéristiques sont mentionnés.

Exemples :**V.2. Classification des atomes de carbone**

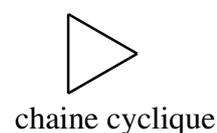
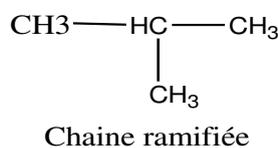
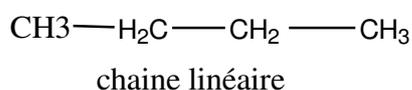
Soit la molécule suivante :



- Les atomes de carbone numéro 1, 7, 8, 9, 10, 11 et 12 sont **liés à un seul atome de carbone**, ils sont donc des **carbones primaires**
- Les atomes de carbone numéro 3 et 5 sont liés à **deux atomes de carbones**, ils sont des **carbones secondaires** ;
- L'atome de carbone numéro 6 lié à **trois atomes de carbone**, il est donc un atome de **carbone tertiaire** ;
- Les atomes de carbone numéro 2 et 4 sont **liés à quatre atomes de carbone** sont des atomes de **carbone quaternaire**.
- Un atome de carbone peut être **nullaire** comme dans la molécule de méthane CH₄ ou l'atome de **carbone n'est lié à aucun autre atome de carbone**.

V.3. Les différents types de chaînes

Ils existent plusieurs types de chaînes à savoir : une chaîne **linéaire, ramifiée** si elle présente **un ou plusieurs substituants** ou encore **cyclique** si elle présente **un ou plusieurs cycles**. Un composé (à chaîne ouverte) **ne présentant pas un cycle sur sa chaîne carbonée** est dit **aliphatique**.



V.4. Les différentes fonctions

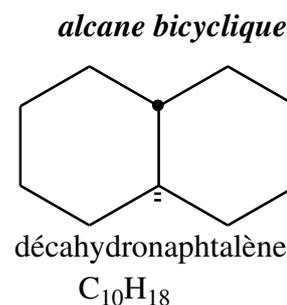
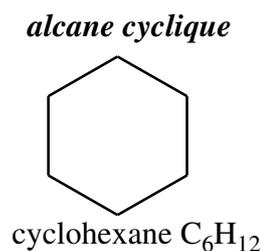
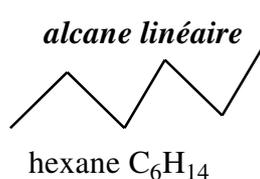
On appelle **groupe fonctionnel** ou **fonction chimique**, l'atome ou le groupe d'atomes qui caractérise une famille de composés et qui détermine l'ensemble de ses propriétés physiques et chimiques. A cet effet il est important de pouvoir décrire les différentes fonctions.

V.4.1. Les hydrocarbures aliphatiques

Ce sont des composés qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène. Ils ont par conséquent une formule brute de type C_xH_y . On distingue trois familles principales :

V.4.1.1. Les alcanes : se sont des hydrocarbures ne contenant que **des liaisons simples**. S'ils sont **non cycliques** leur formule brute est de type C_nH_{2n+2} ou n est un entier. Lorsqu'ils sont en **monocyclique**, leur formule brute est de type C_nH_{2n} . En série **bi cyclique**, ils ont pour formule brute C_nH_{2n-2} .

Exemples :



a) Nomenclature des alcanes acycliques non ramifiés (alcanes linéaires) : Les alcanes portent un nom constitué de la façon suivante :

Préfixe (indiquant le nombre de carbones de la chaîne) + **suffixe** « **ane** »

Attention ! La nomenclature présente une exception à cette règle pour les chaînes de quatre carbones ou moins. Dans ce cas, il vous faudra utiliser leurs noms familiers indiqués dans le tableau ci-dessous.

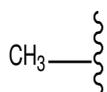
Tableau 1: nomenclature des douze premiers alcanes.

Hydrocarbures saturés	Formule semi-développée	Formule brute
Méthane	CH ₄	CH ₄
Ethane	CH ₃ -CH ₃	C ₂ H ₆
Propane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	C ₃ H ₈
Butane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₄ H ₁₀

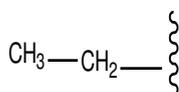
Pentane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	C_5H_{12}
Hexane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	C_6H_{14}
Heptane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	C_7H_{16}
Octane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	C_8H_{18}
Nonane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	C_9H_{20}
Décane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
Undécane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$
dodécane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$

Un alkyle (R-) : c'est un groupement dont la formule générale est de type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ lorsque il est **acyclique** et de type $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ lorsqu'il est **cyclique**. Le groupe alkyle est nommé en remplaçant le suffixe « **ane** » par « **yle** ».

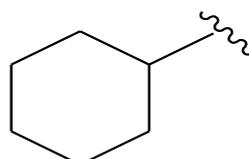
Exemples :



méthyle



éthyle



cyclohexyle

Le tableau 2 rassemble quelques groupes alkyles ramifiés possédant des appellations courantes :

Tableau 2 : appellations courantes de quelques groupes alkyles.

Structure	Nom courant de la ramification	Abréviation
	Isopropyle	isoPr ou iPr
	Isobutyle	isoBu o iBu
	Butyle secondaire Sec-butyle	sec-Bu ou s-Bu
	Butyle tertiaire tert-Butyle	tert-Bu ou t-Bu

b) Nomenclature des alcanes acycliques ramifiés : La nomenclature des alcanes acycliques ramifiés est plus complexe. Il faut donc suivre les règles suivantes :

➤ **Règle n°1**

Repérer la chaîne carbonée **la plus longue** que l'on puisse trouver au sein de la molécule. Si une molécule présente **deux ou plusieurs chaînes de longueur égales**, on choisit la chaîne qui porte **le plus grand nombre de substituant**.

➤ **Règle n°2 :**

Nommer tous les groupes carbonés greffés sur la plus longue chaîne en tant que substituants alkyles. Si la chaîne du substituant est elle-même ramifiée, la même règle s'applique : on cherche d'abord la chaîne la plus longue puis on nomme toutes les annexes.

• **Règle n°3 :**

• Numérotter les carbones de la chaîne la plus longue en commençant **par l'extrémité la plus proche d'un substituant**.

• Si deux substituants sont à distance égale des deux extrémités de la chaîne, on se base sur **l'ordre alphabétique** pour décider le sens du numérotage du substrat. Ce substituant doit être fixé sur le carbone portant l'indice le plus petit.

• Si il ya plus de deux substituants on numérote la chaîne dans le sens qui fournit le chiffre le plus petit au niveau de la première différence entre les deux modes de numérotage possible. Attention ! il ne faut surtout pas additionner les indices.

• **Règle n°4 :**

• Ecrire le nom de l'alcane en arrangeant tout d'abord tous les substituants par ordre alphabétique (chacun étant précédé d'un tiret, du numéro de l'atome de carbone auquel il est attaché), puis rajoutant le nom du substrat. Le « **e** » terminales des ramifications (en-**yle**) est **alors tronqué**.

• Si un même groupement alkyl est présent dans plusieurs positions, on utilise les préfixes **di, tri** et **tétra**.

• Les ramifications sont nommées par ordre alphabétique **en ne tenant pas compte des préfixes multiplicatifs (di-, tri-, tétra-, etc.) ni des préfixes sec- et tert-**.

En joignant toutes ces règles, le nom de l'alcane acyclique ramifié est obtenu en suivant les instructions présentées ci-dessous :

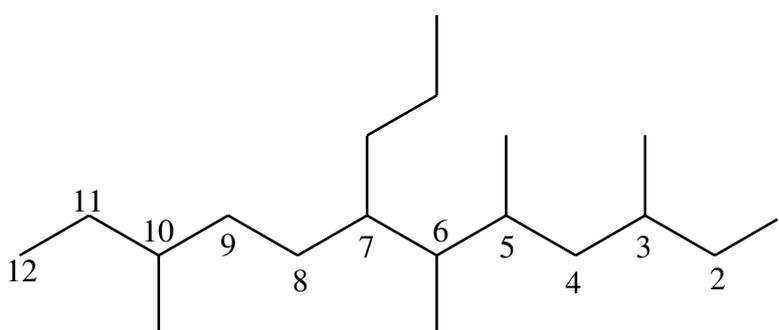
Numéros des positions
séparés par des
virgules pour chaque
ramification

Tiret
—

Préfixes multiplicatifs (si nécessaire) +
nom de ramifications (en ordre alphabétique,
chaque ramification différente est séparée
par un tiret - , la dernière ramification est
fusionnée directement avec le nom de la
chaîne principale).

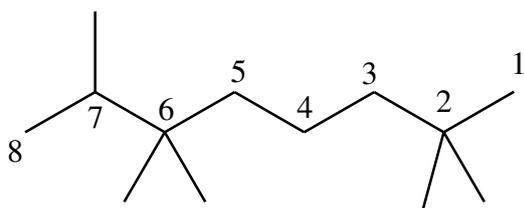
Nom de la chaîne
principale (alcane
linéaire correspondant)

Exemples :

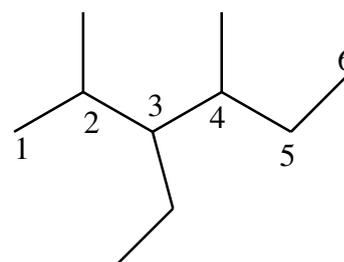


3,5,6,10-tétraméthyl-7-propyldodécane
(et non 3,7,8,10-tétraméthyl-6-propyldodécane)

Le nom de cette molécule est 3,5,6,10-tétraméthyl-7-propyldodécane et non pas (3,7,8,10-tétraméthyl-6-propyldodécane) parce que le deuxième terme de l'ensemble 3,5,6,10 est inférieur à son homologue dans l'ensemble 3,7,8,10.

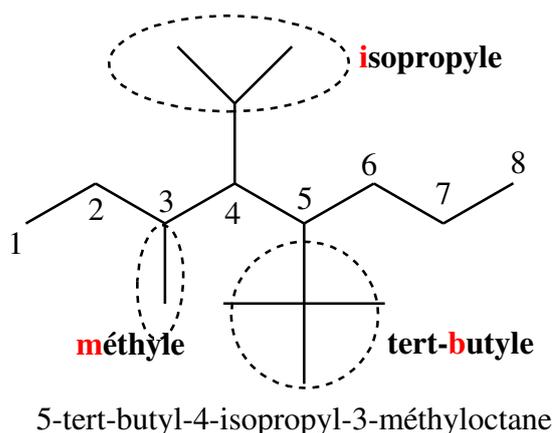


2,2,6,6,7-pentaméthyoctane
(et non 2,3,3,7,7-pentaméthyoctane)



3-éthyl-2,4-diméthylhexane
(et non 3-isopropyl-4-méthylhexane)

Dans cet exemple, il ya plusieurs chaînes de même longueur mais notre choix va être porté sur **la chaîne qui contient le plus de substituants.**



L'ordre alphabétique des ramifications est : tert-butyle, isopropyle et méthyle

V.4.1.2. Les alcènes (C_nH_{2n}): On parle **d'alcène**, **d'insaturation**, **de double-liaison** ou encore **d'oléfine**. Une telle double liaison est composée d'une liaison (σ) (sigma) et d'une liaison (π) (pi). La **liaison π** étant d'énergie faible, elle sera **plus réactive**, ce qui implique que l'on peut faire des réactions d'addition sur une insaturation carbone-carbone. Dans ce cas, la double liaison ($\sigma + \pi$) est transformée en une liaison simple σ .

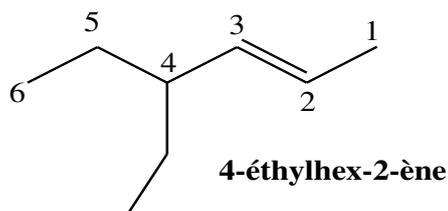
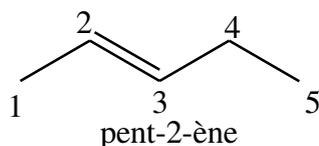
La nomenclature des alcènes est assez simple puisqu'il suffit d'ajouter le suffixe « **ène** » à la position de la double liaison.

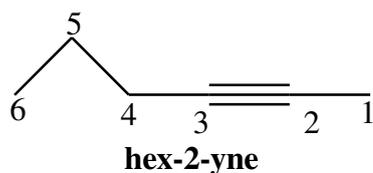
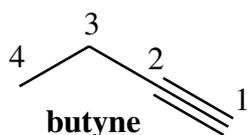
V.4.1.3. Les alcynes (C_nH_{2n-2}): Appelés également **hydrocarbures éthyléniques**, sont des produits qui possèdent **une triple liaison**, c'est-à-dire une liaison σ et deux liaisons π . Il serait donc possible de faire des réactions d'additions sur une insaturation.

Règle de nomenclature des alcènes et des alcynes : pour nommer les alcènes et les alcynes, il faut suivre les règles ci-dessous :

- 1- Détecter la chaîne **la plus longue** contenant **le plus de double et /ou de triple** liaison.
- 2- Numérotter la chaîne en commençant de l'extrémité **la plus proche de la liaison** multiple de façon à donner les indices de positions les plus petits possibles à l'ensemble des liaisons multiples. Les indices sont placés avant le suffixe (**ène -et/ou yne**), séparés par un tiret. Si un choix subsiste, **la double liaison a la priorité sur la triple et prend l'indice le plus bas**.

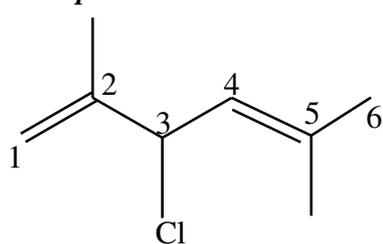
Exemples:



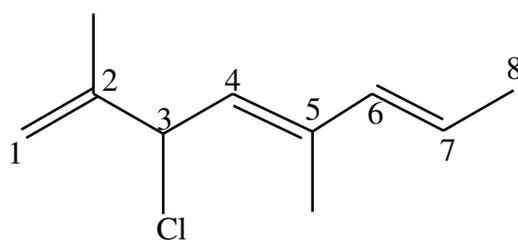


- 3) Si il ya plusieurs liaisons multiples (double ou triple), les mêmes règles de nomenclature s'appliquent. Un préfixe multiplicatif sera inséré devant le « ène ou yne » (**diène, triène, diyne, triyne, etc.**). De plus le nom de la chaîne principale se verra enrichi d'un « a » (pour des raisons d'euphonie, évitant d'obtenir deux consonnes consécutives).

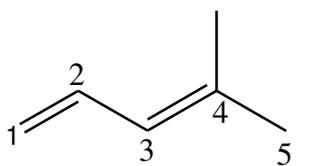
Exemples :



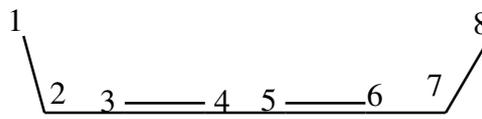
3-chloro-2,5-diméthylhexa-1,4-diène



3-chloro-2,5-diméthylocta-1,4,6-triène



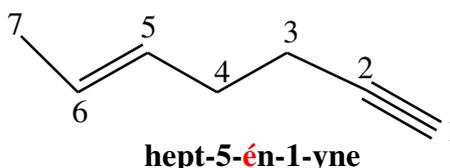
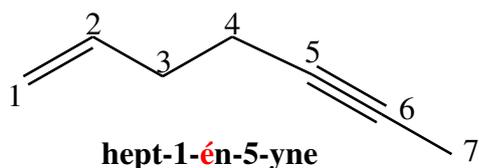
4-méthylpenta-1,3-diène

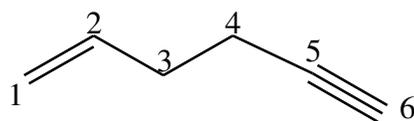


octa-3,4-diyne

- 4) Lorsque des liaisons doubles et triples figurent dans la même molécule, il faut leur accorder la même priorité et leur attribuer les plus petits indices possible. Pour des raisons d'euphonie et d'après l'ordre alphabétique, la terminaison de la chaîne principale s'écrit de la façon suivante : **-én** suivi de **-yne** (le « è » de l'alcène est devenu « é » et le « e » terminal est tronqué).

Exemples :

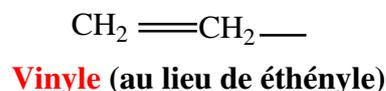
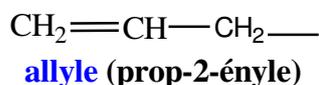
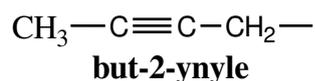


**hex-1-én-5-yne**

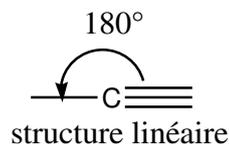
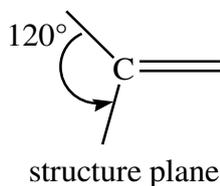
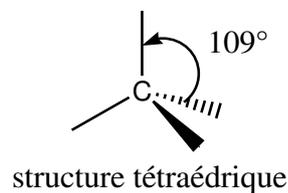
Dans le dernier exemple, la double et la triple liaison peuvent obtenir le même indice de position lors de la numérotation de la chaîne principale. Dans ce cas on attribue l'indice le plus petit à l'alcène, puisque le « -én » arrive en premier dans l'ordre alphabétique par rapport au « -yne ».

Remarque

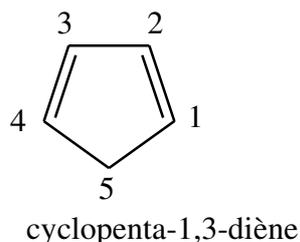
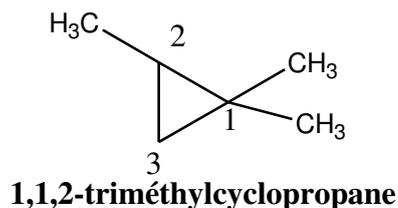
Les substituant usuels des hydrocarbures insaturés sont nommés comme suit :

Cas des alcènes :**Cas des alcynes :**

Attention ! La géométrie de la molécule peut varier suivant que l'atome de carbone est engagé dans une **simple**, **double** ou **triple** liaison.

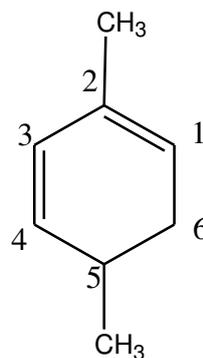
**V.4.2. Hydrocarbures cycliques**

Ce sont des hydrocarbures à chaîne fermée. Ils se nomment en faisant précéder du préfixe **cyclo** le nom de **l'hydrocarbure acyclique linéaire** ou non saturé comportant le même nombre d'atomes de carbones.

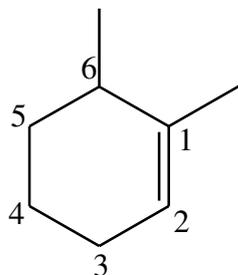
Exemples :



cyclopropène (indice de position inutile)



2,5-diméthylcyclohexa-1,3-diène

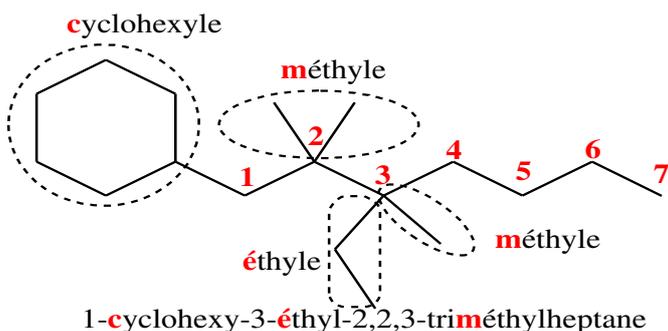
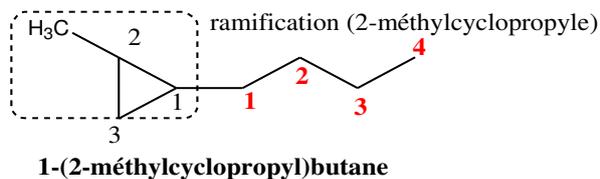
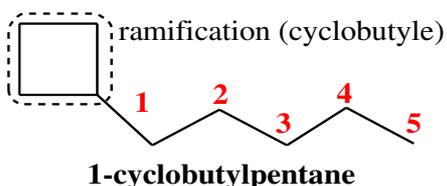


1,6-diméthylcyclohex-1-ène

la double liaison porte les plus petits indices possible.
puis, on tente aussi d'attribuer les plus petits indices aux ramifications!

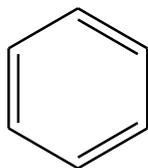
- Si la chaîne liée au cycle contient plus de carbones que le cycle lui-même, celui-ci devient alors une ramification. Toutefois, s'il ya présence d'un groupement fonctionnel de plus haute importance qu'un alcane et que celui-ci ne se retrouve pas sur le cycle, la chaîne non cyclique deviendra la chaîne principale, même si celle-ci porte moins de carbones.

Exemples :

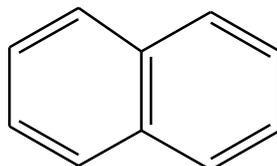


V.4.3. Hydrocarbures aromatiques

Leur molécule comporte un ou plusieurs cycles benzéniques (sont des composés cycliques où alternent des simples et des doubles liaisons carbone-carbone):

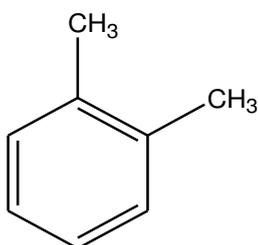


benzène

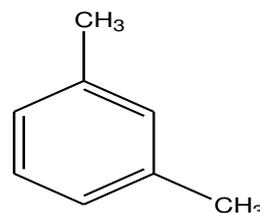


Si un noyau benzénique **est lié à deux substituants** on peut utiliser la terminologie **ortho** (O : 1, 2), **méta** (m : 1, 3) et **para** (p : 1,4) au lieu des deux indices :

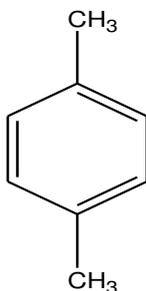
Exemples :



1,2-diméthylbenzène
O-diméthylbenzène
(le 2^{ème} CH₃ est positionné en ortho).
O-xylène.

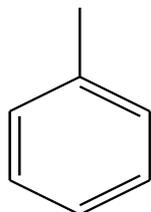


1,3-diméthylbenzène
m-diméthylbenzène
(le 2^{ème} CH₃ est positionné en méta).
m-xylène.

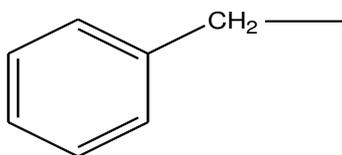


1,4-diméthylbenzène
p-diméthylbenzène (le 2^{ème} CH₃ est positionné en para).
p-xylène.

Les radicaux dérivés des hydrocarbures benzéniques, les plus souvent utilisés sont :



phényle (phi) ϕ



benzyle

V.4.4. Composé à une ou plusieurs fonctions

Le principe est de considérer que toute molécule organique peut être vue comme un alcane sur lequel peuvent se greffer des groupements fonctionnels désignés par un préfixe ou par un suffixe (par ordre de priorité) (Tableau 3).

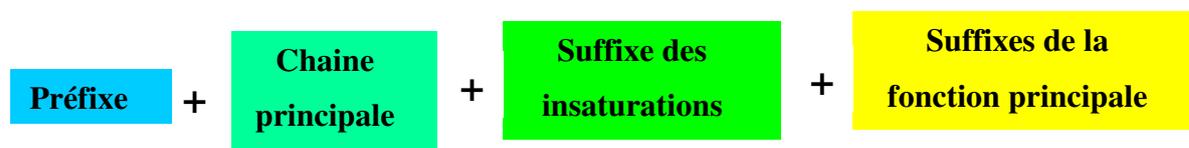
Tableau 3: groupes fonctionnels désignés par un préfixe ou par un suffixe (par ordre de priorité).

Nom générique	Formule	Suffixe	Préfixe
Acide carboxylique		Acide alcanoïque	Carboxy-
Anhydride		Anhydride alcanoïque	Acyloxy-
Ester		Alcanoate d'alkyle	Alkyloxy-carbonyle-
Halogénure d'acyle		Halogénure d'alcanyle	Halogénoformyle-
Amide		Alcanamide	Alcanamido-
Nitrile	$R-C\equiv N$	Alcannitrile	Cyano-
Aldéhyde		-al	Formyle-
Cétone		-one	Oxo-
Alcools et phénols	$R-OH$	-ol	Hydroxy-
Thiols	$R-SH$	-thiol	Mercapto-
Amines primaires secondaires tertiaires		alkylamine N-alkylamine N, N-dialkylamine	Amino- N-alkylamino N, N-dialkylamino
Ethers-oxydes	$R-O-R'$	Ether	Alkoxy-
Halogénoalcane	$R-X$	-	Halogéno-

V.4.5. Nomenclature des composés à une ou plusieurs fonctions

En raison du grand nombre de structures présentes en chimie organique, une description et une nomination univoque de la molécule est indispensable. Le nom d'un composé fonctionnel se forme à partir de celui de l'hydrocarbure correspondant y compris les

instaurations, auquel on rajoute des préfixes et/ ou des suffixes. Le nom d'un composé fonctionnel peut comporter quatre parties :



1) Une zone préfixe : qui contient la ou les fonctions secondaires précédées de leur position, séparée du nom de la fonction secondaire et des autres fonctions par des tirets. Dans la zone préfixe, **les substituants sont classés par ordre alphabétique.**

2) La chaîne principale : la chaîne principale sera définie en analysant les critères suivant dans l'ordre, jusqu'à ce qu'il ne subsiste qu'une seule chaîne sans ambiguïté.

- 1- Un nombre maximal de substituants correspondant au groupe prioritaire.
- 2- Un nombre maximal de doubles et de triples liaisons considérées dans leur ensemble.
- 3- La longueur maximale.
- 4- Un nombre maximal de doubles liaisons.
- 5- Les plus petits indices de position pour les groupes prioritaires.
- 6- Les plus petits indices pour les doubles liaisons.
- 7- Un nombre maximal de substituants désignés par des préfixes.
- 8- Le plus petit indice pour le substituants énoncé en premier dans l'ordre alphabétique.
- 9- Les plus petit indices pour tous les substituants de la chaîne principale désignés par des préfixes.
- 10- Les plus petits indices pour les substituants désignés par des préfixes et énoncés en premier dans l'ordre alphabétique.

Numérotation de la chaîne principale : On numérote la structure de base en appliquant les règles suivantes par ordre de priorités décroissante :

- 1- Le plus petit indice pour la fonction principale ou dans le cas de plusieurs fonctions principales, la numérotation correspondra à l'ensemble le plus bas. Pour comparer deux ensembles d'indices, on range chacun d'eux par ordre croissant et on les compare successivement, deux à deux. Dès que une différence apparait l'indice le plus bas désigne l'ensemble à retenir.

2- Dans le cas d'une chaîne latérale, on indique la position de greffage sur la structure de base, puis on indique les substituants et la structure de base du greffon en numérotant à partir de la substitution.

3) Suffixe d'insaturation : (la double (=) ou la triple liaison (≡))

4) Une zone suffixe : qui contient la fonction principale précédée de sa position séparée du nom de la fonction par un tiret.

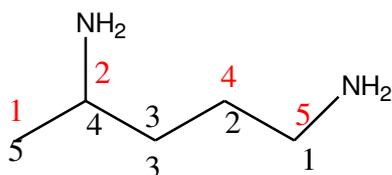
✓ Si il n'y a pas des insaturations, on enlève le « e » de l'alcane et on ajoute le numéro et le suffixe de la fonction principale

✓ En présence des insaturations, on enlève le « ane » de l'alcane et on ajoute tiret, position, « èn » de l'alcène ou « yn » de l'alcyne et fonction principale.

Remarque :

Dans le nom, toute information est séparée par des tirets, à l'exception du nom du substituant directement accroché à la structure de base.

Exemple :



pentan-1,4-diamine et non pentan-2,5-diamine

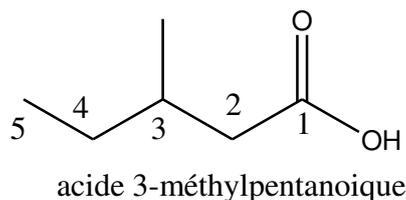
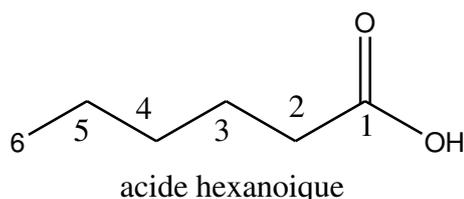
V.4.5.1. Les acides carboxyliques $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

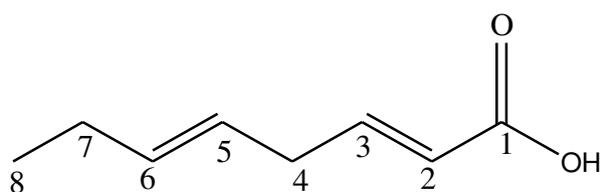
Les acides carboxyliques sont des composés comprenant un hydrogène mobile, le pKa des acides carboxyliques est compris entre 4 et 5.

L'acide est nommé en remplaçant le « e » final de l'hydrocarbure correspondant par « oïque » et en faisant précéder le nom ainsi obtenu du mot « acide ».

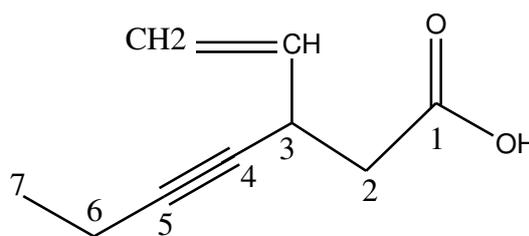
La chaîne principale de l'hydrocarbure est choisie de telle façon qu'elle contienne le groupe (-COOH), puis d'après les critères habituels. L'atome de carbone du groupe fonctionnel -COOH porte toujours le numéro 1.

Exemples :





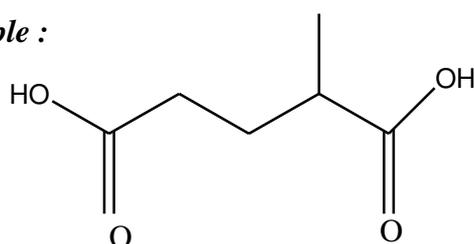
acide octa-2,5-diénoïque



acide 3-vinylhept-4-ynoïque

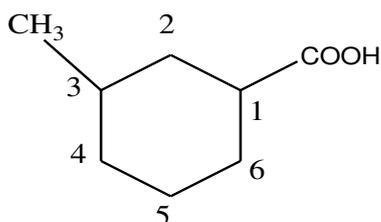
Lorsque deux groupes -COOH sont les groupes principaux d'un composé (**diacide**), l'acide est nommé en ajoutant le terme **dioïque** au nom de l'alcane et en faisant précéder le nom ainsi obtenu du mot **acide**.

Exemple :

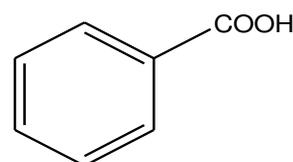


acide 2-méthylpentanedioïque

Lorsque le groupe -COOH est porté par un cycle, le nom de l'acide est obtenu en ajoutant la terminaison « **carboxylique** » au nom du composé dans lequel -COOH est remplacé par H (la structure de base du cycle) et en faisant précéder le nom ainsi obtenu du mot « **acide** ». Le carbone du cycle portant le groupe -COOH porte le **numéro 1**.



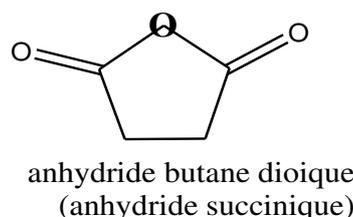
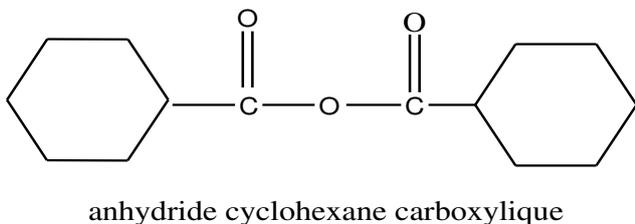
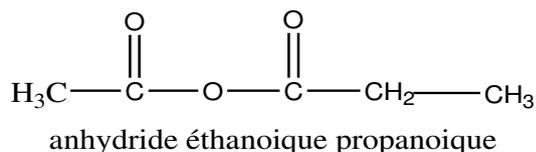
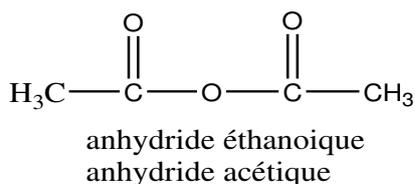
acide 3-méthylcyclohexane carboxylique



acide benzoïque

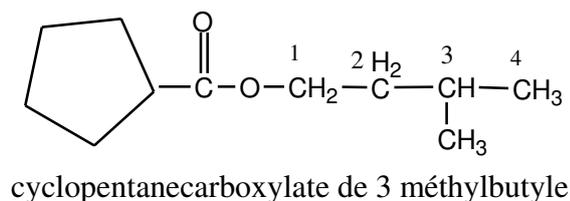
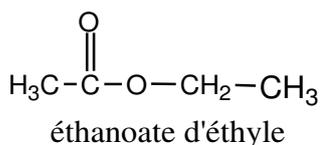
V.4.5.2. Les anhydrides d'acide $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$:

Les anhydrides symétriques d'acides mono carboxyliques non substitués sont nommés **en remplaçant le mot acide par le mot anhydride**. Les anhydrides non symétriques sont nommés en rappelant les deux acides différents dans la nomenclature: « **acide alcanoïque + alcanoïque** » donne « **anhydride alcanoïque alcanoïque** ».

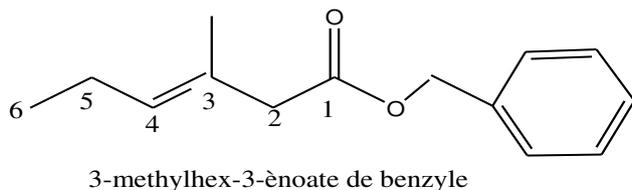
Exemples**V.4.5.3. Les esters ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$) :**

Produits de condensation entre un acide et un alcool, les esters sont nommés en remplaçant, dans le nom de l'acide, la terminaison « **oïque** » par la terminaison « **oate** » et en faisant suivre le mot ainsi obtenu du nom du groupe greffé à l'oxygène lié par la position « **de** » (*alkanoate (R) d'alkyle (R')*).

Si le groupe $-\text{COO}-\text{R}'$ est porté par un cycle, on ajoute la terminaison « **carboxylate** » au nom du composé dans lequel $-\text{COO}-\text{R}'$ est remplacé par un H.

Exemples :

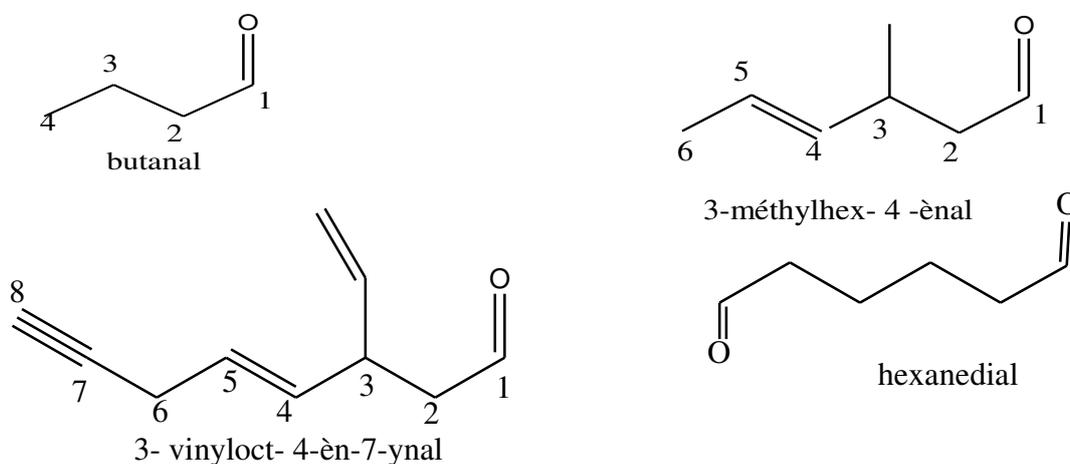
Si la chaîne principale comporte des groupes ou des insaturations, elle est numérotée on donnant l'indice n°1 au carbone fonctionnel.

Exemple :

V.4.5.4. Les aldéhydes ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$) :

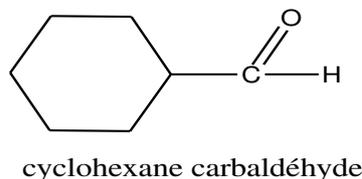
La fonction aldéhyde est nommée en ajoutant le suffixes « **-al** » (aldéhyde) à la terminaison « **-ane** » de l'alcane pour obtenir « **alcanal** ».

Exemples :



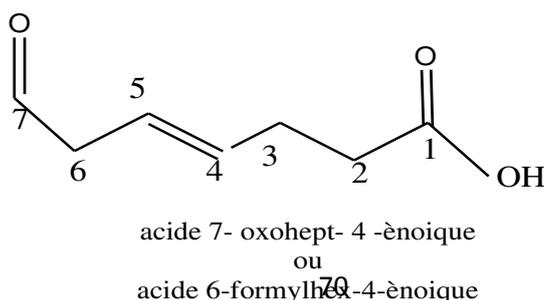
Lorsque le groupe **-COH** est porté par un cycle, le nom de l'aldéhyde est obtenu en ajoutant la terminaison « **carbaldéhyde** » au nom du composé dans lequel **-COH** est remplacé par H (la structure de base du cycle). Le carbone du cycle portant le groupe **-COH** porte le **numéro 1**.

Exemple :



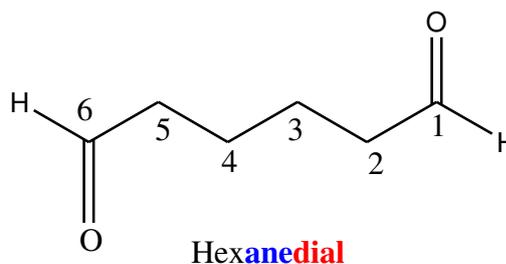
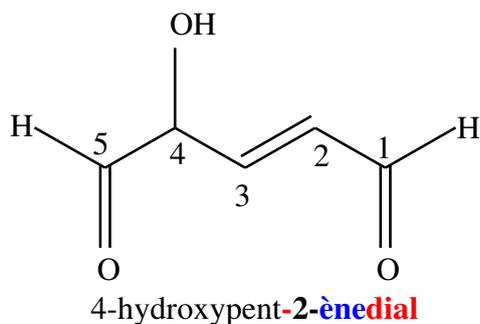
Lorsque la fonction aldéhyde se trouve en présence d'un groupement fonctionnel qui lui est prioritaire, son groupement carbonyle (**-C=O**), considéré comme un substituant portera le préfixe **-oxo** dans le cas où son carbone fait partie de la chaîne principale **-(C)HO** ou **-formyl** dans le cas où son carbone ne fait pas partie de la chaîne principale.

Exemple :



Une molécule portant deux fonctions aldéhyde préservera son « e » final dans les annotations **-ane -ène ou -yne**

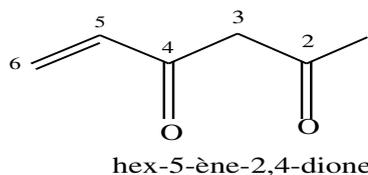
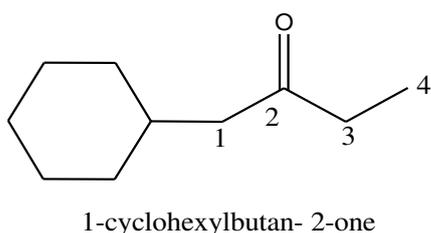
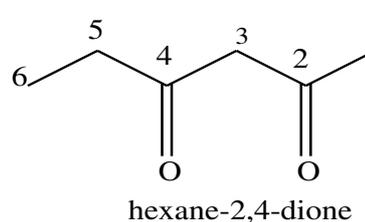
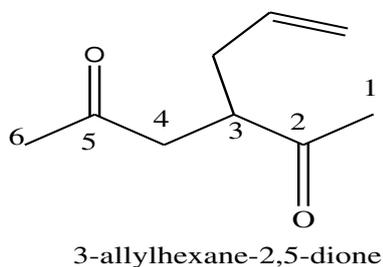
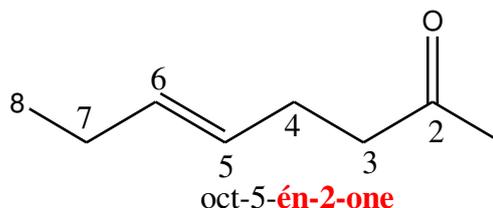
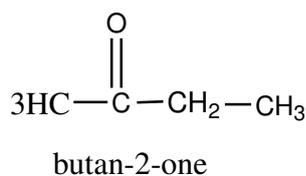
Exemples :



V.4.5.5. Les cétones (R — C=O):

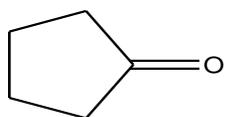
Elles sont caractérisées par le groupe fonctionnel carbonyle **C=O** lié à deux entités hydrocarbonées. Les composés où la fonction cétone est prioritaire sont nommés en remplaçant le « e » de l'hydrocarbure correspondant par le suffixe « **one** » suivi de l'indice de position le plus faible possible.

Exemples :

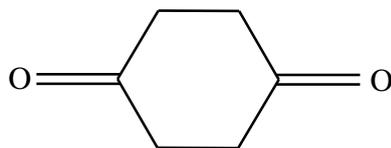


Les cétones cycliques sont nommées selon la même méthode que les cétones acycliques.

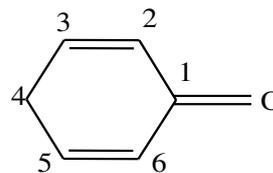
Exemples :



cyclopentanone



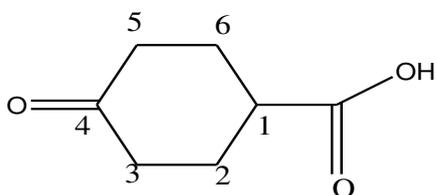
cyclohexane-1,4-dione



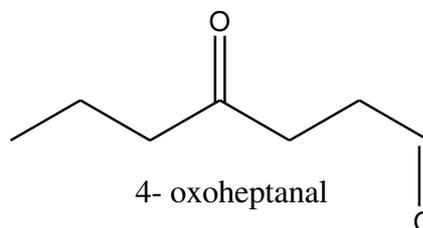
cyclohex-2,5- diènone

Quand la molécule possède une autre fonction prioritaire, on utilise le préfixe « **oxo** » pour désigner « **O=** » lié à un carbone.

Exemples :



acide 4-oxocyclohexanecarboxylique

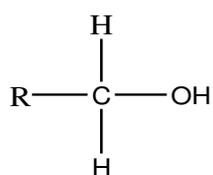


4- oxoheptanal

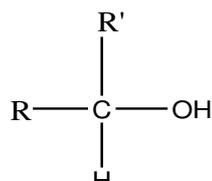
V.4.5.6. Les alcools et phénols (R-OH)

Le suffixe « **ol** » qualifie les alcools (R-OH, avec **R non aromatique**) et les phénols (R-OH, avec **R aromatique**). Les alcools sont nommés en remplaçant le « **e** » de l'hydrocarbure par le suffixe « **ol** ». Le carbone porteur du groupe **-OH** doit porter l'indice **le plus faible**.

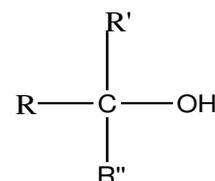
Il existe trois classes d'alcool :



Alcool primaire

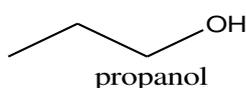


Alcool secondaire

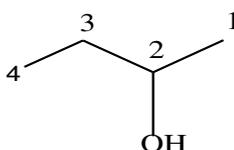


Alcool tertiaire

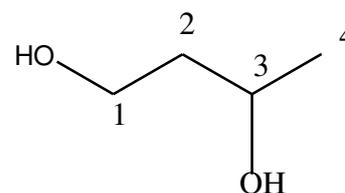
Exemples :



propanol



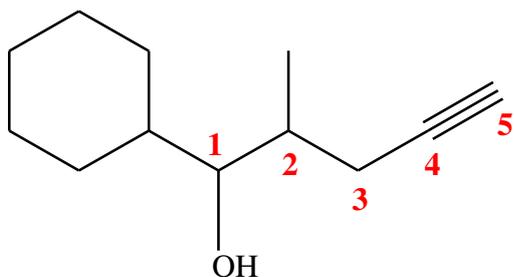
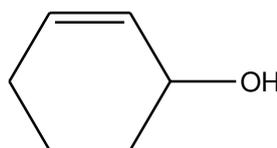
butan-2-ol



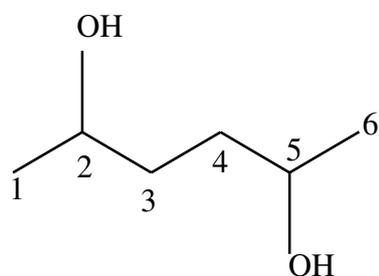
butane-1,3- diol

Remarque :

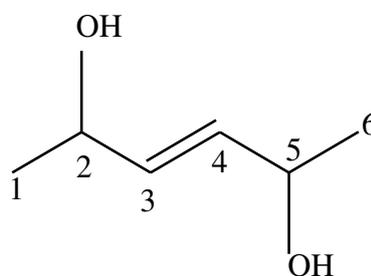
- Si les suffixes **-ène** et **-yne** sont situés devant une autre syllabe qui débute par une voyelle, ils perdent le « e » final, et l'**accent grave** de « **ène** » devient un **accent aigu** « **én** ».

Exemples1-Cyclohexyl-2-méthylpent-4-**yn**-1-olcyclohex-2-**énol**

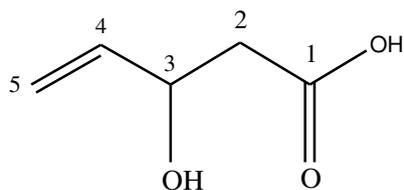
- Toutefois, si plusieurs alcools sont présents dans la structure, il faut redonner le « e » final à l'alcane, à l'alcène et à l'alcyne correspondant en raison de l'ajout des préfixes multiplicatifs devant le suffixe « **-ol** »

Exemples :

Hexane-2,5-diol

Hex-3-**ène**-2,5-diol

Lorsque le groupe **-OH** n'est pas le groupe principal d'un composé, il est nommé comme un substituant et il est appelé « **hydroxy** ».

Exemple :

acide 3-hydroxypent-4-énoïque

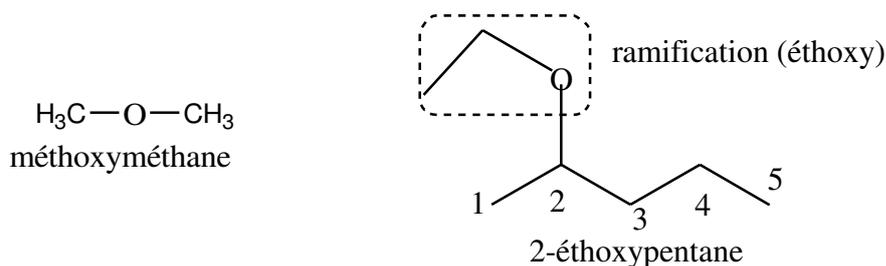
V.4.5.7. Les éthers-oxydes (R-O-R') :

Un éther – oxyde est un composé obtenu à partir d'un hydrocarbure par remplacement d'un groupe **méthylène** (-CH₂-) par un atome **d'oxygène**.

Le nom systématique de l'éther acyclique est : **alkoxyalkane**.

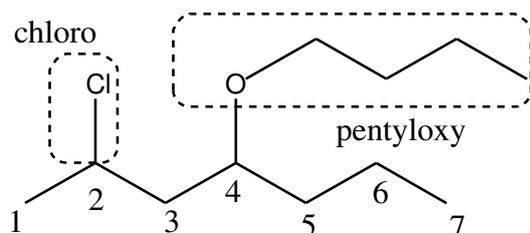
Pour nommer un éther, vous devez déterminer la chaîne de carbones la plus longue de part et d'autre de l'oxygène, celle-ci étant alors la chaîne principale, pour ensuite considérer l'oxygène ainsi que tout ce qui s'y rattache comme un substituant.

Exemple :



Lorsque un alkyle est lié à un oxygène (**-oxy**), on est en présence d'un **alkoxy** (exp : **méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy**). A partir des chaînes de 5 carbones et plus, le « **yle** » de l'alkyle » est préservé avant le suffixe « **oxy** » (exp : **pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, ..**).

Exemple:



2-chlo-4-pentyloxyheptane

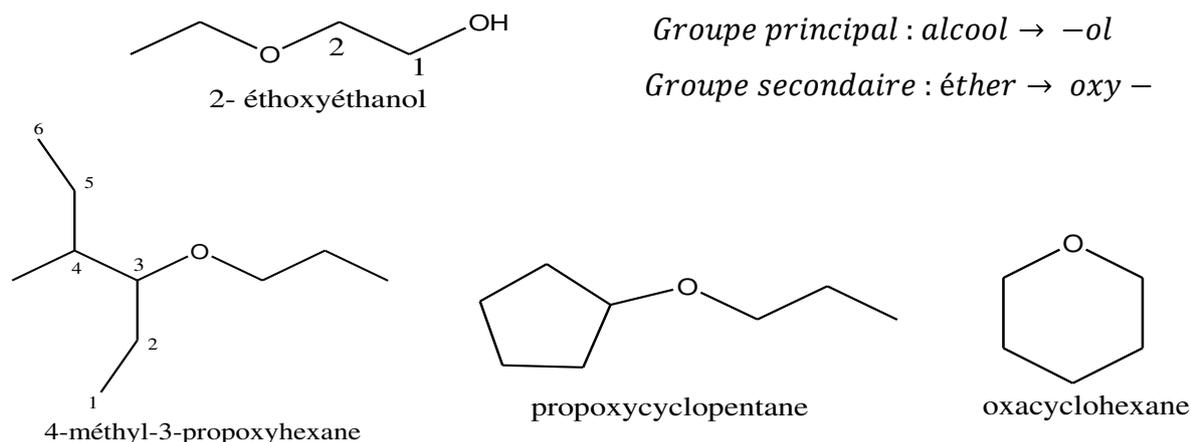
Il existe une autre méthode pour nommer les molécules simples renfermant la fonction éther. On considère l'oxygène comme chaîne principale à laquelle les chaînes attachées sont les substituants. Dans cette nomenclature, on donne à l'oxygène le nom « **oxyde** » qui est écrit en premier, **puis les groupements carbonés sont énumérés selon l'ordre alphabétique**. « **Oxyde d'alkyle et d'alkyle** » ou bien « **alkyl d'alkyl éther** »

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.

Exemples :

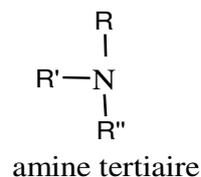
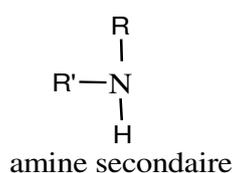
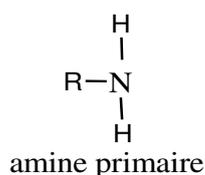
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$
 méthoxyméthane
 ou diméthyl éther
 oxyde de méthyle et de méthyle

$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
 méthoxyéthane
 ou éthyl méthyl éther
 oxyde d'éthyle et de méthyle



V.4.5.8. Les amines

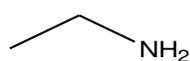
Les amines se sont les composés de formule générale **$\text{NRR}'\text{R}''$** , dans lequel les groupes R, sont soit un atome d'hydrogène, soit un groupe lié à l'atome d'azote par un atome de carbone.



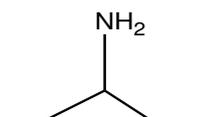
Elles sont nommées (de façon analogue aux alcools) en ajoutant le suffixe « **amine** » éventuellement précédé du numéro de carbone de la chaîne d'hydrocarbure portant la fonction amine (**alcanamine**) toute en éliminant le « e » de l'alcane.

Exemples:

$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$
 méthanimine



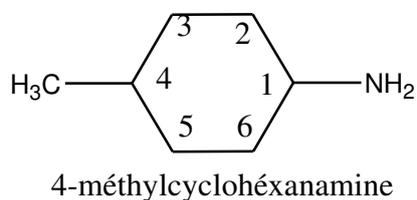
éthanamine



propan-2-amine



butane-1,4- diamine



Dans le cas d'une amine comportant plusieurs groupes alkyles (amine secondaire ou tertiaire), la chaîne principale est celle pour laquelle le groupe alkyle a la plus longue chaîne.

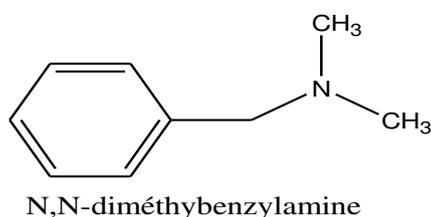
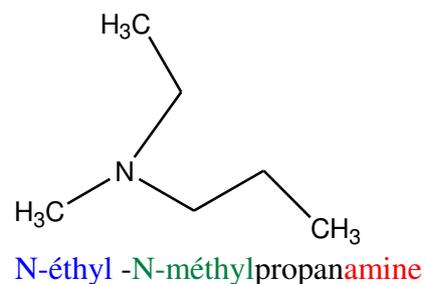
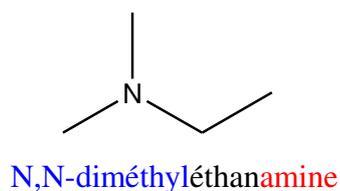
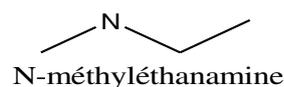
Les groupes restant sont traités comme substituants précédés de l'indice:

N- dans le cas des amines secondaires

N, N- dans le cas des amines tertiaire à deux substituants identiques.

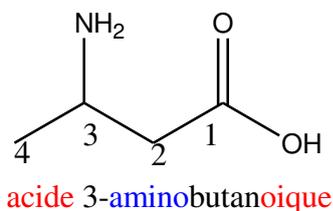
N-N- dans le cas des amines tertiaires à deux substituants différents.

Exemples :



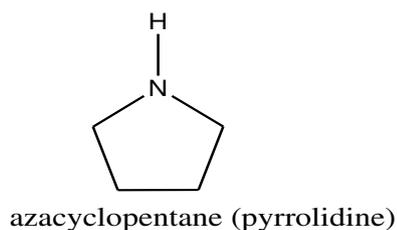
Lorsque la fonction amine n'est pas prioritaire elle est nommée comme substituant appelé « **amino** ».

Exemple :



Lorsqu'un carbone du cycle est remplacé par un azote, le composé est nommé avec le préfixe « **aza** » et le non du cycloalcane.

Exemple :

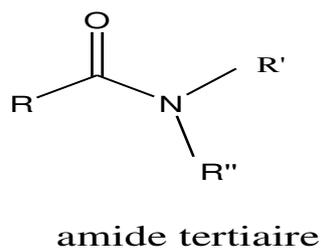
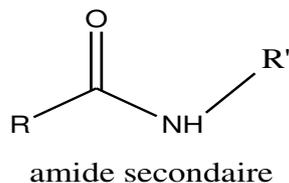
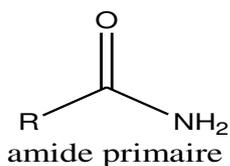


V.4.5.9. Les amides (R-CO-NH₂)

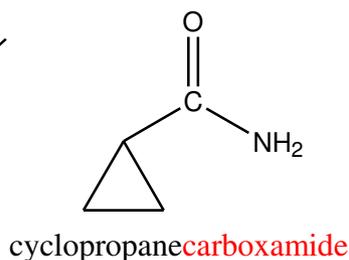
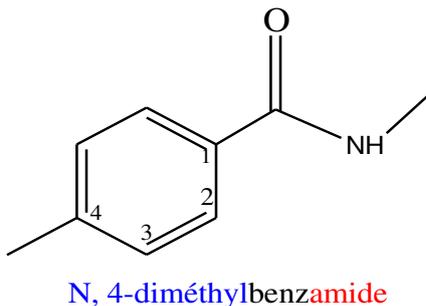
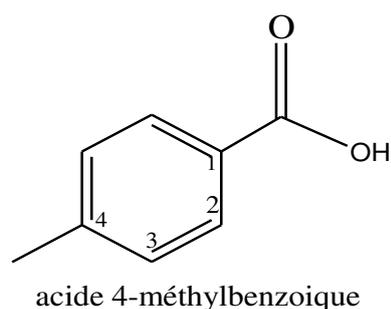
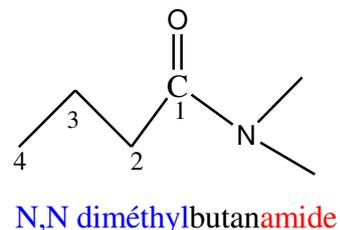
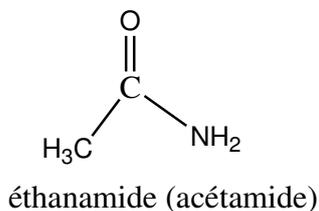
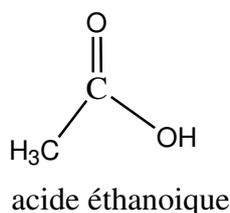
Ce sont des composés qui dérivent des acides carboxyliques par remplacement d'un groupement **-OH** par **-NH₂**. Elles sont nommées à partir du nom de l'acide correspondant en éliminant le mot acide et en remplaçant la terminaison « **oïque** » par « **amide** ».

Lorsque la fonction amide est portée par un cycle, on remplace la terminaison carboxylique de l'**acide** par « **-carboxamide** »

Selon le nombre groupement alkyle relié à l'atome d'azote, on parle respectivement d'amide primaire, secondaire et tertiaire.

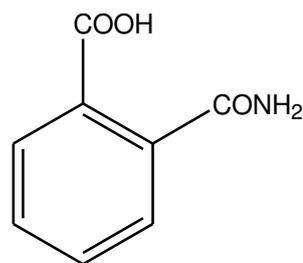
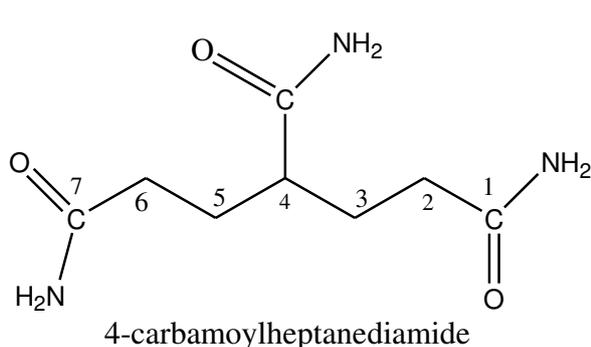


Ou R, R' et R'' peuvent être identiques ou différents.

Exemples :

Lorsque la fonction amide n'est pas la fonction principale, on la désigne par le préfixe « **carbamoyl** ».

Exemples :

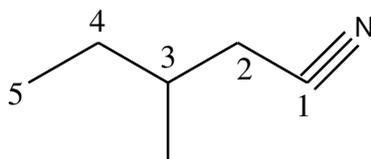


acide 2-carbamoylbenzoïque
(ou acide 2-cabamoylbenzène-carboxylique)

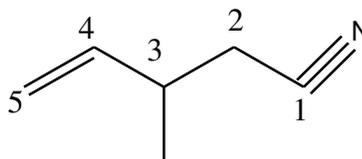
V.4.5.10. Les nitriles

Ce sont les composés dont le groupe $\text{-C}\equiv\text{N}$ est le groupement principal. Quand ils sont acycliques, ces composés sont nommés en ajoutant le suffixe « **nitrile** » au nom de l'alcane correspondant. L'atome de carbone qui porte l'atome d'azote **a le numéro 1**.

Exemples :



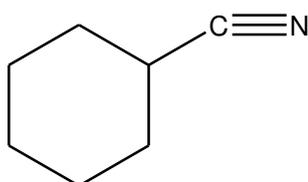
3-méthylpentanenitrile



3-méthylpent-4-ènenitrile

Lorsque la fonction nitrile est lié à un cycle, on ajoute la terminaison « **carbonitrile** » au nom du cycle.

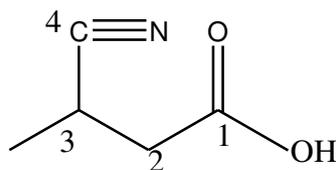
Exemple :



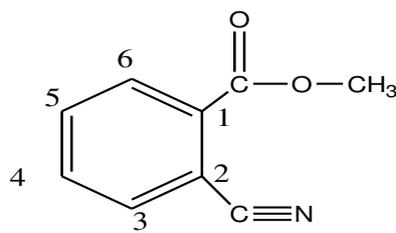
cyclohexane carbonitrile

Lorsque le groupe $\text{-C}\equiv\text{N}$ ne consiste pas le groupe fonctionnel principal, il est nommé comme un substituant appelé « **cyano** ».

Exemples :



acide 4-cyano-3-méthylbutanoïque

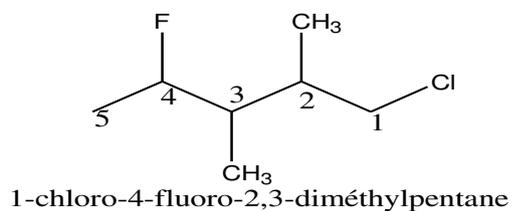
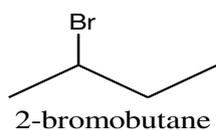


2-cyanobenzoate de méthyle

V.4.5.11. Les halogénures d'alkyle ou composés halogénés :

Les dérivés halogène des hydrocarbures sont nommés comme des hydrocarbures substitués. Ces substituants (F : **fluoro** ; Cl : **chloro**, Br : **bromo**, I : **iodo**) sont toujours cités en préfixe, précédés ou non d'un préfixe multiplicatif (di, tri,...).

Exemples :



Chapitre VI : Chimie Organique (Stéréochimie)

VI.1. Représentation des molécules

VI.1. 1. Représentation plane (ou de constitution)

Ce sont les représentations qu'on a citées dans le premier paragraphe du chapitre V et qui sont :

- Formule brute
- Formule semi-développée
- Formule développée
- Formule topologique

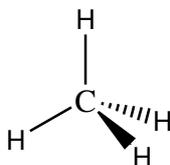
VI.1. 2. Représentation spatiale

Certaines molécules ne diffèrent que par l'arrangement des atomes dans l'espace, il est donc nécessaire de disposer de représentation rendant compte de la structure spatiale des molécules.

VI.1.2.1. Représentation de Cram

La représentation de Cram du méthane (CH₄) est la suivante :

- Un **trait plein** représente une liaison **dans le plan** de la feuille.
- Un **triangle noir** représente une liaison **en avant du plan**.
- Un **triangle hachuré** représente une liaison **en arrière du plan**.



Remarque :

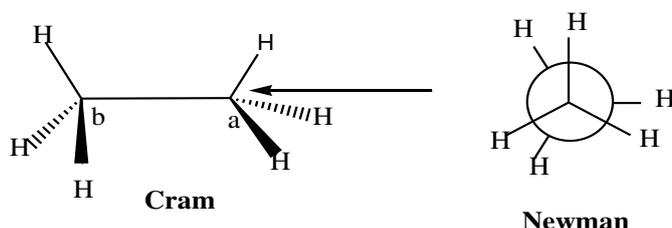
- L'angle entre les deux traits plein représentant les deux liaisons dans le plan doit être supérieur à 90° (de l'ordre de 109°).
- Il ne doit pas y avoir de liaisons vers l'avant ou vers l'arrière dans cet espace (entre les deux traits pleins).

VI.1.2.2. Représentation en projection de Newman

Lorsque l'on veut représenter **deux carbones liés**, on utilise la projection de Newman. On part d'une projection de Cram dans laquelle deux liaisons sur chaque carbone sont dessinées dans le même plan. On regarde dans l'axe de la liaison **C_a-C_b**.

Le premier carbone **C_a** est représenté par un point, les trois substituants sont dessinés en étoile à partir de ce point. Le deuxième carbone **C_b** qui est situé en arrière est représenté par un cercle sur lequel vient se greffer les trois substituants en étoile.

Exemple : représentation de la molécule éthane (C₂H₆)

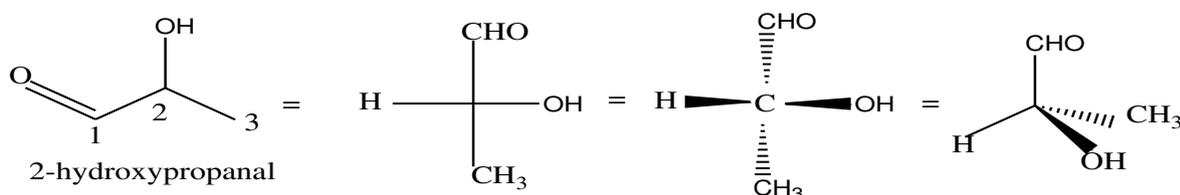


VI.1.2.3. Représentation de Fischer

C'est une représentation trop utilisée en biochimie notamment pour la représentation **des glucides (oses)** et **des acides aminés**. Pour représenter une molécule, on applique les règles suivantes :

- La chaîne carbonée **la plus longue** est placée **verticalement**.
- La fonction **la plus oxydée** est placée **en haut**.
- Les carbones possédant quatre substituants différents (carbone asymétrique) sont représentés par des croix. Conventionnellement, les liaisons représentées horizontalement sont en avant du plan de la feuille. Les liaisons représentées verticalement sont en arrière de ce plan.

Exemple : 2-hydroxypropanal.



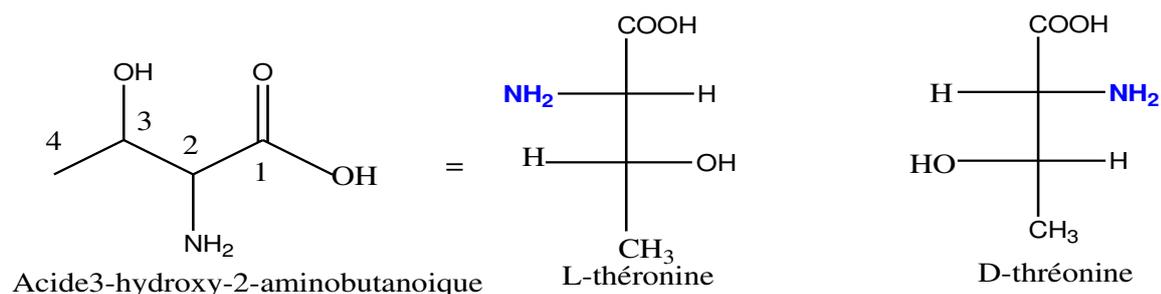
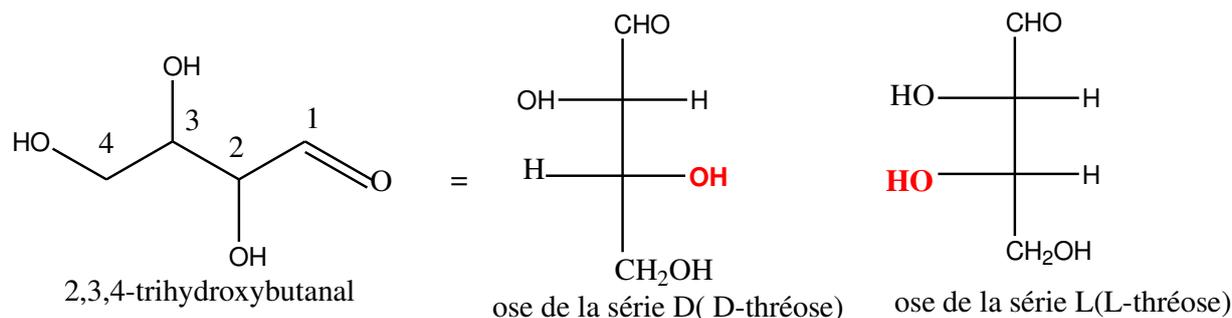
Pour les glucides ou les acides aminés

- Dans les glucides, si **le stéréocentre** (ou **le carbone asymétrique**) de numéro le plus élevé (le plus éloigné de la fonction aldéhyde) portera le groupement hydroxyle (OH) à

droite ou **à gauche**, le glucide appartient à **la série D (droite)** ou **L (gauche)** successivement.

- Pour les acides aminés (**fonction carboxyle** et **fonction amine primaire** fixées sur un même carbone) on aura les mêmes règles analogues. Lorsque le groupement **NH₂** est **porté à droite** l'amine appartient à **la série D**, sinon, il appartient à **la série L**.

Exemple :



VI.2. L'isomérisation

On dit que deux molécules sont en **relation d'isomérisation**, ou bien qu'elles sont isomères, lorsque ces deux molécules possèdent **la même formule brute** (la nature et le nombre d'atomes sont identiques), mais dont **la disposition des atomes entre eux est différente**.

On distingue deux grands types de relation d'isomérisation (selon la figure 1 suivante) :

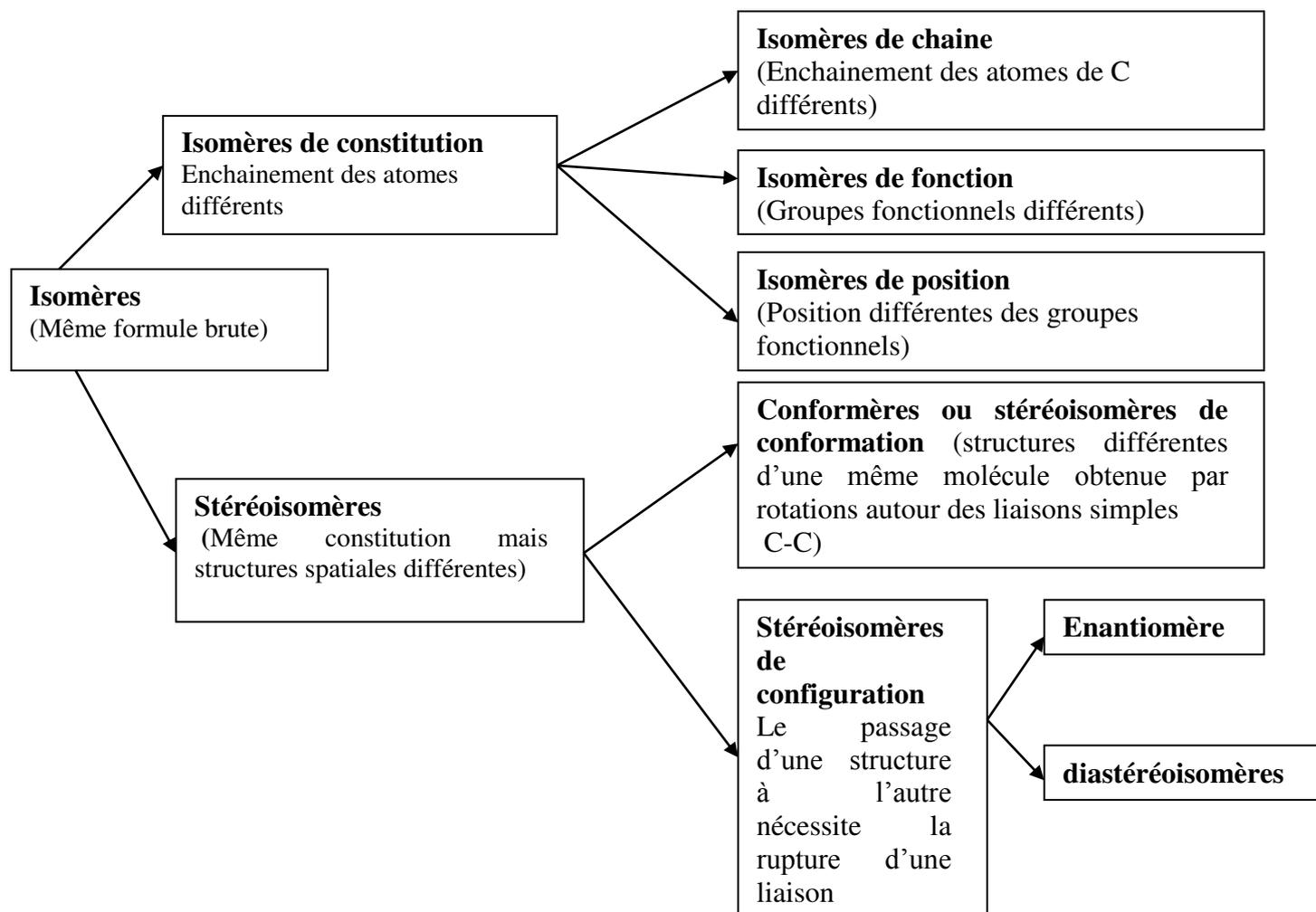


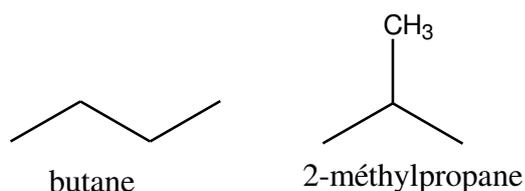
Figure 1 : les différentes familles d'isomères.

VI.2.1. L'isomérisation de structure (plane ou de constitution)

Deux composés de formules brutes identiques peuvent présenter différents types d'isomérisation : les isomères de chaîne, de position et de fonction.

VI.2.1.1. Isomérisation de chaîne : deux isomères de chaîne ont des squelettes carbonés différents (c-à-dire la longueur de la chaîne structurale fondamentale).

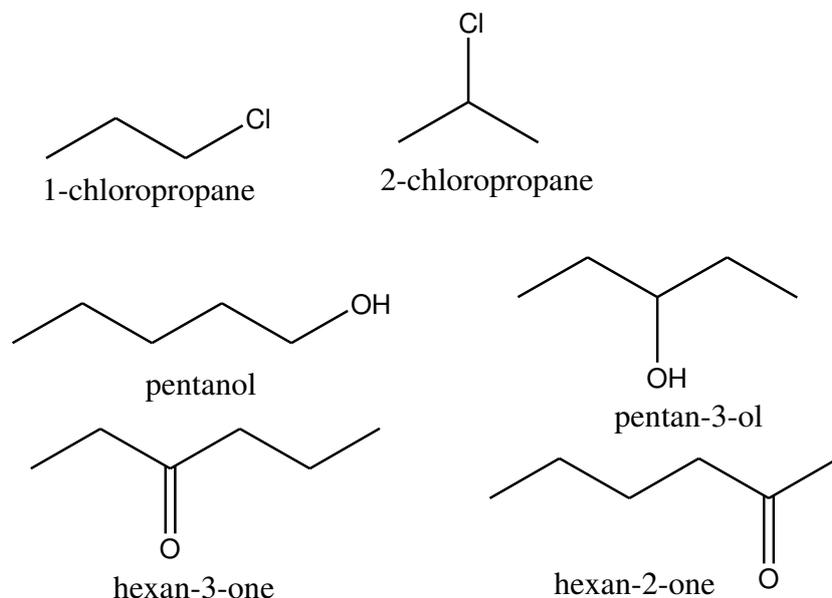
Exemple : la formule brute C_4H_{10} présente deux isomères de chaîne :



VI.2.1.2. Isomérisation de position : Dans ce cas, les différents isomères portent la même fonction mais à des positions différentes.

Exemples :

1) Le 1-chloropropane et le 2-chloropropane sont des isomères de position

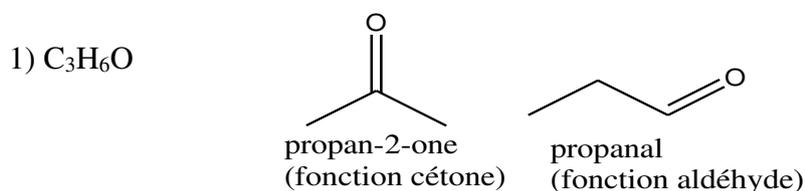


Remarque :

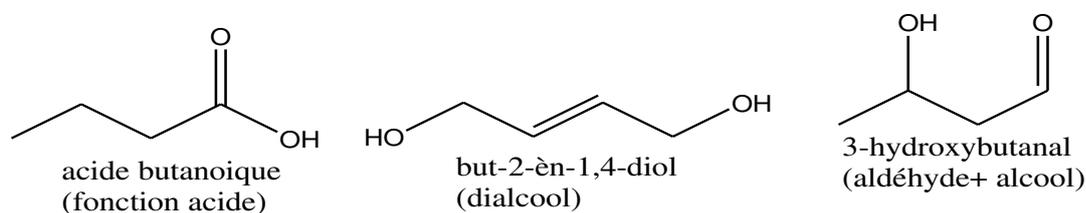
Les isomères **de chaîne** et **de position** présentent **les mêmes fonctions**, donc **des propriétés chimiques semblables**, mais **des propriétés physiques différentes**.

VI.2.1.3. Isomérisation de fonction : Ils possèdent la même formule brute, **ils n'appartiennent pas à la même fonction**. Ces composés diffèrent à la fois par leur propriétés physiques (température de fusion et d'ébullition, densité) et chimiques.

Exemples :



2) $C_4H_8O_2$



➤ Tautomérie

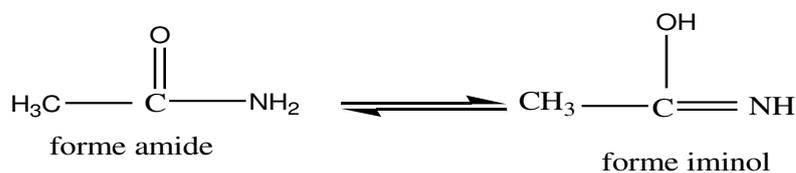
C'est un cas **particulier de l'isomérisation de fonction**. Deux composés sont en équilibre chimique rapide par migration d'un atome d'hydrogène et transformation d'un groupe fonctionnel.

Exemples :

La tautomérie céto-énolique :



Tautomérie des amides (équilibre amido-iminil) :

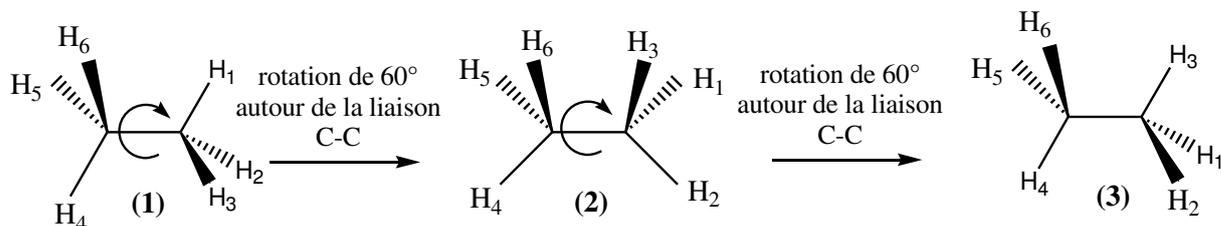


VI.2.2. Stéréoisoméris

VI.2.2.1. Stéréoisoméris de conformation : Une conformation est un arrangement possible obtenu par rotation autour d'une liaison simple **σ**.

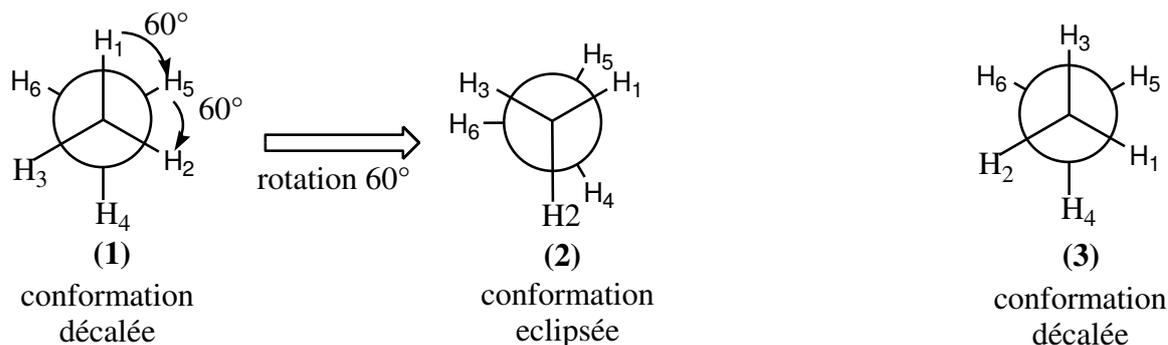
Exemple : la molécule d'éthane

Dans cette molécule, la liaison carbone-carbone est libre de tourner, les deux groupements méthyles peuvent donc occuper plusieurs positions. Donc l'éthane existe sous forme de plusieurs conformères.



Les conformères 1 et 3 sont **identiques** car pour chaque méthyle les trois H sont indiscernables.

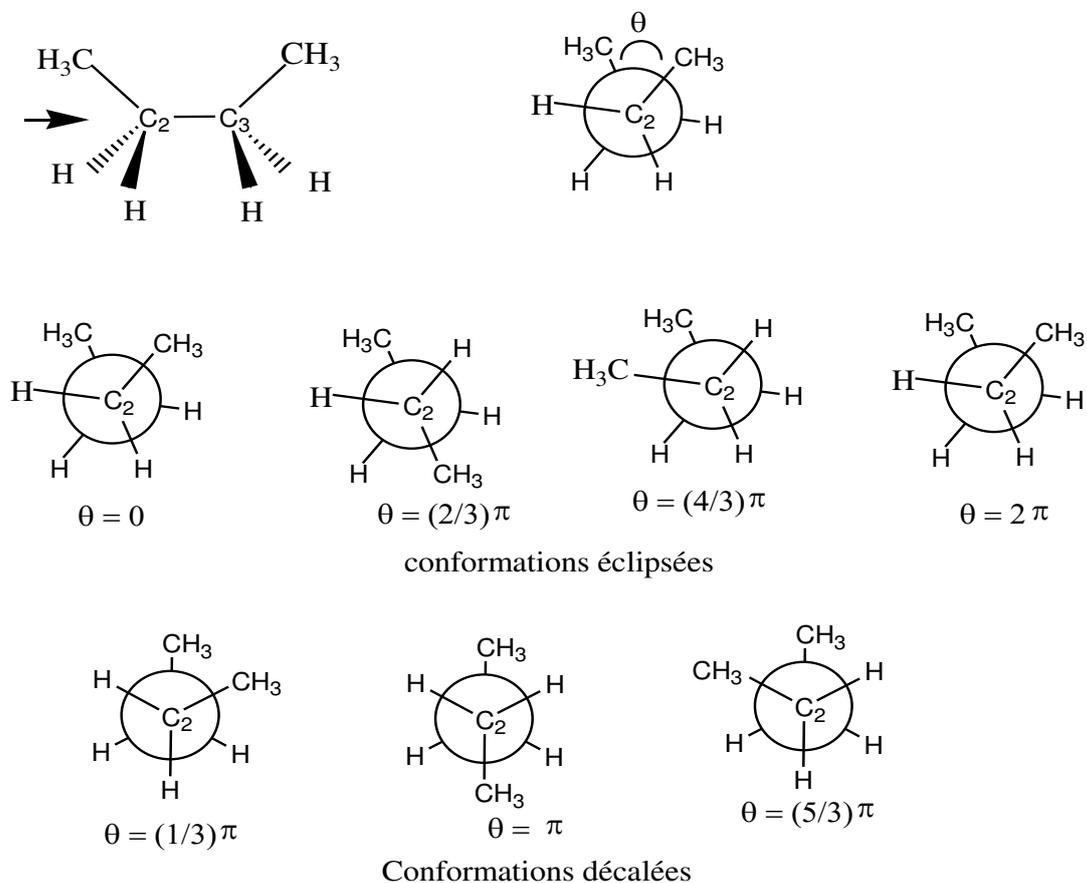
On peut également représenter ces trois conformations par la projection de Newman.



On constate d'après ces conformations que dans la deuxième, les atomes d'hydrogènes sont adjacents donc on parle de **conformation éclipsée**. Dans les représentations 1 et 3 les atomes d'hydrogène sont décalés donc on parle de **conformation décalées**.

Les conformations éclipsée et décalée n'ont pas la même énergie potentielle, en raison de l'existence de la répulsion entre ces atomes d'hydrogène. Donc plus les atomes de H sont plus éloignés (forme décalée), plus la structure est stable, **la conformation éclipsée est moins stable**.

Exemple 2 : la molécule de butane



L'angle Θ s'appelle l'angle de torsion entre les liaisons C₁-C₂ et C₃-C₄

VI.2.2.2. Stéréoisomérisation de configuration : Des stéréoisomères de configuration ont la même formule développée et ne diffèrent que par l'arrangement des atomes dans l'espace.

Contrairement aux stéréoisomères de conformation, le passage d'un stéréoisomère de configuration à un autre **nécessite la rupture de liaisons.**

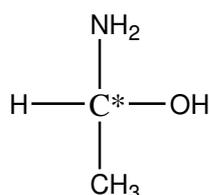
Pour pouvoir distinguer les stéréoisomères de configuration et les nommer en fonction de l'arrangement des atomes dans l'espace, il est nécessaire de pouvoir classer les substituants liés à l'atome central.

➤ **Règles de Cahn, Ingold et prelog :**

Règle 1 :

La priorité des groupements **augmente** avec **le numéro atomique Z** de l'atome du substituant lié à l'atome du carbone central.

Exemple :

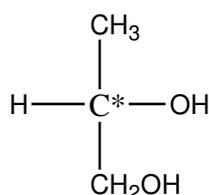


Les atomes liés directement au carbone asymétrique sont N, O, C et H. Leur classement par ordre décroissant de Z est : ${}_8\text{O} > {}_7\text{N} > {}_6\text{C} > {}_1\text{H}$ donc les substituants sont classés dans cet ordre : $\text{OH} > \text{NH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$.

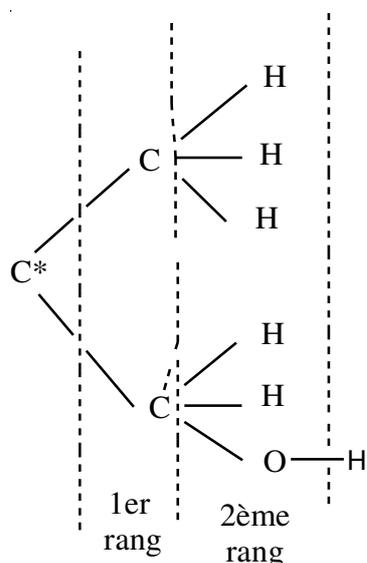
Pour deux isotopes, l'atome de nombre de masse le plus élevé à la priorité (par exemple l'hydrogène ${}^1\text{H}$ et le deuterium $D = {}^2\text{H}$).

Règle 2 :

Si l'atome central est lié à 2 atomes identiques, on regarde les substituants au rang suivant. Donc il suffit d'un atome de plus grand numéro atomique pour que le groupement soit prioritaire.



Les deux groupements $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2\text{OH}$ présentent un atome de carbone en première position. Donc on doit examiner les atomes situés en deuxième rang.



Le substituant $-\text{CH}_3$ ne porte en deuxième position que des atomes d'hydrogènes, alors que $-\text{CH}_2\text{OH}$ porte des atomes d'hydrogènes et un atome d'oxygène qui est donc prioritaire. Donc le classement suivant :

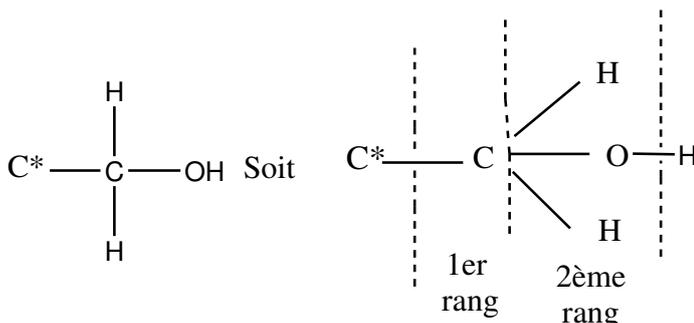


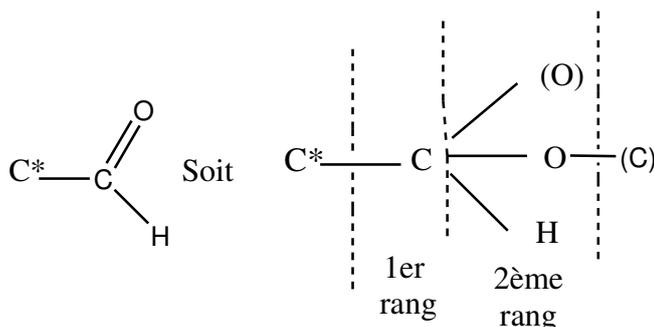
Règle 3 :

Dans le cas des liaisons multiples, une liaison multiple avec un atome est considérée comme autant de liaisons simples avec cet atome. Par exemple un atome de carbone doublement lié avec l'oxygène sera considéré comme s'il était lié par deux liaisons simples à l'oxygène, le second oxygène est appelé **fantôme** et se note entre parenthèses. On affecte à chaque atome de la double liaison son partenaire (appelé fantôme).

Exemple :

Soit les deux substituants suivants $-\text{COH}$ et $-\text{CH}_2\text{OH}$



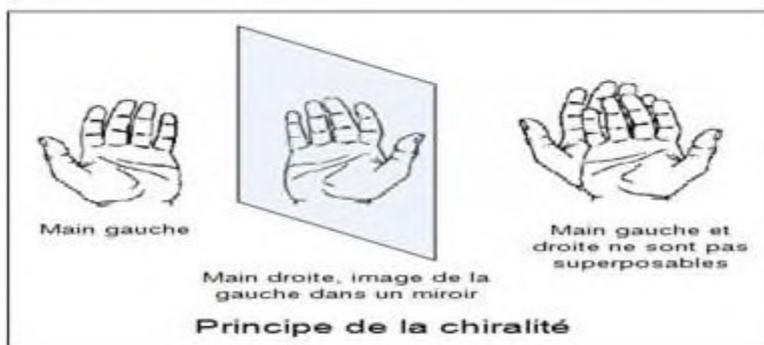


Donc $-\text{COH} > -\text{CH}_2\text{OH}$

a) Enantiomères : Deux molécules sont énantiomères si elles sont **chirales**, c'est-à-dire que leurs géométries **sont images l'une de l'autre dans un miroir** et **qu'elles ne sont pas superposables**.

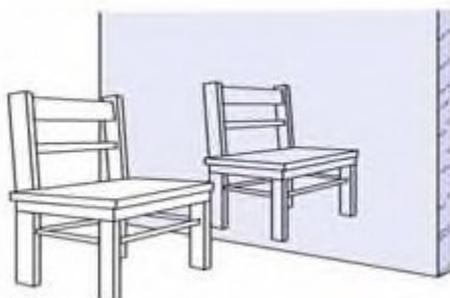
➤ **Chiralité :**

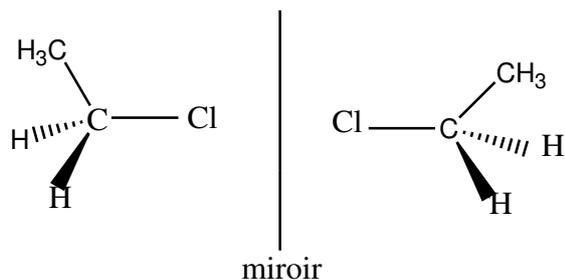
Le terme de chiralité tient son étymologie de la main, *cheir*, en grec. En effet, si on place devant un miroir sa main droite, ce que l'on observe dans le miroir, c'est une main gauche. Autrement dit deux mains sont images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables.



Si nous comparons un objet et son image dans un miroir plan, deux cas peuvent se présenter :

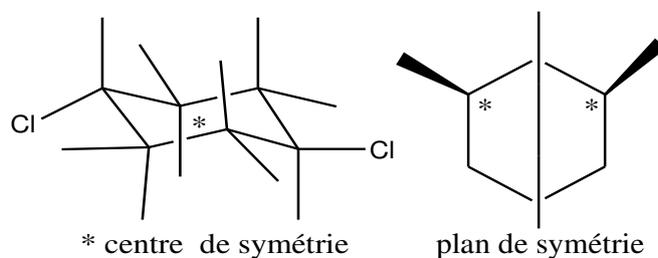
- **L'image est superposable à l'objet :** cas d'une chaise et d'une molécule de chloroéthane



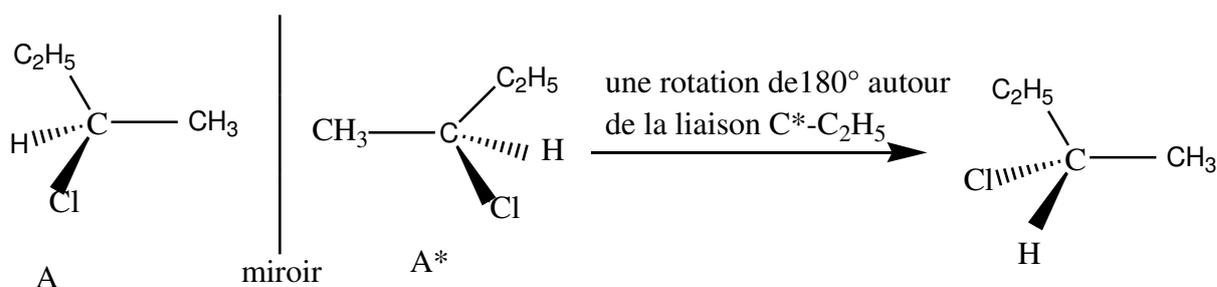


Cette molécule est **achirale** car le plan passant par le carbone, le chlore et le groupement CH_3 est un plan de symétrie pour la molécule.

Un objet (ou une molécule dans notre cas) **est chirale** si il ne possède pas **un plan** ou un **centre de symétrie**.



L'image ne peut être superposée à l'objet : cas d'une chaussure et une molécule de chloro-2-butane.



A*, image de A dans un miroir

A* différent de A

Ce sont **Le Bel** en **Van't Hoff** qui développèrent l'idée de la possibilité de relier les propriétés des molécules chirales à la notion d'asymétrie.

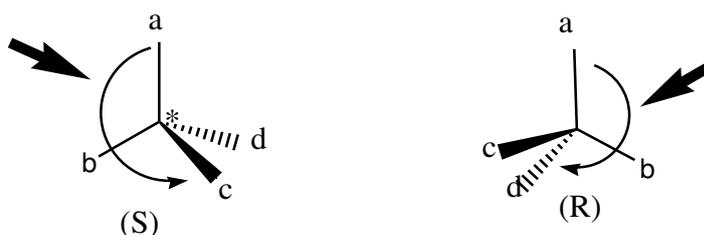
- **Carbone asymétrique (stéréogénique):**

Un **carbone asymétrique** noté C^* est un carbone sp^3 qui possède **quatre substituants différents**, les substituants peuvent alors s'arranger sous deux configurations absolues différentes non superposables (donc deux molécules énantiomères).

Pour les nommer, on utilise les règles suivantes :

- On classe les quatre substituants du carbone asymétrique selon les règles de Cahn, Ingold et prélog.
- On regarde la molécule selon l'axe C*-d, le plus petit substituant est placé derrière le plan.
- Si la séquence a, b, c et vue dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone asymétrique est de configuration **R** (rectus) sinon, elle est **S** (sinister).

Les substituants sont classés dans cet ordre : $a > b > c > d$



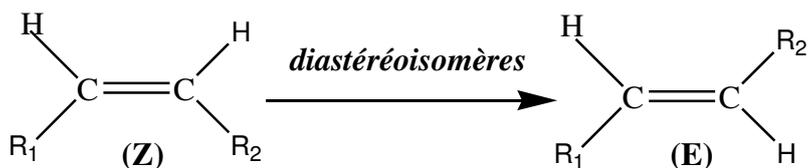
Remarque :

- Si une molécule possède un **unique atome de carbone asymétrique**, alors elle est **chirale** et **possède deux énantiomères**. Ces derniers présentent des propriétés physiques (sauf optiques) et chimiques identiques.
- Une molécule qui contient plusieurs carbones asymétriques peut être **achirale**.
- Un mélange équimolaire de deux énantiomères est **un mélange racémique**.

b) Un diastéréoisomères : Deux diastéréoisomères sont deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères. Deux diastéréoisomères possèdent des propriétés physiques, optiques et chimiques différentes.

a) Diastéréoisomérisation Z/E :

L'isomérisation géométrique, peut apparaître quand la libre rotation qui existe dans les liaisons simples est interdite, soit par l'existence d'une **double liaison**, soit par la présence **d'un cycle**. Dans le cas de carbone portant deux substituants différents, il en résulte deux géométries **Z** et **E**.



R_1 et R_2 ensemble du même côté de la double liaison
"Zusammen"

R_1 et R_2 sur deux côtés opposés de la double liaison
"Entgegen"

Ces molécules :

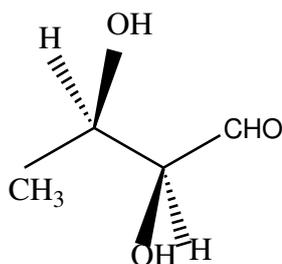
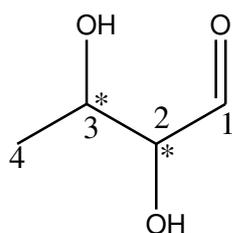
- Ne sont pas identiques.
- Ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir.
- Ne sont pas superposables.

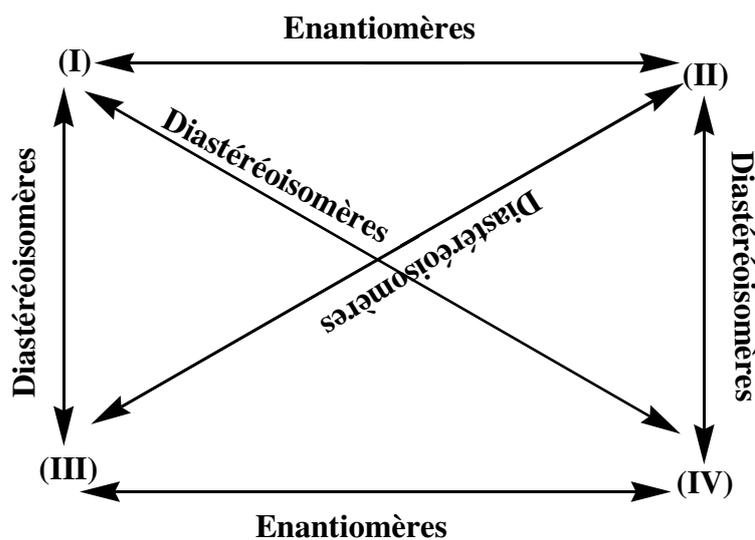
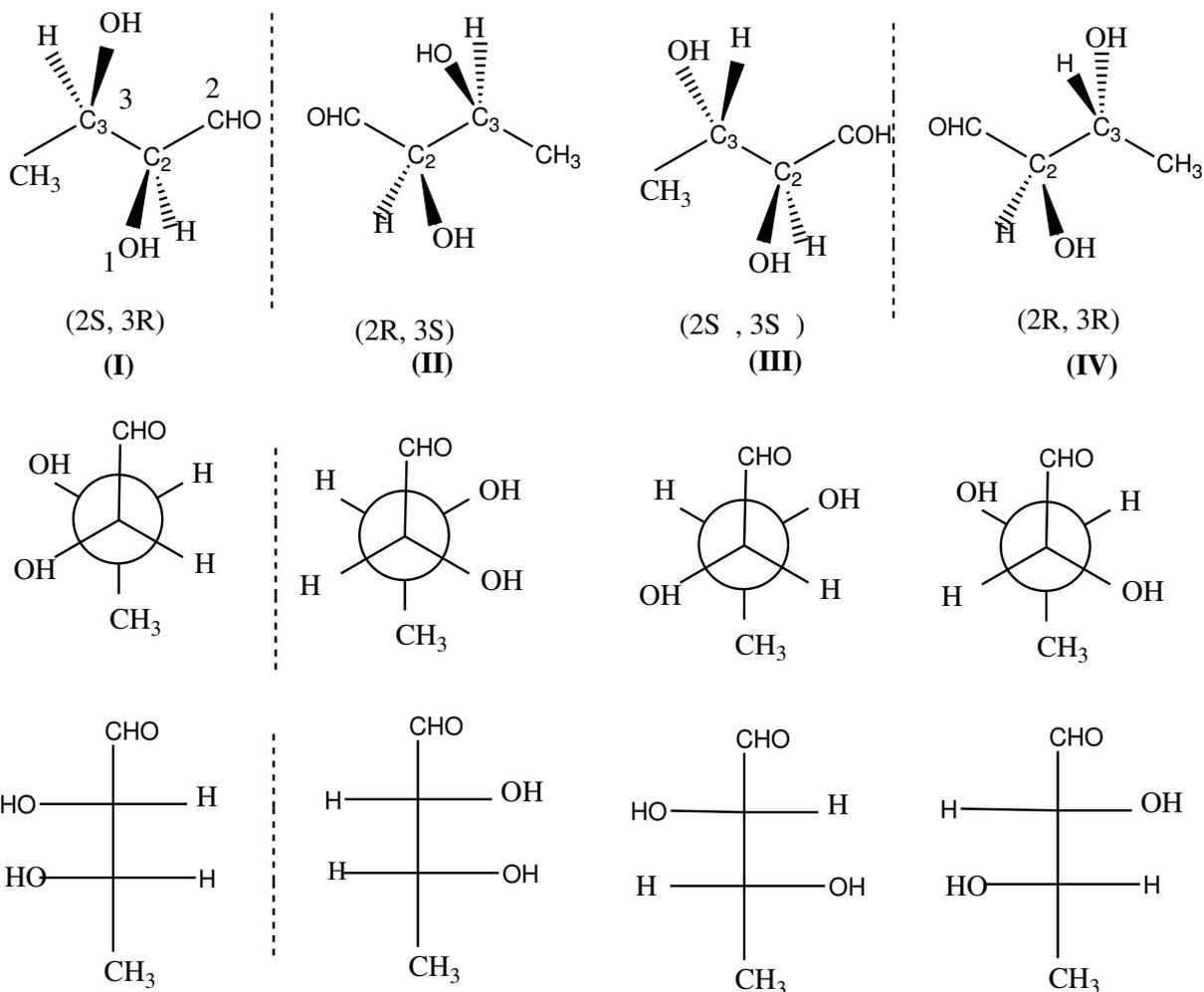
Donc ces molécules sont diastéréoisomères. Pour passer d'une structure à une autre il faut rompre la double liaison.

Diastéréoisomères comportant plusieurs carbones asymétrique

Un composé contenant **n carbones asymétriques** dans la molécule correspond aux **2ⁿ⁻¹ couples d'énantiomères** et **2ⁿ diastéréoisomère**. Ce nombre est abaissé quand la molécule possède un élément de symétrie.

Exemple :

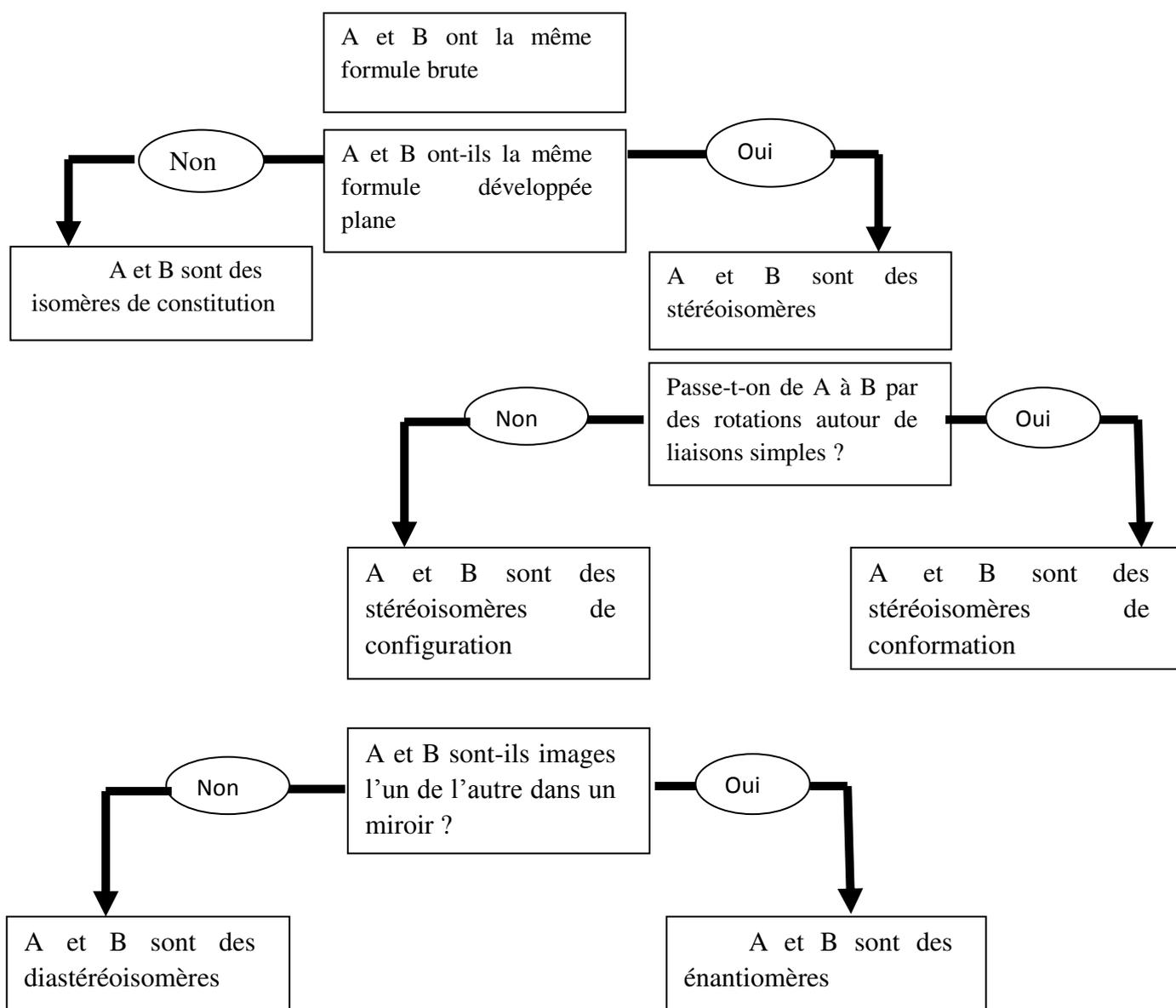




Remarque :

- Dans la représentation de Fischer, lorsque **le substituant le plus petit est placé sur le plan horizontal**, la configuration absolue **est l'inverse de celle qu'on lit**.

- On remarque que **deux carbones asymétriques** donnent **quatre stéréoisomères** qui forment **quatre couples de diastéréoisomères** et **deux couples d'énantiomères**.
- La relation d'isoméries entre deux molécules peut être facilement déterminée à l'aide de l'organigramme suivant :



Références Bibliographiques

Michel Leguyader, Guy Martin, André Tallec. Cours de chimie physique et analytique.

Edition Dunod, 1971, Paris France.

Francoise brochard-wyart, Christine Dezarnaud Dandine, Sophie Griveau, Richard

Portier, François Volatron. Chimie générale. Edition Dunod, 2012, Paris France.

Elisabeth Bardez. Chimie générale (exercice et problèmes). Edition Dunod, 2009, Paris

France.

Elisabeth Bardez. Chimie générale (structure de la matière). Edition Dunod, 2007, Paris

France.

Abddoun Fatima. Constitution de l'atome liaisons chimiques. Office des Publications

Universitaires. 2004, Algérie.

Abdellah Ammi Said, Ammi-Chimie, Edition 2015, Algérie.

Nadia Boulekras. Atomistique. Recueil d'exercices corrigés. Office des Publications

Universitaires. 2013, Algérie.

Jerome Golebiowski, Philippe Aplinourt, Chimie générale ; cours et QCM corrigés et

commentés, Ellipses Edition Marketing S. A., 2014, Paris France.

Ph. Courrière, G. Baziard, J. L. Stigliani, Chimie physique, Masson, 2002, Paris

France.

R.Ouahès , F. Grine, A. Nouacer, R. Ouzane, Chime Anales Corrigées, Khawarysm

Editions, 1992, Alger, Algérie.

R. Ouahes, B. Devallez, Chimie Générale, Edition Publisud, 1997, Paris, France.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université A.Mira- BEJAIA
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie (FSNV)
Département de Troncs Communs L1 et L2



COURS DE CHIMIE II

Destiné aux étudiants de 1^{ère} année biologie

**Préparé par :
Dr BOUCHACHI-MESKI SAMIRA**

Année Universitaire 2019/2020

Préface du cours

Les notions développées dans ce cours s'adressent en particulier aux étudiants de première année LMD biologie. Les étudiants en première année sciences de Techniques (ST) et Mines peuvent aussi utiliser une partie de ce document.

Ce cours se décline en cinq chapitres tels que défini par le programme officiel du socle commun pour les étudiantes de 1^{ère} année LMD Biologie.

- Le premier chapitre se rapporte à la cinétique chimique
- Le deuxième chapitre est consacré aux équilibres acido-basiques.
- Le troisième chapitre est dédié à l'étude des équilibres d'oxydoréduction.
- Le quatrième chapitre est consacré aux rappels des notions de base de la thermodynamique.
- Le cinquième chapitre est consacré à la thermochimie.

Les références utilisées pour la réalisation de ce cours sont rassemblées à la fin de ce document.

J'espère que ce polycopié de cours sera apprécié par mes collègues et par les étudiants et je serai heureuse de recevoir leurs avis et leurs suggestions afin de l'améliorer.

Sommaire

Chapitre I : Cinétique Chimique

I.1. Introduction.....	1
I.2. Les paramètres influant la vitesse d'une réaction	1
I.3. Vitesse d'une réaction.....	2
I.3.1. Loi de vitesse et constante de vitesse.....	2
I.3.2. Représentation graphique de la vitesse	2
I.4 Expression de la loi de vitesse et ordre d'une réaction	3
I.4.1. Réaction d'ordre 0 ($a= 0$).....	3
I.4.2. Réaction d'ordre un ($a = 1$) :.....	4
I.4.3. Réaction d'ordre deux ($a= 2$).....	5
I.5. Temps de demi-vie.....	6
I.5.1. Le $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre zéro « 0 » :.....	6
I.5.2. Le $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre un « 1 ».....	7
I.5.3. Le $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre deux « 2 ».....	7
I.6. Méthode de détermination de l'ordre d'une réaction	8
I.6. 1. Méthode d'intégration.....	8
I.6.2. Méthode du temps de demi-réaction.....	9
I.6.3. Méthode d'isolation	9
I.6.4. Méthode graphique	9
I.7. Effet de la température sur la constante de vitesse K.....	9
I.7.1. Calcul de E_a à partir des constantes de vitesse	10

Chapitre II: Les équilibres acido-basiques

II.1. Définition des acides et bases	14
II.1.1. Selon Arrhenius	14
II.1.2. Selon Bronsted et Lowry	14

II.1.3. Selon Lewis	15
II.2. Forces des acides et des bases.....	15
II.3. Constante d'équilibre.....	15
II.3.1. Constante d'acidité : équilibre de dissociation d'un acide dans l'eau	16
II.3.2. Constante de basicité: équilibre de dissociation d'une base dans l'eau.....	17
II.3.3. La constante de dissociation de l'eau	17
II.4. pH de l'eau pure et des solutions aqueuses.....	18
II.4.1. Echelle de pH.....	18
II.5. Méthodologie de calcul du pH.....	19
II.5.1. pH d'une solution d'acide fort.....	20
II.5.2. pH d'une solution de base forte	20
II.5.3 pH d'une solution d'un acide faible.....	21
II.5.4. pH d'une solution d'une base faible	22
II.5.5. pH d'une solution tampon	22
II.5.7. pH d'un mélange d'acides forts	24
II.5.8. pH d'un mélange de bases fortes	24
II.5.9. pH d'un mélange d'acide fort et d'acide faible	25
II.5.10. pH du mélange de base forte et de base faible.....	25
II.5.11. pH du mélange de deux acides faibles.....	26
II.5.12. pH d'un mélange d'acide fort et de base forte.....	26
II.5.13. pH d'un mélange d'acide faible et une base forte.....	27

Chapitre III : Les équilibres d'oxydoréduction

III.1. Définition.....	31
III.2. Nombre d'oxydation.....	32
III.3. Réaction d'oxydoréduction	34
III.3.1. Réaction de dismutation	36
III.4. Equilibration d'une réaction d'oxydoréduction.....	36
III.5. Relation de Nernst et le potentiel redox	38
III.6. Effet du pH sur le potentiel d'oxydoréduction.....	38

III.7. Force d'un oxydant et d'un réducteur.....	40
III.8. Piles électrochimiques.....	41
III.8. 1.La force électromotrice de la pile.....	42

Chapitre IV : La thermodynamique

IV.1. Définitions.....	45
IV.1.1. Système thermodynamique.....	45
IV.1.2. Variables d'état et fonction d'état.....	46
IV. 2. Etat d'équilibre.....	47
IV.3. Transformation thermodynamique.....	48
IV.3.1. Transformation irréversible (transformation réelle).....	48
IV.3.2. Transformation quasi-statique.....	50
IV.3.3. Transformation réversible.....	51
IV.3.4. Transformations particulières.....	51
IV.4. Définition du travail.....	51
IV.4.1. Travail des forces de pression.....	51
IV.4.2. Travail d'une détente d'un gaz dans le vide.....	52
IV.4.3. Travail d'une détente d'un gaz dans l'atmosphère (transformation irréversible).....	52
IV.4.4. Calcul du travail d'une transformation réversible.....	53
IV.4.5. Calcul du travail d'une transformation isotherme irréversible.....	53
IV.5. La chaleur.....	54
IV.5.1. Calcul de la chaleur dans les cas d'une transformation réversible.....	54
IV.6. Premier principe de la thermodynamique.....	54
IV.6.1. Energie interne.....	54
IV.6.2. Expression mathématique du premier principe.....	55
IV.6.3. Enthalpie H.....	56
IV.6.4. Capacités calorifiques à volume et à pression constantes: Cv et Cp.....	57
IV.7. Application du premier principe aux gaz parfait.....	57
IV.8. Transformations réversibles du gaz parfait et diagramme de clapeyron.....	58
IV.9. Cycle de CARNOT.....	61

Chapitre V : La Thermochimie

V.1. Description d'une réaction chimique.....	63
V.2. Chaleurs de réaction	63
V.2.1. Calcul de la chaleur d'une réaction chimique.....	64
V.3. Loi de Kirchhoff	64
V.4. Calcul des enthalpies de réactions : ΔH_R	65
V.4.1. Loi de Hess	65
V.4.2. Enthalpie standard de formation : $\Delta H^\circ_f(T)$	67
V.4.3. Enthalpie de combustion ΔH_C°	68
V.5. Energie de liaison (E)	69
V.5.1. Cas d'une molécule diatomique	69
V.5.2. Cas d'une molécule polyatomique	69
V.6. Enthalpie standard de changement d'état	70
V.7. Deuxième principe de la thermodynamique- Entropie.....	72
V.8.Variation d'entropie lors d'une réaction chimique.....	72
V.8.1. Entropie absolue d'un corps pur	72
V.8.2.Application aux réactions chimiques.....	73
V.9. Enthalpie libre et énergie libre.....	74
V.9.1. Enthalpie libre molaire standard de réaction	74

Chapitre I : Cinétique Chimique

I.1. Introduction

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse à laquelle une réaction chimique se déroule en utilisant **le temps comme variable**.

Qualitativement, on remarque qu'il existe :

- Des réactions « *instantanées* » ; par exemple la réaction d'explosion ;
- Des réactions « *rapides* » ; par exemple les dosages acido-basiques ;
- Des réactions « *lentes* » ; par exemple oxydation de la plupart des métaux à l'air (la formation de la rouille).

Deux motivations principales pour étudier la cinétique (ou la vitesse d'une réaction chimique) :

- ❖ *De point de vue pratique*, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable au niveau **macroscopique** et qu'il est intéressant de pouvoir moduler. En effet, on peut chercher à l'augmenter pour accélérer la production en industrie. Mais l'on peut également chercher à la diminuer, pour ralentir par exemple la corrosion d'un métal, ou la détérioration d'un aliment.
- ❖ *De point de vue théorique*, l'étude de la vitesse d'une réaction constitue un moyen d'obtenir des informations sur un mécanisme, c'est-à-dire sur tout ce qui se passe au niveau **microscopique** pendant la réaction et qui n'est pas observable directement.

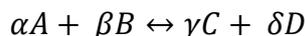
I.2. Les paramètres influant la vitesse d'une réaction

Certaines variables peuvent accélérer ou ralentir les réactions :

- *La concentration des réactifs*; la vitesse augmente généralement en fonction de la concentration des réactifs (comme il a été montré dans l'équation de Van't Off).
- *La température*; la vitesse d'une réaction augmente habituellement avec l'élévation de la température.
- *La surface de contact*; la vitesse d'une réaction augmente avec l'étendue de la surface de contact (particules fines).
- *La catalyse*; l'utilisation de catalyseurs est courante pour augmenter la vitesse d'une réaction (enzymes, support métallique, etc.).

I.3. Vitesse d'une réaction

Considérant une réaction d'ont l'équation bilan s'écrit :



(α , β , γ et δ sont des **coefficients stœchiométriques** qui sont généralement des entiers naturels).

La vitesse d'une réaction est définie comme la variation des concentrations des réactifs (ou des produits) par rapport au temps. Ainsi la vitesse est définie comme suit :

$$V = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

Le signe (-) est justifié par le fait que **[A] et [B] décroissent** tandis que [C] et [D] augmentent.

Les vitesses de disparition des réactifs A et B sont données par les expressions suivantes :

$$V_d(A) = \frac{-d[A]}{dt} \quad \text{et} \quad V_d(B) = \frac{-d[B]}{dt}$$

Les vitesses de formation des produits C et D sont données comme suit :

$$V_f(C) = \frac{+d[C]}{dt} \quad \text{et} \quad V_f(D) = \frac{+d[D]}{dt}$$

Donc on peut exprimer la vitesse de la réaction en fonction de la vitesse de formation des produits et de la vitesse de disparition des réactifs.

$$V = \frac{1}{\alpha} V_d(A) = \frac{1}{\beta} V_d(B) = \frac{1}{\gamma} V_f(C) = \frac{1}{\delta} V_f(D)$$

I.3.1. Loi de vitesse et constante de vitesse

L'étude expérimentale de la variation des concentrations permet d'établir une dépendance simple de la vitesse avec les concentrations. C'est l'équation cinétique de **Van't Hoff**.

$$V = k[A]^a \cdot [B]^b$$

k : constante cinétique

a, b : les ordres partiels de la réaction par rapport à A et B respectivement. L'ordre total de la réaction est la somme des ordres partiels **n = a + b**.

[A] et [B] : sont les concentrations de A et B restantes au temps t.

I.3.2. Représentation graphique de la vitesse

La représentation la plus fréquente, celle en fait qui correspond à la vitesse mesurée dans un réacteur à volume constant, elle montre **la variation de la concentration** d'un réactif ou d'un produit en fonction de la variable **temps (Figure 1)**.

Au temps t , l'expression de **la vitesse** n'est alors rien d'autre que **la pente à la courbe**.
[réactif] = f(t) ou la courbe **[produit] = f(t)**.

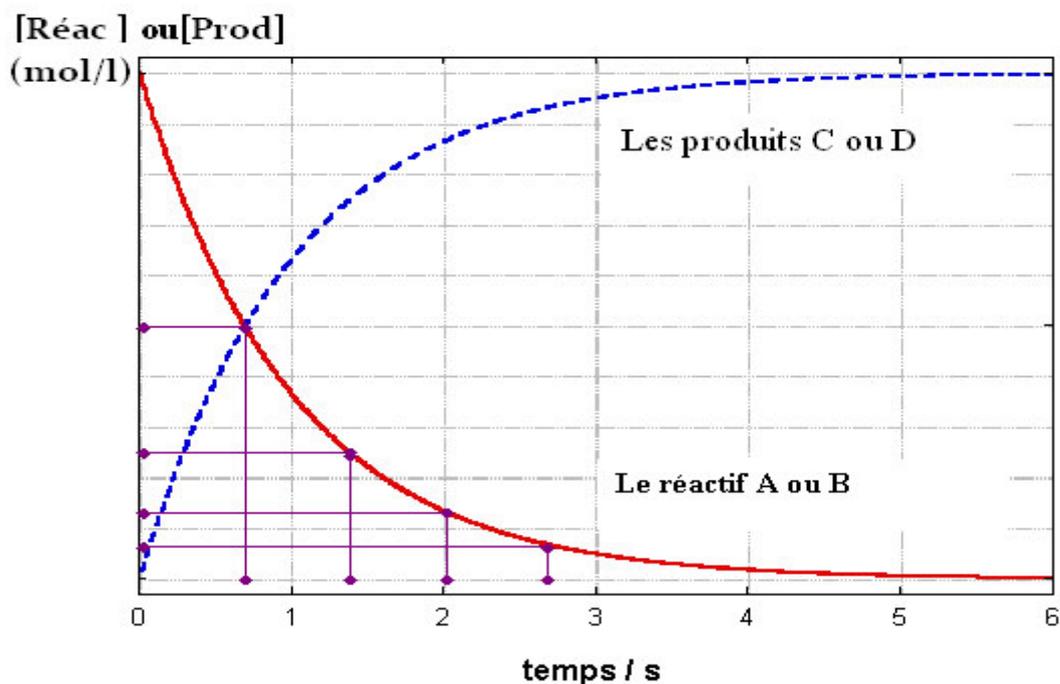


Figure 1 : Evolution de la concentration du réactif A et du produit C.

I.4 Expression de la loi de vitesse et ordre d'une réaction

I.4.1. Réaction d'ordre 0 (a= 0)

Soit la réaction suivante : $\alpha A \leftrightarrow \beta B + \gamma C$



$$\text{On a: } \begin{cases} V = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = +\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} & (1) \\ V = k[A]^a = k[A]^0 = k & (2) \end{cases}$$

$$(1) = (2) \text{ on aura : } k[A]^0 = k = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

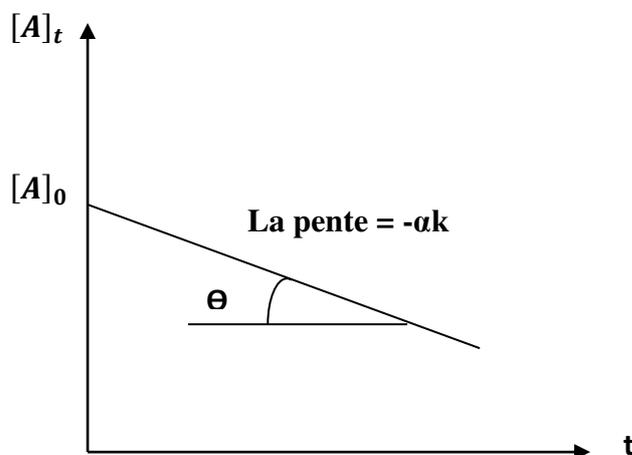
on sépare les variables avant l'intégration :

$$-d[A] = k \cdot \alpha \cdot dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \cdot \alpha \int_0^t dt \Rightarrow [[A]]_{[A]_0}^{[A]_t} = [-\alpha \cdot k \cdot t]_0^t$$

$$[A]_t = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$

(C'est une équation linéaire de la forme $Y=b - a.X$)

Si on trace $[A]_t$ en fonction **du temps**, on obtient **une droite d'ordonnée à l'origine** $[A]_0$ et de **pente négative « $-\alpha k$ »**.



L'unité de la constante de vitesse k correspond à $k = \frac{[A]_t - [A]_0}{t}$ **mol. l⁻¹.s⁻¹**

I.4.2. Réaction d'ordre un ($a = 1$) :

Soit la réaction : $\alpha A \leftrightarrow \beta B + \gamma C$

$$\text{On a: } \begin{cases} V = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = +\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} & (1) \\ V = k[A]^a = k[A]^1 = k[A] & (2) \end{cases}$$

$$(1) = (2) \text{ on aura : } k[A]^1 = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

on sépare les variables avant intégration :

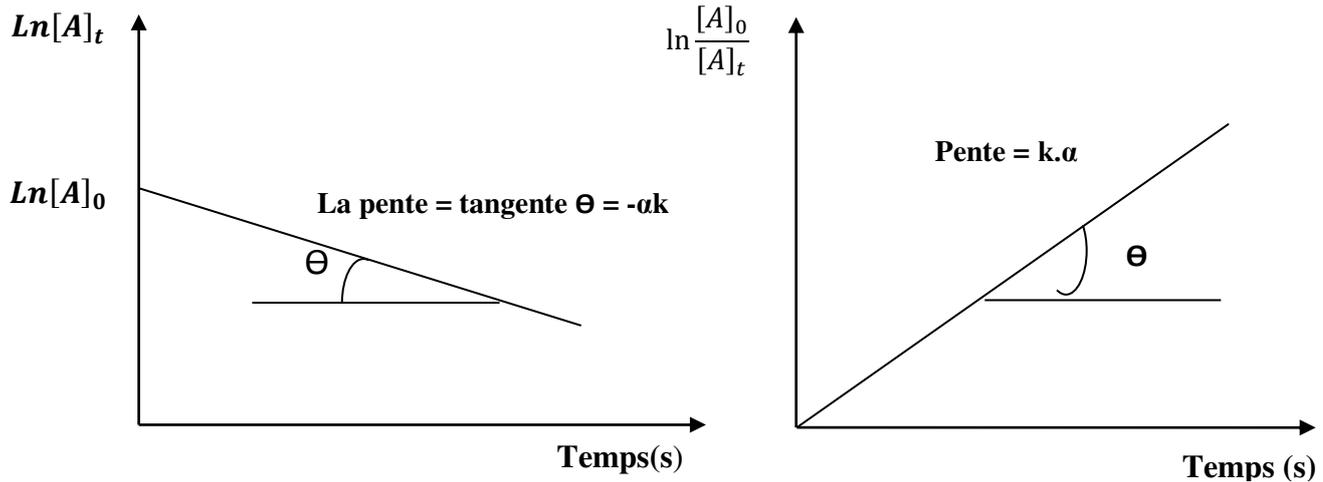
$$-\frac{d[A]}{[A]} = \alpha k. dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t \alpha k. dt$$

$$[\text{Ln}[A]_t]_{[A]_0}^{[A]_t} = [-k. \alpha. t]_0^t \Rightarrow \text{Ln} \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k. \alpha. t$$

$$\mathbf{\text{Ln}[A]_t = \text{Ln}[A]_0 - k. \alpha. t}$$

Le tracé de **Ln** $[A]_t$ en fonction du **temps** donne **une droite d'ordonnée à l'origine** « **Ln** $[A]_0$ » et de **pente « $-k. \alpha$ »**.

On peut également tracer **Ln** $\frac{[A]_0}{[A]_t}$ en fonction du temps et on obtient toujours une **droite passant par l'origine (o)** et de **pente « $\alpha.k$ »**.



Pour une réaction **d'ordre 1**, la constante de vitesse k a les dimensions de **$[\text{temps}]^{-1}$** (s^{-1}); (min^{-1}).

I.4.3. Réaction d'ordre deux ($a=2$)

De la même manière que l'ordre 0 et 1 on obtient :

$$\text{On a: } \begin{cases} V = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = +\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} & (1) \\ V = k[A]^a = k[A]^2 & (2) \end{cases}$$

$$(1) = (2) \text{ on aura : } k[A]^2 = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

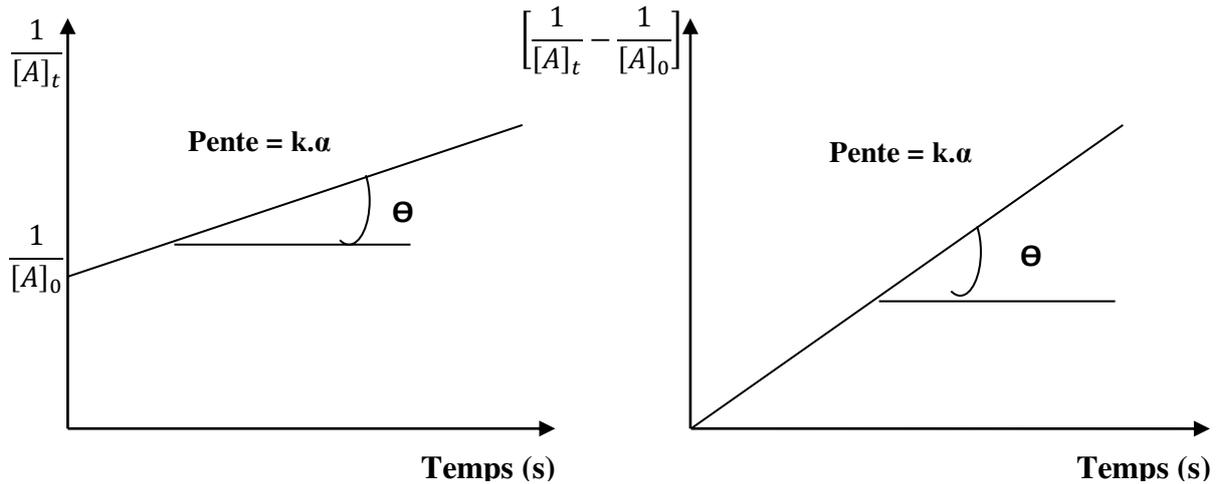
On sépare les variables avant intégration :

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k.\alpha \int_0^t dt \Rightarrow \left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = [-k.\alpha.t]_0^t$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k.\alpha.t$$

Le tracé de $\frac{1}{[A]_t}$ en fonction du **temps** donne **une droite** d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0}$ et de **« pente » $k.\alpha$**

De même aussi on peut tracer $\left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right)$ en fonction du temps et on obtiendra une droite passant par l'origine et de pente $k.\alpha$.



L'unité de la constante de vitesse (k) d'une réaction **d'ordre 2** est **$\text{l. mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$** .

I.5. Temps de demi-réaction

Le temps de **demi-réaction** correspond au temps qu'il faut pour que **la quantité** (ou la concentration) de chaque espèce chimique ait varié **de la moitié** de sa variation totale entre l'état initial et l'état final. Il est défini comme étant le temps pour lequel la concentration initiale du réactif est divisée par deux.

$$[A]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t = t_{1/2}$$

Le temps de demi-réaction est un paramètre très intéressant car :

1. Il permet d'évaluer la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation chimique étudiée.
2. Il va aussi nous permettre de **choisir la méthode à utiliser pour le suivi** d'une certaine transformation : **Si $t_{1/2}$ est trop faible** (vitesse grande) il est **impossible d'utiliser une technique de titrage** car l'exécution de cette technique nécessite une certaine durée. D'autres parts, les appareils de mesure (pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre) possèdent un certain temps de réponse, le résultat de la mesure n'est pas instantané. Il ne faut donc pas que les transformations soient trop rapides (il faut que la durée de la mesure soit au moins dix fois inférieure au temps de demi-réaction de la transformation).

I.5.1. Le $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre zéro « 0 » :

On a :

$$\begin{cases} [A]_t - [A]_0 = -k \cdot \alpha \cdot t & (1) \\ t = t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow [A]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[A]_0}{2} & (2) \end{cases}$$

On remplace l'équation (2) dans (1) on aura :

$$\frac{[A]_0}{2} - [A]_0 = -k \cdot \alpha \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$$

On remarque que pour une réaction **d'ordre 0**, le temps de demi-réaction ($t_{\frac{1}{2}}$) est **proportionnel** avec la concentration initiale du réactif $[A]_0$.

I.5.2. Le $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre un « 1 »

$$\text{On a: } \begin{cases} \text{Ln}[A]_t - \text{Ln}[A]_0 = -k \cdot \alpha \cdot t & (1) \\ t = t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow [A]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[A]_0}{2} & (2) \end{cases}$$

On remplace l'équation (2) dans (1) on aura :

$$\text{Ln} \frac{[A]_0}{2} - \text{Ln}[A]_0 = -k \cdot \alpha \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\text{Ln } 2}{k \cdot \alpha}$$

Pour une réaction **d'ordre 1**, le temps de demi-vie $t_{\frac{1}{2}}$ est **indépendant** de la concentration initiale du réactif $[A]_0$.

I.5.3. Le $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre deux « 2 »

$$\text{On a: } \begin{cases} \frac{1}{[A]_t} = k \cdot \alpha \cdot t + \frac{1}{[A]_0} & (1) \\ t = t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow [A]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[A]_0}{2} & (2) \end{cases}$$

On remplace l'équation (2) dans (1) on aura :

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = k \cdot \alpha \cdot t + \frac{1}{[A]_0}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \cdot \alpha \cdot [A]_0}$$

Le $t_{\frac{1}{2}}$ est **inversement proportionnel** avec la concentration initiale $[A]_0$ pour une réaction **d'ordre 2**.

Remarque :

Quand un réactif est introduit en grand excès, sa concentration reste pratiquement constante et l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction. Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

Tableau : les caractéristiques comparées des réactions d'ordre 0, 1 et 2 sont rassemblées dans ce tableau:

Ordre global de la réaction	Représentation linéarisée	Le temps de demi-vie de la réaction	Unité de la constante de vitesse K
0	$[A]_t = [A]_0 - \alpha kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$ ($t_{1/2}$ est proportionnel avec $[A]_0$)	mol. l ⁻¹ .s ⁻¹ (concentration).(temp s)⁻¹
1	$\text{Ln}[A]_t = \text{Ln}[A]_0 - \alpha kt$ Ou $[A]_t = A_0 e^{-\alpha kt}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\text{Ln } 2}{\alpha k}$ $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$)	s ⁻¹ (temps)⁻¹
2	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\alpha k \cdot [A]_0}$ $t_{1/2}$ est inversement proportionnel avec $[A]_0$)	l. mol ⁻¹ .s ⁻¹ (concentration)⁻¹.(temps)⁻¹

I.6. Méthode de détermination de l'ordre d'une réaction**I.6. 1. Méthode d'intégration**

Cette méthode consiste à introduire à priori les données expérimentales (pour différents temps) dans les différentes équations de vitesse intégrées (équations d'ordre 0, 1 et 2) et à

calculer la constante de vitesse K. Si les valeurs ainsi obtenues sont constantes, l'expression choisie est bien celle qui rend compte du déroulement de la réaction.

Dans le cas contraire, on doit essayer une autre expression.

1.6.2. Méthode du temps de demi-réaction

- Si le temps de **demi-réaction est proportionnel** à $[A]_0$ alors on a l'ordre **a = 0**.
- Si le temps de **demi-réaction est indépendant** de $[A]_0$ alors on a directement **a = 1**.
- Si le temps de **demi-réaction est inversement proportionnel** à $[A]_0$ alors on a l'ordre **a = 2**.

1.6.3. Méthode d'isolation

Si la réaction comprend **plusieurs réactifs**, on garde constante la concentration de tous les réactifs sauf un et on mesure alors la vitesse de la réaction en fonction de sa concentration. Une fois que l'ordre par rapport à ce réactif a été déterminé, la procédure est répétée pour le deuxième réactif, et ainsi de suite.

1.6.4. Méthode graphique

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer la loi de vitesse de la réaction :

- On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif $[A]$ en fonction du **temps t**; s'il en résulte **une droite, la réaction est d'ordre zéro**.
- Si c'est une courbe, on trace **$\ln [A]$** en fonction de **t**. S'il en résulte **une droite, la réaction est d'ordre 1**.
- Si ce n'est pas une droite, on trace **$1/[A]$** en fonction de **t**. S'il en résulte **une droite, la réaction est d'ordre 2**.

1.7. Effet de la température sur la constante de vitesse K

En général, la vitesse de réaction est multipliée par un facteur variant de 2 à 4 pour une élévation de température de 10°C. C'est donc un effet exponentiel qui devient énorme pour des élévations de température de plusieurs centaines de degrés. Quantitativement, ils ont pu montrer par l'analyse des résultats expérimentaux que la constante de vitesse d'une réaction chimique augmentait avec la température suivant la **relation d'Arrhénius**:

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT}$$

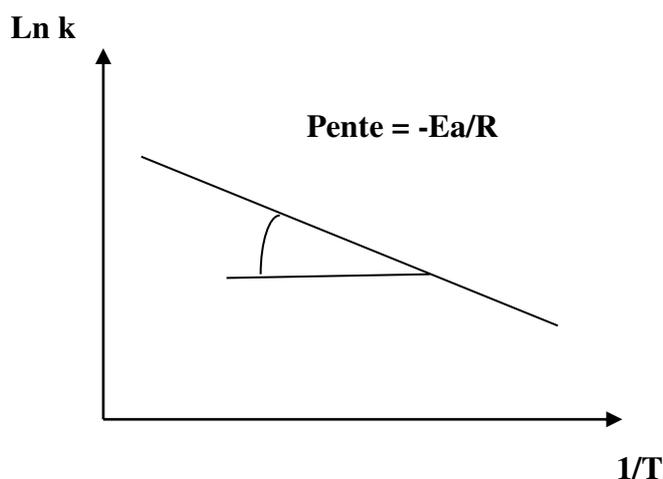
avec :

k : constante de vitesse.

A : est le facteur pré exponentiel *d'Arrhénius*.

E_a : est l'*énergie d'activation*, seuil ou barrière d'énergie à franchir pour que les molécules subissent des chocs entre elles. Ces derniers vont permettre la formation d'un complexe activé qui va conduire aux produits de la réaction.

L'énergie d'activation est approximativement constante dans un intervalle de température limité, de sorte que, en mesurant la constante de vitesse à différentes températures et en portant en graphique **Ln k** en fonction de **1/T**, on obtient **une droite** répondant à l'équation.



1.7.1. Calcul de E_a à partir des constantes de vitesse

Si nous avons les valeurs des constantes de vitesse mesurées : K_1 à T_1 et K_2 à T_2 , nous pouvons écrire :

$$\begin{cases} K_1 = A \exp^{\frac{-E_a}{RT_1}} & (1) \\ K_2 = A \exp^{\frac{-E_a}{RT_2}} & (2) \end{cases}$$

On divise l'équation(1) sur l'équation (2) on aura :

$$\begin{aligned} \frac{(1)}{(2)}: \frac{K_1}{K_2} &= \frac{A \exp^{\frac{-E_a}{RT_1}}}{A \exp^{\frac{-E_a}{RT_2}}} \\ \ln \frac{K_1}{K_2} &= \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \end{aligned}$$

Nous en déduisons :

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{K_1}{K_2}$$

Exercice d'application

Soit la réaction suivante :



Trouver l'ordre de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données dressées dans le tableau ci-dessous.

Temps (min)	0	20	40	60	90	120	240
[NOCl] (mol/l)	0.5	0.175	0.106	0.076	0.054	0.041	0.022

Solution :

Première méthode : on suppose l'ordre de la réaction et on calcul la constante de vitesse k par l'utilisation de l'équation linéaire correspondante à cet ordre.

La vitesse de la réaction est donnée par cette expression : $V = -\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k [\text{NOCl}]^a$

- On suppose que l'ordre a=0 :

$$[\text{NOCl}]_t = [\text{NOCl}]_0 - kt \Rightarrow k = \frac{[\text{NOCl}]_0 - [\text{NOCl}]_t}{t}$$

Temps (min)	[NOCl] (mol/L)	$k = \frac{[\text{NOCl}]_0 - [\text{NOCl}]_t}{t}$
0	0,500	
20	0,175	0,0163
40	0,106	0,0099
60	0,068	0,0061
90	0,054	0,0050
120	0,041	0,0038
240	0,022	0,0020

On remarque **que k n'est pas constante** donc l'ordre de la réaction **est différent de 0**.

- On suppose que l'ordre a=1 :

$$\ln[\text{NOCl}]_t = \ln[\text{NOCl}]_0 - kt \Rightarrow k = \frac{\ln[\text{NOCl}]_0 - \ln[\text{NOCl}]_t}{t}$$

Temps (min)	[NOCl] (mol/L)	$k = \frac{\ln[\text{NOCl}]_0 - \ln[\text{NOCl}]_t}{t}$
0	0,500	
20	0,175	0,05249138
40	0,106	0,03877936
60	0,068	0,02850151
90	0,054	0,02472922
120	0,041	0,02084201
240	0,022	0,01301488

On remarque **que k n'est pas constante** donc l'ordre de la réaction **est différent de 1**.

- On suppose que l'ordre a=2 :

$$\frac{1}{[\text{NOCl}]_t} = \frac{1}{[\text{NOCl}]_0} + kt \Rightarrow k = \frac{\frac{1}{[\text{NOCl}]_t} - \frac{1}{[\text{NOCl}]_0}}{t}$$

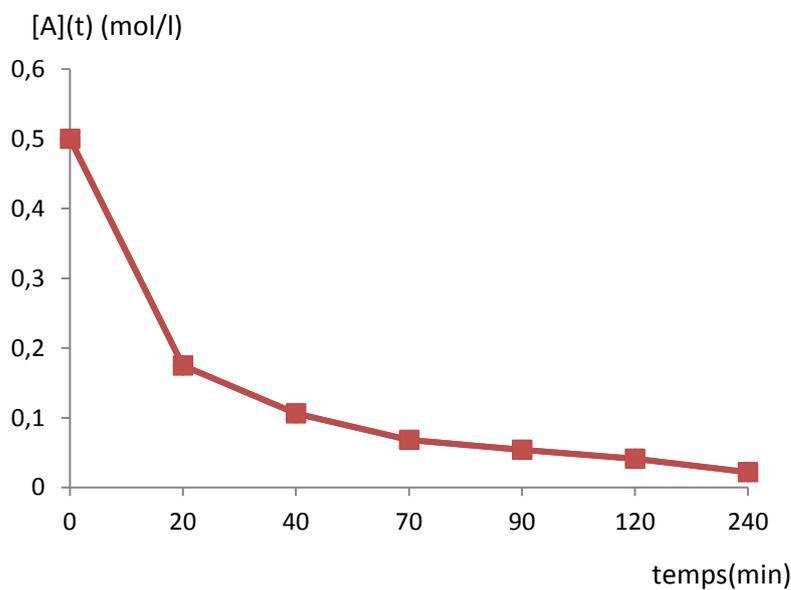
Temps (min)	[NOCl] (mol/L)	$k = \frac{\frac{1}{[\text{NOCl}]_t} - \frac{1}{[\text{NOCl}]_0}}{t}$
0	0,500	
20	0,175	0,18571429
40	0,106	0,18584906
60	0,076	0,18151261
90	0,054	0,18353909
120	0,041	0,18658537
240	0,022	0,18106061

On remarque **k est constante** donc l'ordre de la réaction **est égal à 2**.

La valeur de la constante de vitesse est égale à la moyenne arithmétique de toutes les valeurs rassemblées dans le tableau ci-dessus : $k = 0,1840435 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

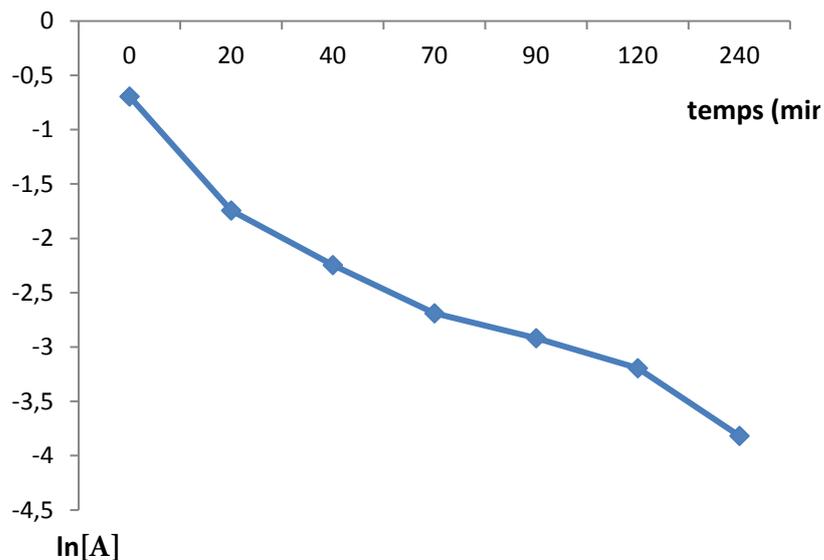
Deuxième méthode : c'est la méthode graphique.

- On trace **[A] = f(t)**



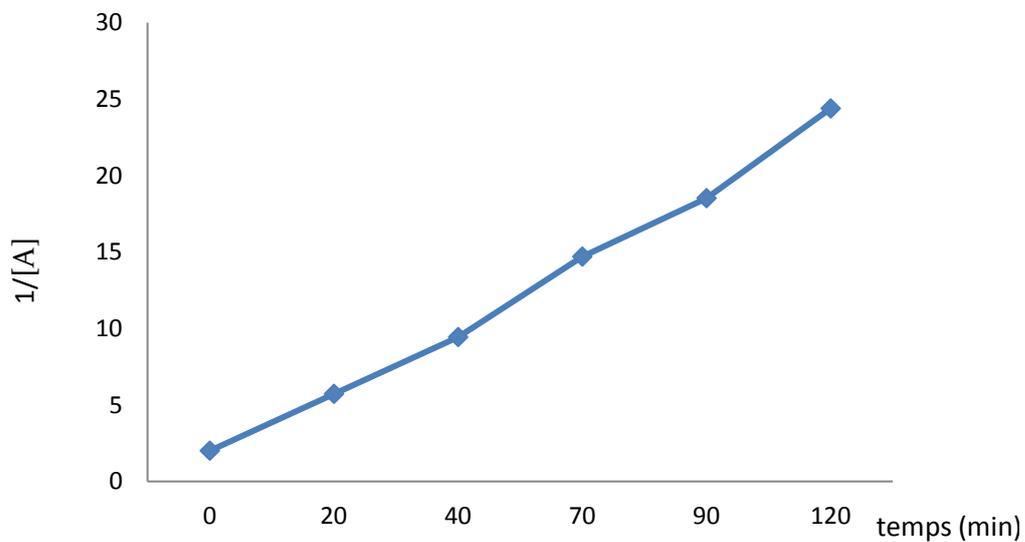
On remarque que **le tracé est une courbe** donc l'ordre de la réaction **est différent de 0**.

- On trace **ln[A] = f(t)**



On remarque que **le tracé est une courbe** donc l'ordre de la réaction **est différent de 1**.

- On trace $1/[A]=f(t)$



Le tracé $1/[A]=f(t)$ **est une droite** donc l'ordre de **la réaction est égal à 2**.

La constante de vitesse k est égale à la tangente.

$$k = \tan \alpha = \frac{\Delta\left(\frac{1}{[A]}\right)}{\Delta t} = \frac{(18,518 - 5,7142)}{90 - 20} = 0.1825 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Chapitre II: les équilibres acido-basiques

Les réactions acido-basiques sont des réactions importantes aussi bien chez les organismes vivants où le pH physiologique est contrôlé que dans les processus industriels où les acides/bases jouent le rôle de catalyseurs de nombreuses réactions.

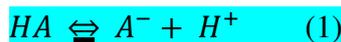
Le but de ce chapitre est de montrer comment il est possible de donner un ordre de grandeur du pH d'une solution aqueuse.

II.1. Définition des acides et bases

Il existe plusieurs définitions pour les acides et les bases :

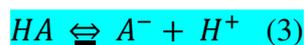
II.1.1. Selon Arrhenius

Un acide est un composé qui peut **libérer des protons H⁺**, alors qu'**une base** est une espèce qui **libère des ions OH⁻**.



II.1.2. Selon Bronsted et Lowry

Un acide est une espèce, ion ou molécule, susceptible **de libérer (céder) un ion H⁺** (c'est-à-dire un proton).



Un acide contient donc nécessairement l'élément hydrogène, mais tout composé hydrogéné n'est pas pour autant un acide (H₂ ou CH₄). Alors qu'**une base** est une espèce susceptible de **recevoir un ion H⁺**.

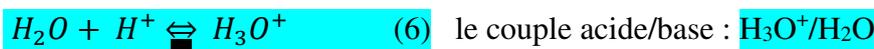


Un acide peut être **une molécule** (HCl, CH₃COOH) et **sa base conjuguée est un anion** (Cl⁻, CH₃COO⁻). Mais ça peut être aussi **un cation** (NH₄⁺) et **sa base conjuguée est une molécule** (NH₃), ou encore **un anion** (HCO₃⁻) et **sa base conjuguée est un autre anion de charge plus grande** (CO₃²⁻). Réciproquement, une base peut être une molécule, un anion ou, plus rarement, un cation.

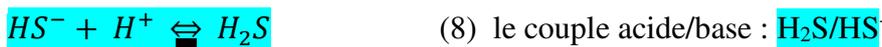
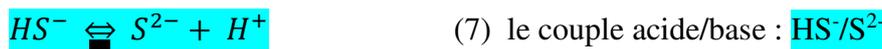
Certains composés sont à **la fois donneurs et accepteurs de protons**. Ce sont des composés **amphotères** ou **ampholytes**.

Exemples :

- L'exemple le plus connu est celui de **l'eau** qui cède un proton suivant l'équilibre (5) et qui en capte un suivant l'équilibre (6)



- L'ion H_3O^+ est appelée ion hydroxonium ou hydronium ou plus simplement ion oxonium.
2) Un autre exemple d'amphotère et celui d'hydrogénosulfure HS^-

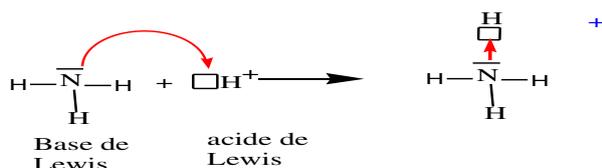


II.1.3. Selon Lewis

Un acide est **un accepteur de doublet d'électrons** (donc il possède une lacune électronique) et **une base** est **un donneur de doublet d'électrons**.



Exemple :



II.2. Force des acides et des bases

Dans un couple acido-basique, **si l'acide est fort** la **base est faible**, et vice versa. Un acide fort est une espèce qui donne facilement un proton H^+ , sa base conjuguée est plus faible parce qu'elle se sépare facilement de ce proton et n'a donc pas pour lui beaucoup d'affinité. C'est le cas de HCl , acide très fort, et Cl^- , base très faible.



Inversement, si un acide est faible, sa base est très forte. Ainsi CH_3OH est un acide faible, et CH_3O^- une base très forte.



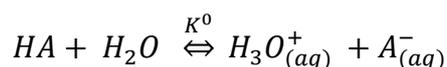
II.3. Constante d'équilibre

Lors de l'étude des propriétés acido-basiques des solutions aqueuses, on est souvent amené à faire des calculs de concentrations et de pH.

Ces calculs nécessitent généralement le passage par l'utilisation combinée des relations de conservation de la matière et d'électroneutralité, ainsi que des constantes d'équilibre, dont le produit ionique de l'eau.

II.3.1. Constante d'acidité : équilibre de dissociation d'un acide dans l'eau

Une appréciation quantitative de la force d'un acide dans l'eau est fournie par la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K° de la réaction suivante :



La constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA] \cdot [H_2O]} \text{ avec } [H_2O] = \text{constante}$$

Dans le cas des solutions diluées, on peut écrire :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

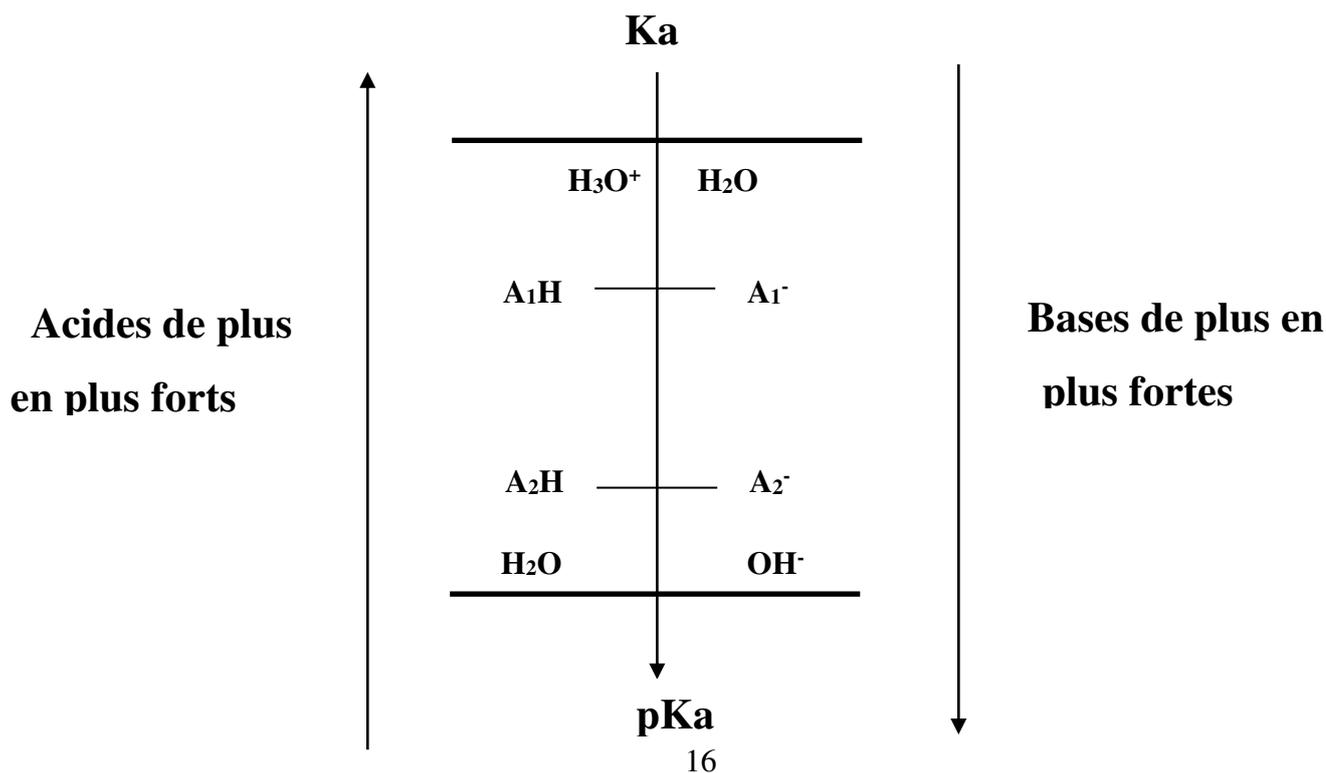
K_a : est appelé **constante d'acidité**. Elle est **fonction de la température**. Les valeurs de ces constantes sont souvent très faibles, c'est la raison pour laquelle on remplace souvent K_a par :

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

pour un **acide fort**, la valeur de **K_a est grande** donc la valeur de **pK_a est faible**, inversement pour un **acide faible**, la valeur de **K_a est faible** donc son **pK_a est élevé**.

Exemple : CH_3COOH : $K_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$, $pK_a = 4.76$.

HCN : $K_a = 5.01 \cdot 10^{-10}$ $pK_a = 9.3$.



D'après ce diagramme les acides A_1H et A_2H sont faibles. Les bases A_1^- et A_2^- sont faibles.
L'acide **A_1H est plus fort que A_2H** ; la base **A_2^- est plus forte que la base A_1^-** .

II.3.2. Constante de basicité: équilibre de dissociation d'une base dans l'eau

Soit la base B. Son caractère basique est révélé par la réaction suivante :



Dans une solution diluée la constante d'équilibre thermodynamique est donnée comme suit :

$$K^0 = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B].[H_2O]} \text{ avec } [H_2O] = \text{constante}$$

Dans le cas des solutions diluées, on peut écrire :

$$K_b = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]}$$

K_b : est appelé **constante de basicité**. Elle est **fonction de la température**. Les valeurs de ces constantes sont souvent très faibles, c'est la raison pour laquelle on remplace souvent K_b par :

$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

Donc plus **la base est forte**, plus la valeur de la constante **K_b est élevée** et plus le **pK_b est faible**.

II.3.3. La constante de dissociation de l'eau

Il existe dans l'eau pure, en l'absence de tout acide ou de toute base en solution, un équilibre acide-base dans lequel l'eau, composé amphotère, joue à la fois les deux rôles :



La constante d'équilibre de cette réaction globale a pour expression :

$$K^0 = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \text{ avec } [H_2O] = \text{constante}$$

Les mesures de conductibilité montrent que la dissociation est très faible et que :

$$[OH_{(aq)}^-] = [H_3O_{(aq)}^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \text{ (à } 25^\circ\text{C pour l'eau pure)}$$

$$K_e = [HO^-][H_3O^+] = 10^{-14}$$

K_e : est appelé **produit ionique de l'eau** ; sa valeur ne **dépend que de la température** car la dissociation de l'eau augmente avec celle-ci.

On utilise aussi très fréquemment pK_e qui correspond au logarithme en base 10 de K_e , changé de signe :

$$pK_e = -\log K_e$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C, } pK_e = -\log 10^{-14} = 14$$

On peut écrire également :

$$K_e = K_b \cdot K_a$$

$$K_b \approx \frac{[BH^+]. [OH^-]}{[B]}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par la concentration de H_3O^+ , on aura :

$$K_b \approx \frac{[BH^+]. [OH^-]. [H_3O^+]}{[B]. [H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$pK_e = -\log K_b = -\log \frac{K_e}{K_a}$$

$$\text{Donc : } pK_e = pK_a + pK_b$$

II.4. pH de l'eau pure et des solutions aqueuses

Dans de nombreux domaines, industriels ou médicaux par exemple, il est indispensable de pouvoir caractériser l'acidité des solutions utilisées. Celle-ci est mesurée par la concentration en ions H_3O^+ . Généralement, ces concentrations sont faibles : de $1 \cdot 10^{-1}$ à $1 \cdot 10^{-14}$ mol/l.

Comme ce domaine de concentrations est très étendu, on préfère passer à une échelle moins étendue et plus facile à manipuler. Pour cela, on introduit le pH défini par cette relation :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

II.4.1. Echelle de pH

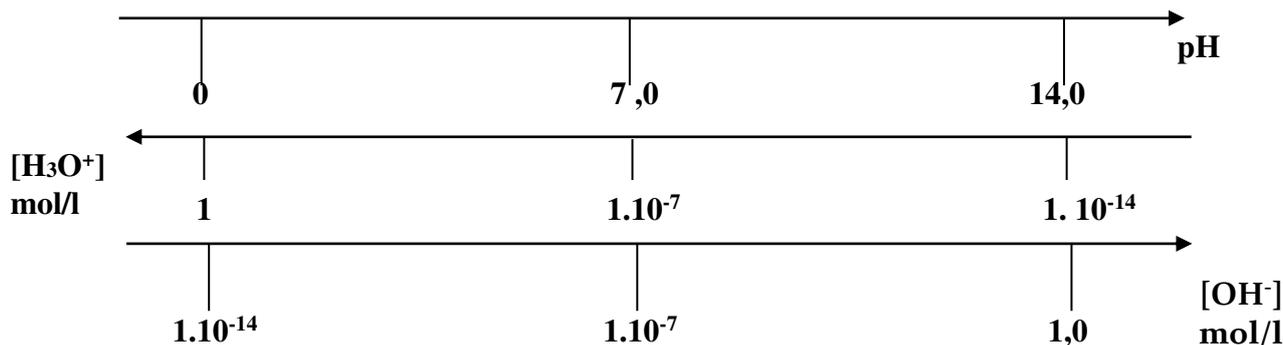
Dans l'eau pure, à 25°C , $[OH^-]_{(aq)} = [H_3O^+]_{(aq)} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH = 7$

Dans une solution à **caractère acide**,

$$[OH^-]_{(aq)} < [H_3O^+]_{(aq)} \text{ et } [H_3O^+] > 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH < 7$$

Dans une solution à **caractère basique**,

$$[OH^-]_{(aq)} > [H_3O^+]_{(aq)} \text{ et } [H_3O^+] < 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH > 7$$



De la comparaison des échelles de pH et de concentration en ions H_3O^+ et OH^- , on conclut que :

Plus **l'acide et fort**, plus **la concentration en ions H_3O^+ est élevée**, plus **le pH de la solution est petit** et inversement, plus **la concentration en ions H_3O^+ est faible** (base forte), **plus le pH de la solution est élevé**.

Remarque :

$$[H_3O^+]_{Totale} = [H_3O^+]_{qui\ provient\ de\ l'acide} + [H_3O^+]_{de\ l'eau}$$

$$[OH^-]_{Totale} = [OH^-]_{qui\ provient\ de\ la\ base} + [OH^-]_{de\ l'eau}$$

$$avec [H_3O^+]_{eau} = [OH^-]_{eau} = 10^{-7}N \text{ (toujours)}$$

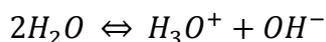
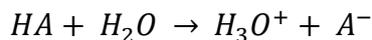
II.5. Méthodologie de calcul du pH

Le calcul du pH doit se faire selon l'ordre suivant :

- Ecrire les réactions des équilibres chimiques en solution.
- Identifier les espèces présentes dans la solution à l'équilibre.
- Ecrire les constantes d'équilibres.
- Ecrire le bilan d'électroneutralité de la solution.
- Ecrire le bilan de conservation de la matière pour chaque substance introduite dans la solution. Ce dernier exprime la relation qui existe entre la concentration initiale de cette substance et celle des espèces générés par sa dissolution.
- Vérifier que le nombre d'équation est égal au nombre d'inconnues. Les équations sont les expressions des constantes d'équilibre ainsi que les relations du bilan d'électroneutralité et de conservation de la matière.
- Faire des approximations.
- Résoudre l'équation obtenue.
- Vérifier si nécessaire la validité des approximations.

II.5.1. pH d'une solution d'acide fort

Un acide fort AH est une espèce qui se dissocie totalement selon la réaction suivante :



Les espèces en solution sont : **A⁻** , **OH⁻**, **H₃O⁺**

Relations :

Equation d'électroneutralité : $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$ (1)

Equation de conservation de la masse : $[A^-] = C_a$ (2)

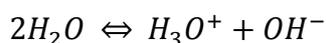
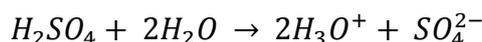
Le produit ionique de l'eau : $[OH^-] \cdot [H_3O^+] = K_e = 10^{-14}$ (3)

Approximation : Le milieu est acide donc : $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ donc de l'équation(1) on trouve que $[H_3O^+] \cong [A^-] = C_A$ Donc :

$$\mathbf{pH = -\log(C_a)}$$

Pour le cas d'un diacide :

Exemple : H₂SO₄ :



Equation d'électroneutralité : $2[SO_4^{2-}] + [OH^-] = [H_3O^+]$

Equation de conservation de la masse : $[SO_4^{2-}] = C_a$

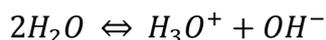
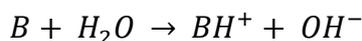
Approximation : Le milieu est acide donc : $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ donc de l'équation(1) on trouve que :

$[H_3O^+] \cong 2[SO_4^{2-}] = 2 C_a$ donc :

$$\mathbf{pH = -\log 2C_a}$$

II.5.2. pH d'une solution de base forte

Une base forte B est une espèce qui se dissocie totalement selon la réaction suivante :



Equation d'électroneutralité : $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$ (1)

Equation de conservation de la masse : $[BH^+] = C_b$ (2)

Le produit ionique de l'eau : $[OH^-] \cdot [H_3O^+] = K_e = 10^{-14}$ (3) .

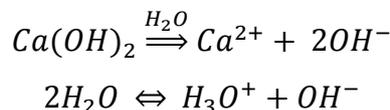
Approximation : Le milieu est basique donc : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ donc de l'équation (1) on trouve que $[BH^+] \cong [OH^-] = C_b$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{K_e}{[BH^+]} = \frac{K_e}{C_b} \quad \text{Donc } pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{C_b}$$

$$pH = pK_e + \log C_b$$

Dans le cas d'une di-base :

Exemple : Ca(OH)₂



Equation d'électroneutralité : $[OH^-] = [H_3O^+] + 2[Ca^{2+}]$

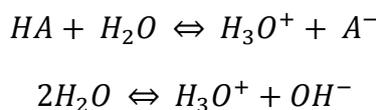
Equation de conservation de la masse : $[Ca^{2+}] = C_b$

Approximation : Le milieu est basique donc : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ donc de l'équation d'électroneutralité on trouve que $2[Ca^{2+}] \cong [OH^-] = 2C_b$, on remplaçant cette relation dans l'équation du produit ionique de l'eau K_e on trouve :

$$pH = pK_e + \log 2C_b$$

II.5.3 pH d'une solution d'un acide faible

Soit C_a la concentration de l'acide faible HA faiblement dissociable.



Equation d'électroneutralité : $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$ (1)

Equation de conservation de la masse : $C_a = [A^-] + [HA] = C_a$ (2)

Le produit ionique de l'eau : $[OH^-] \cdot [H_3O^+] = K_e = 10^{-14}$ (3)

La constante d'acidité K_a : $K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]}$ (4)

Approximation :

- Le milieu est acide donc : $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ donc de l'équation(1) on trouve que $[H_3O^+] \cong [A^-]$
- L'acide est faible, on peut appliquer cette simplification : $[A^-] \ll [HA]$ on trouve alors : $C_a = [HA]$

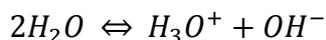
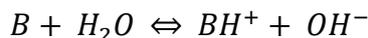
On remplace les deux approximations dans l'équation de la constante d'acidité K_a on aura

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

Donc $pH = -\log \sqrt{K_a \times C_a}$, $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$

II.5.4. pH d'une solution d'une base faible

Une base faible B est une espèce qui se dissocie partiellement selon la réaction suivante :



Equation d'électroneutralité : $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$ (1)

Equation de conservation de la masse : $C_b = [BH^+] + [B]$ (2)

La constante de basicité : $K_b = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]}$ (3)

Approximation : Les deux approximations à appliquer dans ce cas sont :

- Le milieu est basique donc : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ donc $[BH^+] \cong [OH^-]$
- La base est faible donc dissociation faible : $[BH^+] \ll [B] \Rightarrow C_b = [B]$

On remplace les deux approximations dans la constante de basicité on trouve :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b} \quad \text{on a aussi } [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$\sqrt{K_b \times C_b} = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{\sqrt{K_b \times C_b}}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{\sqrt{K_b \times C_b}}$$

$$pH = -\log K_e - (-\log \sqrt{K_b \times C_b}) = -\log K_e + \frac{1}{2}(\log K_b + \log C_b)$$

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}(\log C_b - pK_b)$$

On a également $pK_e = pK_a + pK_b \Rightarrow pK_b = pK_e - pK_a$ on remplace dans la relation du pH on trouve :

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}(\log C_b - pK_e + pK_a)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(\log C_b + pK_a)$$

II.5.5. pH d'une solution tampon

Une solution tampon est une solution dont **le pH ne varie pas ou peu** lors **d'un ajout d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution.**

Il existe trois méthodes de préparation :

- mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

- mélange d'un acide faible et un peu de base forte
- mélange d'une base faible et un peu d'acide fort

L'équilibre mis en jeu est :



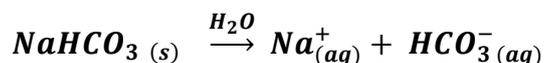
$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a \times [HA]}{[A^-]}$$

Le pH d'une solution tampon est donné par la relation **d'Henderson** :

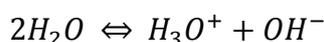
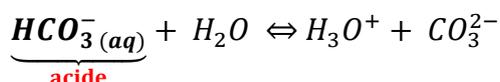
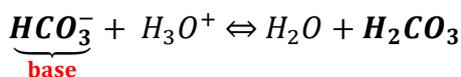
$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

II.5.6. pH des solutions amphotères

Comme défini précédemment, **un ampholyte** est une espèce **jouant à la fois le rôle d'acide et de base**. Prenons l'exemple de l'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$.



L'espèce amphotère est l'anion hydrogénocarbonate HCO_3^- , qui joue le rôle de **l'acide** et de **la base** au même temps.



Espèces présentes en solution : OH^- , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ , Na^+

Conservation de la matière : $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [Na^+] = C_{a0}$

Electroneutralité de la solution : $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$

En remplaçant $[Na^+]$ tiré dans l'équation de conservation de la matière dans l'équation de neutralité, on obtient : $[H_3O^+] + [H_2CO_3] = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$

Les constantes d'acidités de l'acide carbonique sont :

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \quad pK_{a1} = 6,4 \quad K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \quad pK_{a2} = 10,3$$

Le pH de la solution est compris entre pK_{a1} et pK_{a2} , la solution n'est donc **ni très acide ni très basique**. Donc $[H_2CO_3] \gg [H_3O^+]$ et $[CO_3^{2-}] \gg [OH^-]$

On obtient alors $[H_2CO_3] \approx [CO_3^{2-}]$

En reportant dans l'expression du produit $K_{a1} \cdot K_{a2}$ on obtient $K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2$ et donc le pH d'un ampholyte est égal :

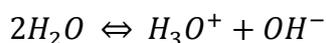
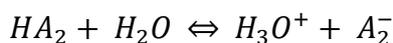
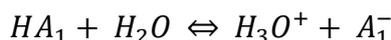
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

Application numérique :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(6.4 + 10.3) = 8.35$$

II.5.7. pH d'un mélange d'acides forts

Considérons une solution de deux acides forts HA₁ et HA₂ de concentrations C_{a1} et C_{a2} et de volume V₁ et V₂.



Equation d'électroneutralité : $[\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (1)

Approximation : Le milieu est acide donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ donc de l'équation(1) on trouve que :

$$[\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \hat{C}_{a1} + \hat{C}_{a2}$$

$$\text{pH} = -\log(\hat{C}_{a1} + \hat{C}_{a2})$$

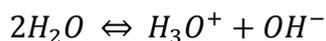
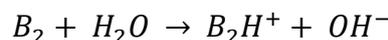
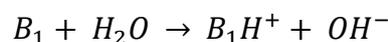
Remarque :

Les concentrations $\hat{C}_{a1}, \hat{C}_{a2}$ sont celles au sein du mélange. Ces valeurs diffèrent des concentrations **C_{a1} et C_{a2}** des deux solutions contenant respectivement l'acide HA₁ et HA₂ qui sont mélangées pour préparer la solution étudiée.

$$\hat{C}_{a1} = \frac{C_{a1} \times V_1}{V_1 + V_2} \text{ et } \hat{C}_{a2} = \frac{C_{a2} \times V_2}{V_1 + V_2}$$

II.5.8. pH d'un mélange de bases fortes

De la même manière que le mélange d'acides forts :



Equation d'électroneutralité : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+]$ (1)

Equation de conservation de la masse : $[\text{B}_1\text{H}^+] = \hat{C}_{b1}$ et $[\text{B}_2\text{H}^+] = \hat{C}_{b2}$

Approximation : Le milieu est basique donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ donc de l'équation (1) on trouve que $[\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+] \cong [\text{OH}^-] = \hat{C}_{b1} + \hat{C}_{b2}$

$$\text{Donc } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{\hat{C}_{b1} + \hat{C}_{b2}}$$

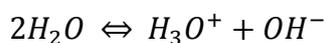
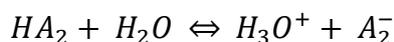
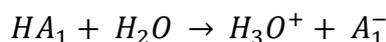
$$\text{pH} = 14 + \log(\hat{C}_{b1} + \hat{C}_{b2})$$

$$\hat{C}_{b1} = \frac{C_{b1} \times V_1}{V_1 + V_2} \text{ et } \hat{C}_{b2} = \frac{C_{b2} \times V_1}{V_1 + V_2}$$

II.5.9. pH d'un mélange d'acide fort et d'acide faible

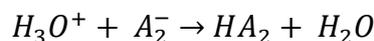
Soit **un acide fort HA₁** de concentration **Ca₁** et de volume **V₁** et **un acide faible** de concentration **Ca₂**, de volume **V₂** et de constante d'acidité **Ka**

Les réactions de dissociation des deux acides sont les suivantes :



Sa constante d'acidité est la suivante : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]}$

L'ajout d'un acide fort (**totalemment dissocié**) à cette solution augmente la concentration de H_3O^+ . Cependant l'invariabilité de la constante d'acidité K_a doit être respectée. Il faut donc lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente, $[\text{A}_2^-]$ diminue et que $[\text{HA}_2]$ augmente conjointement. Ceci ne peut être obtenu que par le processus suivant :



On constate donc que **l'addition d'un acide fort induit la protonation de la base conjuguée de l'acide faible**. Donc celui-ci est moins ionisé, contrairement si il était seul à cette même concentration, on parle alors **d'un recul d'ionisation de l'acide faible**.

C'est dans ce sens qu'on trouve que le pH du mélange est égal à celui de l'acide fort.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_T = \frac{n_T}{V_T} \text{ et } n_T = n_1 + n_2 \cong n_1 = C_{a1}V_1$$

Donc

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_T = -\log \frac{n_T}{V_T} = -\log \frac{n_1}{V_1 + V_2} = -\log \frac{C_{a1}V_1}{V_1 + V_2}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{C_{a1}V_1}{V_1 + V_2}$$

II.5.10. pH du mélange de base forte et de base faible

De la même manière que le mélange d'acide fort et d'acide faible, le pH du mélange basique est imposé par la base forte.

$$\text{pH} = 14 + \log \hat{C}_{b1}$$

Avec

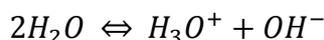
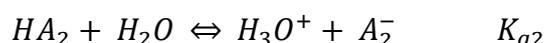
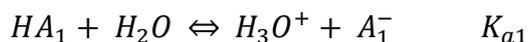
$$pH = 14 + \log \frac{C_{b1}V_1}{V_1+V_2} \quad \text{avec} \quad C_{b1} = \frac{C_{b1}V_1}{V_1+V_2}$$

C_{b1} : concentration de la base forte

V_1 et V_2 : le volume de la base forte et faible successivement.

II.5.11. pH du mélange de deux acides faibles

Considérons un mélange de deux acides faibles HA_1 et HA_2 de constants d'acidités proches pK_{a1} et pK_{a2} .



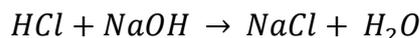
- **Les espèces en solution sont** : $HA_1, HA_2, A_1^-, A_2^-, H_3O^+$ et OH^- .
- **Les constantes d'équilibres sont** : $K_{a1} = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[HA_1]}$ $K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[HA_2]}$
- **Électroneutralité** : $[OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-] = [H_3O^+]$, milieu acide $[OH^-]$ est négligeable, donc : $[A_1^-] + [A_2^-] = [H_3O^+]$
- **conservation de la masse** : $[HA_1] = C_{a1}$ et $[HA_2] = C_{a2}$
- $[H_3O^+] = \frac{[HA_1] \times K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{[HA_2] \times K_{a2}}{[H_3O^+]}$ $\Rightarrow [H_3O^+]^2 = C_{a1} \cdot K_{a1} + C_{a2} \cdot K_{a2}$
- $[H_3O^+] = \sqrt{C_{a1} \cdot K_{a1} + C_{a2} \cdot K_{a2}}$ $pH = -\log(\sqrt{C_{a1} \cdot K_{a1} + C_{a2} \cdot K_{a2}})$

$$pH = -\frac{1}{2} \log(C_{a1} \cdot K_{a1} + C_{a2} \cdot K_{a2})$$

$$\text{Avec : } C_{a1} = \frac{C_{a1}V_1}{V_1+V_2} \quad \text{et} \quad C_{a2} = \frac{C_{a2}V_2}{V_1+V_2}$$

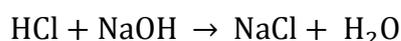
II.5.12. pH d'un mélange d'acide fort et de base forte

Considérant la réaction entre l'acide fort HCl (de nombre de mole n_a) et la base forte NaOH de nombre de mole n_b) suivante :



On distingue trois cas :

Dans le cas ou $n_a > n_b$:

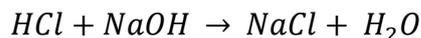


A t=0	n_a	n_b	0	0
A t= t_{eq}	$n_a - n_b$	0	n_b	

Nous remarquons qu'au temps d'équilibre, il nous reste en solution un excès d'acide fort et un sel qui n'intervient pas. Donc on se trouve dans les conditions d'une solution d'acide fort.

$$pH = -\log \frac{n_a - n_b}{V_T} = -\log \left(\frac{C_a V_1 - C_b V_2}{V_1 + V_2} \right)$$

Dans le cas ou $n_b > n_a$:

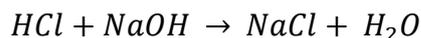


A t=0	n_a	n_b	0	0
A t= t_{eq}	0	$n_b - n_a$	n_a	

A d'équilibre, il nous reste en solution un excès de sel et de base forte. Le pH du mélange est égal donc au pH d'une base forte.

$$\text{Alors } pH = 14 + \log \frac{n_b - n_a}{V_T} = 14 + \log \frac{C_b V_2 - C_a V_1}{V_1 + V_2}$$

Dans le cas ou $n_b = n_a$:



A t=0	n_a	n_b	0	0
A t= t_{eq}	0	0	n_a	

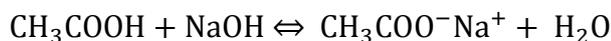
Il s'agit dans ce cas de **la neutralisation** ou **le point d'équivalence**. On peut écrire:

$$n_a = n_b = n_{sel} = C_a V_1 = C_b V_2 = C_{sel} V_T$$

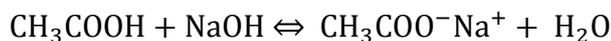
Donc le pH du mélange et celui de l'eau **$pH = pH_{eau} = 7$**

II.5.13. pH d'un mélange d'acide faible et une base forte

On prend l'exemple d'une réaction entre une solution d'acide éthanoïque et une solution de soude.



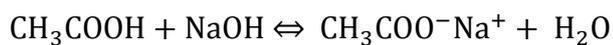
Dans le cas ou $n_a > n_b$:



A t=0	n_a	n_b	0	0
A t= t_{eq}	$n_a - n_b$	0	n_b	

Nous remarquons qu'au temps d'équilibre, il nous reste en solution un excès d'acide faible et un sel d'acide de base faible conjuguée. Donc on se trouve dans les conditions d'une **solution tampon**).

$$pH = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a - n_b} = pK_a + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_1 - C_b V_2}$$

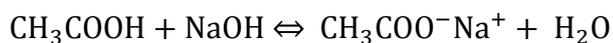
Dans le cas ou $n_b > n_a$:

A t=0	n_a	n_b	0	0
-------	-------	-------	---	---

A t= t _{eq}	0	$n_b - n_a$	n_a	
----------------------	---	-------------	-------	--

A d'équilibre, il nous reste en solution un excès **de sel de base faible** et de **base forte**. Dans ce cas alors la base forte impose son pH.

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{n_b - n_a}{V_T} = 14 + \log \frac{C_b V_2 - C_a V_1}{V_1 + V_2}$$

Dans le cas ou $n_b = n_a$:

A t=0	n_a	n_b	0	0
-------	-------	-------	---	---

A t= t _{eq}	0	0	n_a	
----------------------	---	---	-------	--

Dans ce cas nous parlons de **la neutralisation complète** ou **le point d'équivalence**. On peut alors écrire : $n_a = n_b = n_{\text{sel}} = C_a V_1 = C_b V_2$

A l'équilibre le mélange est composé **d'un sel qui réagit comme base faible**.

$$\text{pH}_{\text{sel}} = \text{pH}_{\text{base faible}} = 7 + \frac{1}{2} \left(\text{pK}_a + \log \frac{C_a V_1}{V_T} \right)$$

Tableau : formules de pH pour les différentes solutions

La solution	pH de la solution
Solution d'un acide fort	$pH = -\log(C_a)$
Solution d'un diacide fort	$pH = -\log 2C_a$
Solution d'une base forte	$pH = pK_e + \log C_b$
Solution d'une dibase forte	$pH = pK_e + \log 2C_b$
Solution d'acide faible	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$
Solution de base faible	$pH = 7 + \frac{1}{2}(\log C_b + pK_a)$
Solution tampon	$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]}$
Solution amphotère	$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$
Mélange de deux acides forts	$pH = -\log(\hat{C}_{a1} + \hat{C}_{a2})$
Mélange de deux bases fortes	$pH = 14 + \log(\hat{C}_{b1} + \hat{C}_{b2})$
Mélange de deux acides faibles	$pH = -\frac{1}{2}\log(\hat{C}_{a1} \cdot K_{a1} + \hat{C}_{a2} \cdot K_{a2})$
Mélange d'acide fort et d'acide faible	$pH = -\log[H_3O^+]_T = -\log \frac{C_{a1}V_1}{V_1 + V_2}$
Mélange de base forte et de base faible	$pH = 14 + \log \hat{C}_{b1}$
pH d'un mélange d'acide fort et de base forte	<p><u>Dans le cas ou $n_b > n_a$:</u></p> $pH = -\log \left(\frac{C_a V_1 - C_b V_2}{V_1 + V_2} \right)$ <p><u>Dans le cas ou $n_b < n_a$:</u></p>

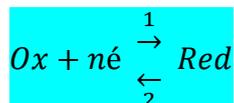
	$pH = 14 + \log \frac{C_b V_2 - C_a V_1}{V_1 + V_2}$ <p><u>Dans le cas ou $n_b = n_a$:</u></p> $pH = pH_{eau} = 7$
<p>pH d'un mélange d'acide faible et une base forte</p>	<p><u>Dans le cas ou $n_a > n_b$:</u></p> $pH = pK_a + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_1 - C_b V_2}$ <p><u>Dans le cas ou $n_b > n_a$:</u></p> $pH = 14 + \log \frac{C_b V_2 - C_a V_1}{V_1 + V_2}$ <p><u>Dans le cas ou $n_b = n_a$:</u></p> $pH_{sel} = 7 + \frac{1}{2} \left(pK_a + \log \frac{C_a V_1}{V_T} \right)$

Chapitre III : les équilibres oxydoréduction

Le concept de réactions redox est applicable aussi bien en chimie minérale qu'en chimie organique. Par ailleurs, la plupart des synthèses cellulaires reposent sur l'existence des réactions redox qui ne sont possibles que dans un milieu ayant un potentiel redox bien déterminé. D'ailleurs, les cellules vivantes affichent une constante remarquable de leur potentiel grâce à de nombreuses substances jouant le rôle de tampon redox. D'une façon générale, on peut affirmer que tous les phénomènes de synthèse biochimique sont en réalité gouvernés par les concepts d'échanges d'électrons et de protons

III.1. Définition

Une réaction **d'oxydoréduction** est une **réaction d'échange d'électrons** entre deux membres d'un couple redox, noté **Ox/Red** : **Ox** est l'oxydant du couple, **Red** en est le réducteur. D'une manière générale, on peut représenter un couple redox par les réactions suivantes :

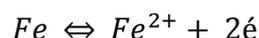


n : représente le nombre d'électrons échangés au sein du couple et **é** l'électron.

- **Le réducteur** : est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de **céder un ou plusieurs électrons**.
- **Un oxydant** : est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de **capter un ou plusieurs électrons**.
- **Une réduction** correspond à **un gain d'électrons** (sens 1) alors **qu'une oxydation** correspond à **une perte d'électrons** (sens 2).

Exemple :

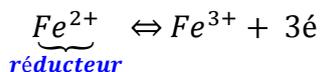
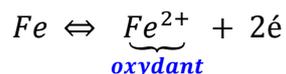
(**Fe²⁺/Fe**) Est un couple redox, sa demi équation s'écrit :



- **Un ampholyte** : est une espèce pouvant jouer soit **le rôle d'oxydant** soit le rôle **du réducteur**.

Exemple :

Le cation **Fe²⁺** joue le rôle de l'oxydant dans le couple (**Fe²⁺/Fe**) et le rôle du réducteur dans le couple (**Fe³⁺/Fe²⁺**).



III.2. Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** ou **degré d'oxydation**, souvent noté **n.o.**, permet de caractériser l'état d'oxydation d'un élément. C'est un nombre **entier algébrique noté en chiffres romains** qui se détermine à l'aide de quelques règles rappelées ci-dessous :

➤ **Pour un corps pur élémentaire**, son nombre **n.o.** **est nul**.

Exemples : Le gaz rare le néon : **n.o.** (Ne) = 0, le cuivre métallique **n.o.** (Cu) = 0

• **Pour un corps pur simple** : le nombre d'oxydation es égal **à zéro**.

Exemple : H₂(g), Cl₂ (g), O₂ (g).

➤ **Pour un ion simple** : son **n.o.** est égale à la valeur algébrique de **sa charge**.

Exemples : **Fe³⁺**, **n.o.** (Fe) = +III. **Cl⁻** : **n.o.** (Cl) = -I, **Na⁺**, **n.o.** (Na) = +I ; pour **Al³⁺**, **n.o.** (Al) = +III. ; Pour **O²⁻**, **n.o.** (O) = -II

➤ **Molécules et ions complexes** : le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal à la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'élément isolé et le nombre d'électrons que l'on va lui attribuer dans la molécule. On attribuait arbitrairement les électrons des liaisons selon les règles suivantes :

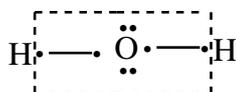
- Entre deux atomes du même élément, **on attribue à chacun l'un des électrons du doublet** (ou des doublets) de liaisons
- Entre deux atomes différents, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le **plus électronégatif**.

Exemples :

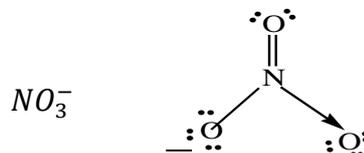
1) **H₂O**: *configuration électronique* H(Z = 1): 1s¹

O (Z = 8): 1s²2s²2p⁴

Electronégativité : $\chi(O) > \chi(H) \rightarrow$ les électrons de la liaison O-H sont attribués à l'atome d'oxygène dans cette molécule :



Élément	Nombre d'électron de valence	Nombre d'électron attribués à l'élément	n.o.
H	1	0	+I
O	6	8	-II

2) NO_3^- 

Les électrons des liaisons sont tous **attribués aux oxygènes, plus électronégatifs que l'azote**. L'azote perd ainsi tous ses électrons et son **n.o.** est égal à **+V** ; chaque **oxygène** fait le plein de sa couche externe et possède un **n.o.** égal à **-II**.

Il n'est pas toujours nécessaire de connaître la structure de Lewis des molécules ou des ions. Si le nombre d'oxydation de l'un d'eux est connu a priori, celui du deuxième peut être déterminé par simple différence.

➤ le nombre d'oxydation de **l'hydrogène n.o.(H) = +I** sauf dans le cas des **hydrures** où **n.o. (H) = -I**. Dans ce cas le H est combiné à un atome métallique moins électronégatif que lui.

Exemples :

NaH : n.o.(Na)=+I et n.o.(H) = -I

LiH : n.o.(Li)=+I et n.o.(H) = -I

➤ Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène divalent est lié à des éléments moins électronégatifs donc son nombre d'oxydation est : **n.o. (O) = -II**. Des exceptions sont à noter :

- **les peroxydes** dans lesquels il existe une liaison **O – O**, ou **n.o. (O) = -I**.

Exemple : H_2O_2 (l'eau oxygénée) : n.o.(H)=+I et **n.o.(O) = -I**

- Dans le cas de **la molécule F_2O** , **n.o. (O) = +II**. La valeur +II provient du fait que le fluor est plus électronégatif que l'oxygène.

➤ Dans une molécule **la somme algébrique des n.o. de tous les atomes est nulle**, et **pour un ion** elle est **égale à sa charge réelle**.

Exemples

NO_3^- : $3.n.o.(O) + n.o.(N) = -1$ donc $3.(-2) + n.o.(N) = -1$ d'où **n.o.(N) = +V**

H_2SO_4 : $2.n.o.(H) + n.o.(S) + 4.n.o.(O) = 0 \rightarrow 2.(+1) + n.o.(S) + 4.(-2) = 0$

n.o. (S) = +VI

Dans le cas d'une molécule organique, le nombre d'oxydation se calcule en respectant les règles citées précédemment.

Exemple : la molécule C₂H₆O

On a $\chi_C > \chi_H$ et $\chi_O > \chi_C$

Le carbone C de l'alcool possède **5 électrons** attribués.

La valence de C à l'état fondamental = 4

Donc **n.o du carbone = 4 - 5 = -I**



III.3. Réaction d'oxydoréduction

La réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange électronique entre l'oxydant (Ox₁) du couple (Ox₁/Red₁) avec le réducteur (Red₂) du couple (Ox₂/Red₂) selon cette réaction :



Cette réaction est la résultante des deux demi-réactions suivante :

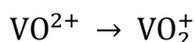


La détermination du **nombre d'oxydation n.o.** avant et après réaction, pour les éléments qui y participent permet **d'identifier la réaction d'oxydation et de réduction**.

- **L'oxydation** : correspond à **une augmentation du degré d'oxydation** d'un composé.
- **La réduction** : correspond à **une diminution de son degré d'oxydation**.

Remarque : Si au cours d'une réaction, aucun élément ne subit une variation de son n.o., cette réaction n'est pas une réaction d'oxydoréduction.

Exemples :



- Pour savoir si cette réaction est une oxydation ou réduction on calcule le **n.o.** du vanadium (V) dans les deux ions :

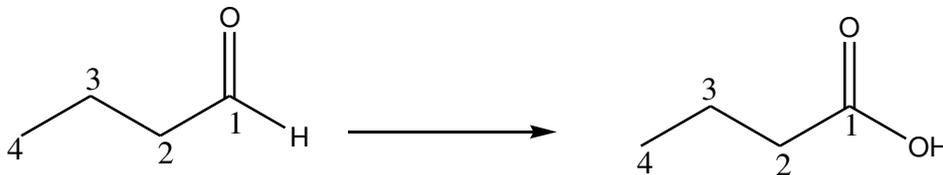
$$VO^{2+} : n.o. (V) + n.o. (O) = +2 \Rightarrow n.o. (V) + (-2) = +2 \Rightarrow \text{n.o. (V)} = +IV$$

$$VO_2^+ : n.o. (V) + 2n.o. (O) = +1 \Rightarrow n.o. (V) + 2(-2) = +1 \Rightarrow \text{n.o. (V)} = +V$$

On remarque que le n.o. du vanadium (V) à **augmenter de +IV à +V**, donc la réaction est **une oxydation**.



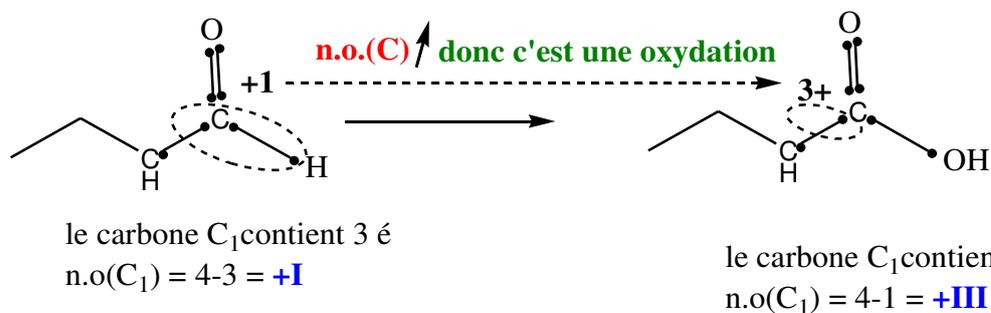
- Cas d'une transformation organique (l'oxydation de l'aldehyde)



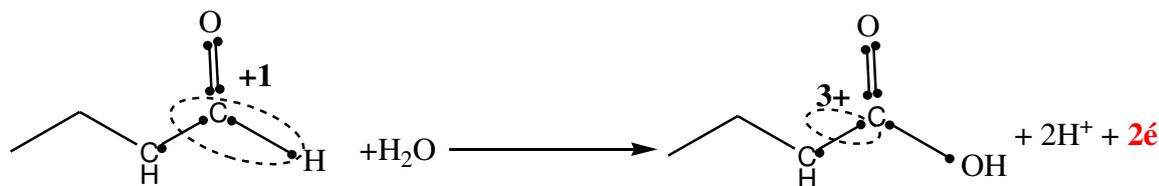
Dans cet exemple on va se focaliser sur l'atome de carbone **n°1**, car c'est au niveau de ce dernier qu'il ya différence entre le réactif et le produit.

Le premier carbone dans la molécule butanal forme une liaison double avec l'oxygène, une liaison simple avec le carbone et une autre avec l'hydrogène. On sait bien que l'électronégativité de O est supérieure à celle du carbone, donc **l'oxygène va attirer tous les électrons de la double liaison(C=O) vers lui**.

Pour la liaison C-C, les **deux électrons de la liaison sont partager équitablement** (même électronégativité) alors que pour la liaison C-H, **c'est le carbone qui va attirer vers lui les deux électrons** de la liaison (électronégativité du carbone est supérieure à celle de l'hydrogène).



On remarque que le n.o. (C₁) a augmenté de **+I à +III** donc la transformation est une réaction d'oxydation.



En chimie organique, une autre manière pour savoir le type de la réaction redox est de compter le nombre de liaisons carbone -oxygène ou carbone - hydrogène.

- Si il y'a **augmentation du nombre de liaison C-O** donc c'est **une oxydation**.
- Si il y'a **diminution du nombre de liaison C-H**, donc on a **une réduction**.

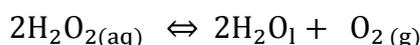
III.3.1. Réaction de dismutation

Si la réaction d'oxydation et de réduction s'effectuent entre atomes du même élément, il ya dismutation. C'est-à-dire **qu'un élément** peut jouer le rôle de **l'oxydant dans le premier couple** et le rôle **du réducteur dans le deuxième couple**.

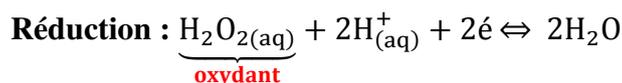
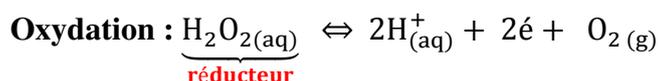
La réaction inverse d'une dismutation est une **rétrodismutation** (appelée aussi médiamutation ou amphotérisation).

Exemple :

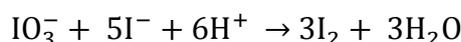
➤ **Réaction de dismutation :**



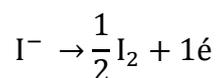
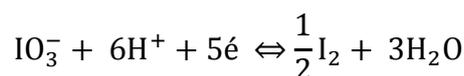
Cette réaction est la somme de deux demi réactions suivantes



➤ **Réaction de rétrodismutation :** la réaction iodate-iodure (IO_3^- , I^-)

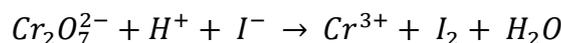


On remarque que l'état d'oxydation de l'iode passe **+V** dans **l'iodate IO_3^-** et **-I** dans **l'iodure I^-** , à l'état **0 dans le diiode I_2** . Les deux couples redox impliqués sont :



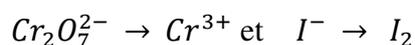
III.4. Equilibration d'une réaction d'oxydoréduction

L'équilibration d'une réaction redox s'effectue en plusieurs étapes, soit par exemple la réaction d'oxydation de l'ion iodure par l'ion dichromate. Elle s'écrit comme nous allons le monter :

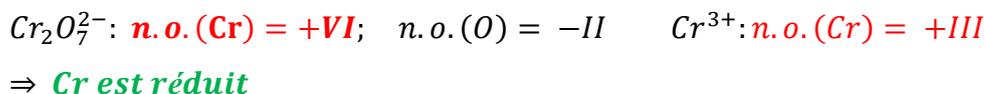


La méthode utilisant le nombre d'oxydation comporte les étapes suivantes :

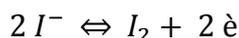
1. La première étape consiste à identifier les deux couples en cause.



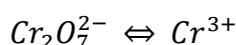
2. Déterminer la valeur du nombre d'oxydation des éléments impliqués dans chaque couple. identifier **l'élément oxydé (augmentation de n.o.)** et celui **réduit (diminution de n.o.)**.



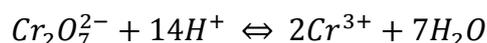
3. Formuler la demi-équation correspondant à l'oxydation.



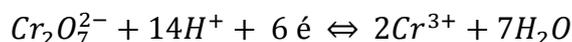
4. Formuler la demi-équation correspondant à la réduction.



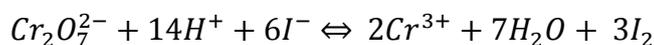
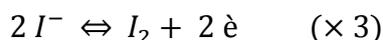
- Pour équilibrer, il faut multiplier par **2** l'ion Cr^{3+} pour avoir le même nombre d'atome de Cr, il faut également **faire apparaître $7H_2O$ dans le côté droit** pour satisfaire la conservation de l'élément **oxygène**, et compenser l'absence de l'hydrogène dans le côté gauche par l'ajout de $14H^+$. on obtient :



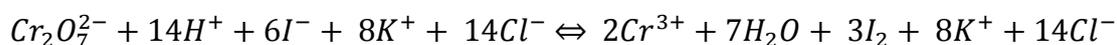
- Equilibrer la charge dans les deux coté de la réaction par l'ajout de 6 électrons dans le côté droit:



5. La réaction globale s'obtient on multipliant les deux équations par le coefficient permettant d'éliminer les électrons. Dans notre cas on doit **multiplier par 3** l'équation **(1)** puis on additionnant :



6. Vérifier l'équilibrage pour les éléments et pour les charges.
7. Assurer la neutralité électrique des solutions initiales et finales. Il faut faire intervenir alors des ions qui ne participent pas aux échanges d'électrons et de protons. Ils sont des ions spectateurs. Ici le dichromate et l'iodure peuvent être dissous sous forme de sels de potassium et le milieu acide assuré l'acide chlorhydrique HCl.



III.5. Relation de Nernst et le potentiel redox

Soit la demi- équation d'oxydoréduction suivante d'un couple redox Ox/Red



Ce couple (Ox/Red) possède un potentiel d'oxydoréduction donné par la formule de Nernst :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]^a [\text{A}]^c}{[\text{Red}]^b [\text{B}]^d} \right)$$

$E^0(\text{Ox/Red})$: Le potentiel standard d'oxydoréduction du couple considéré à la température T (donné à pH=0 et les concentrations des espèces aqueuses sont égales à 1M) ;

R : Constante des gaz parfaits : $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

T : la température exprimée en kelvin (K) ;

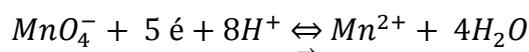
F : la constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C. mol}^{-1}$;

[Ox], [Red], [A] et [B] : représente la concentration des espèces Ox, Red, A et B.

A la température 25°C, on prendra souvent $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059V$ (ou 0,06V).

Exemple :

Soit la réaction de réduction suivante :



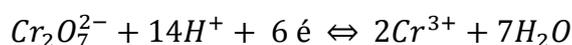
La relation de Nernst à 25°C permet d'écrire le potentiel de ce couple :

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]^1 [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]^1 [\text{H}_2\text{O}]^4} \right)$$

La concentration de H_2O est égale à 1.

III.6. Effet du pH sur le potentiel d'oxydoréduction

Soit la réaction de réduction suivante :



Le potentiel de cette réaction est exprimé par la formule suivante :

$$E \left(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}} \right) = E^0 \left(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}} \right) + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^1 [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^7} \right)$$

La concentration de l'eau est égale à 1 donc :

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^1 [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log [\text{H}^+]^{14} + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^1}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \frac{0,06 \times 14}{6} (-\log[H^+]) + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \frac{0,06 \times 14}{6} \text{pH} + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

On peut écrire $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \frac{0,06 \times 14}{6} \text{pH}$

Avec $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ représente le **potentiel apparent**. On obtient alors :

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

Remarque :

Le potentiel standard apparent est le nouveau potentiel d'un couple redox, **recalculé** dans des conditions où un paramètre comme **le pH** ou un équilibre comme **une précipitation** ou **une complexation** intervient dans l'équilibre du couple. Le potentiel standard étant noté E° , il est courant de noter **le potentiel standard apparent E°** .

Exemple :

Le nicotinamide- adénine-dinucléotides est un enzyme majeur dans les processus d'oxydo-réduction biologique ; au couple **NAD⁺/NADH** ($E^{\circ} = -0.11\text{V}$).

L'équilibre correspondant est le suivant : $\text{NAD}^+ + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NADH}$

Le potentiel aura pour expression :

$$E(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = E^0(\text{NAD}^+/\text{NADH}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{NAD}^+]^1 [\text{H}^+]^1}{[\text{NADH}]^1} \right)$$

$$E(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = E^0(\text{NAD}^+/\text{NADH}) - \frac{0,06}{2} \text{pH} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{NAD}^+]^1}{[\text{NADH}]^1} \right)$$

$$E^{\circ}(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = E^0(\text{NAD}^+/\text{NADH}) - \frac{0,06}{2} \text{pH} = -0.11 - \frac{0,06}{2} \times 7 = -0.32 \text{ V}$$

$$E(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = -0.32 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{NAD}^+]^1}{[\text{NADH}]^1} \right)$$

III.7. Force d'un oxydant et d'un réducteur

Les couples redox peuvent être classés en fonction de leurs potentiels d'électrode standards. **Le zéro de l'échelle** est, par convention, **le potentiel d'électrode du couple H^+/H_2** (Figure 2).

Plus le potentiel standard d'un couple Ox/Red **est élevé**, plus **le pouvoir oxydant de la forme Ox est grand**, et plus **le pouvoir réducteur de la forme Red est faible**. Inversement plus le potentiel standard d'un couple Ox/Red **est bas**, plus **le pouvoir réducteur de la forme Red est élevé**, et **plus le pouvoir oxydant de la forme Ox est faible**.

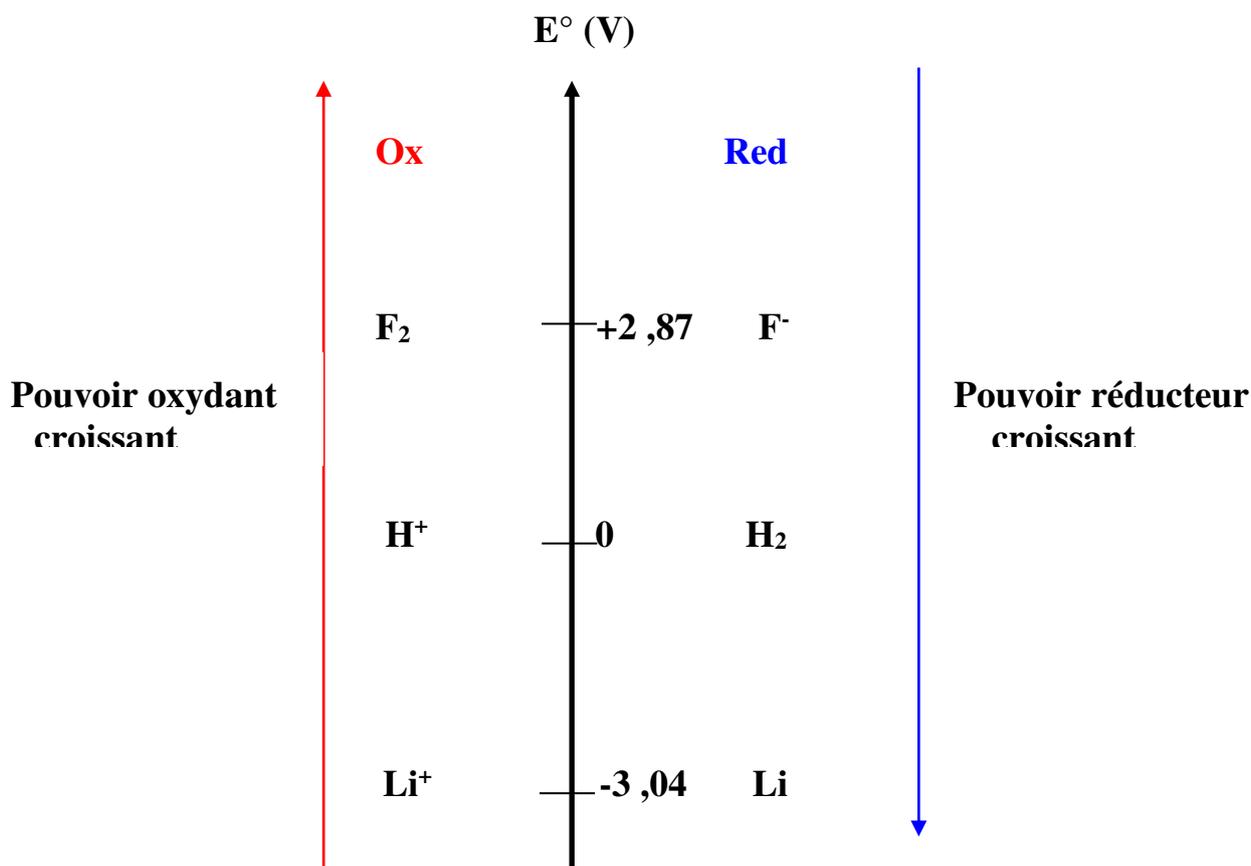


Figure: principe de l'échelle des potentiels d'électrodes standards.

En utilisant **la règle gamma** on peut prévoir le sens d'une réaction. Considérons deux couples (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2) de potentiels respectifs E°_1 et E°_2 , tel que $E^\circ_1 < E^\circ_2$, on utilisant la règle de gamma on peut prévoir le sens de la réaction.

Cette règle consiste à placer les deux couples sur une échelle par potentiel croissant, **l'oxydant le plus fort Ox_2** réagira avec **le réducteur le plus fort Red_1** pour donner Ox_1 et Red_2 .

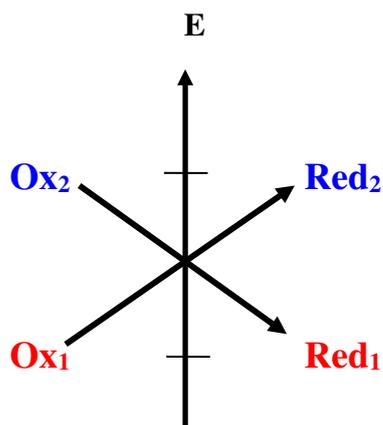
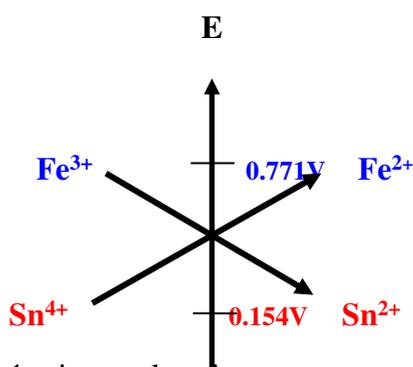


Figure: Principe de la règle gamma

Exemple : soit les deux couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Sn^{4+}/Sn^{2+}



Le sens spontané de la réaction est la suivant :



Fe^{3+} étant la forme **oxydée** du couple le plus **oxydant**, il oxydera donc la forme **réduite** (Sn^{2+}) du couple **le moins oxydant**.

III.8. Piles électrochimiques

Une **demi-pile** est constituée par **l'oxydant** et **le réducteur conjugués** d'un couple redox et **un électrolyte** en contact avec **un conducteur**.

- Le conducteur assurant la jonction avec le milieu extérieur est appelé électrode.
- Une électrode **siège d'oxydation** est **une anode**.
- Une électrode **siège de réduction** est **une cathode**.

Une **cellule électrochimique** est un dispositif comportant **deux demi-piles** reliées par une **jonction électrolytique** (paroi poreuse ou solution gélifiée d'électrolyte). Chaque demi-pile est constituée d'un conducteur, fils ou lame métallique appelés électrode plongé dans une solution ionique. Les demi-piles sont insérées dans un dispositif constituant un circuit électrique.

Le potentiel de chaque électrode donnée par la loi de Nernst appliqué au couple redox qui intervient.

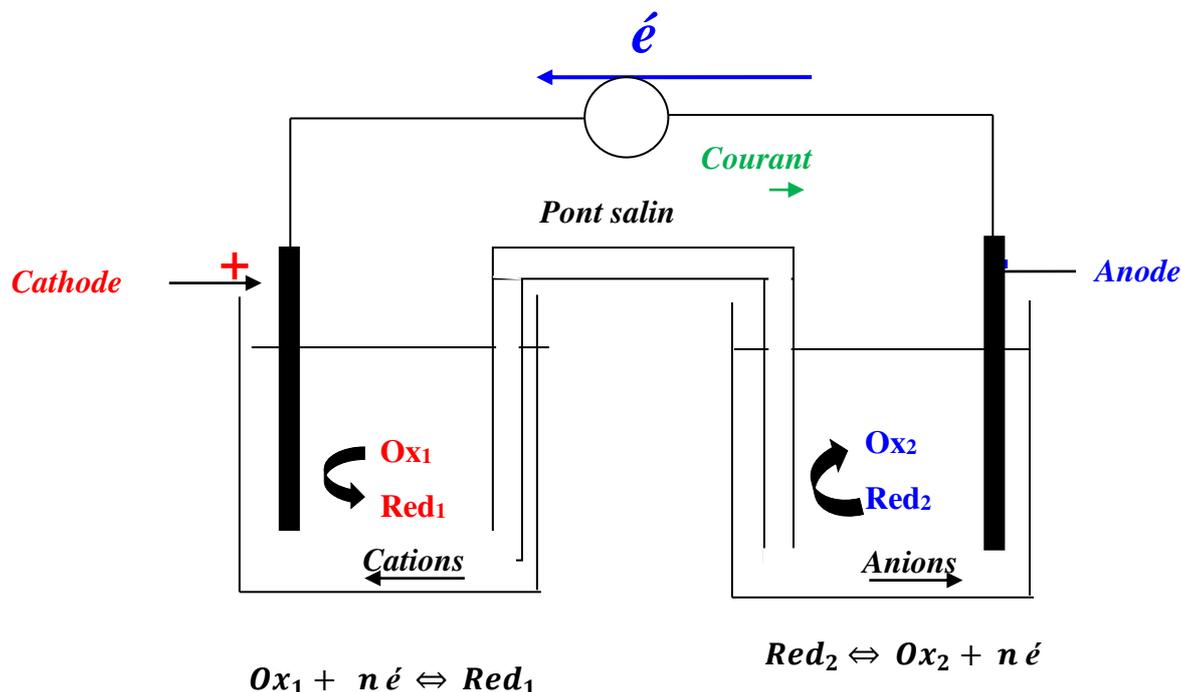


Figure: Schéma d'une pile avec pont salin : dans le cas où $E(Ox_1/Red_1) > E(Ox_2/Red_2)$

Remarque : pour simplifier la représentation d'une pile ; l'écriture conventionnelle suivante a été adoptée : $Ox_1|Red_1 :: Ox_2|Red_2$

III.8. 1. La force électromotrice de la pile

Est alors **la différence** de potentiel entre **la borne positive** (potentiel le plus élevé ou **cathode**) de la pile et **la borne négative** (potentiel le plus bas ou **anode**).

$$F. e. m = \Delta E = E_{cathode} - E_{anode}$$

Remarque : pour prévoir les réactions redox entre deux couples (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2) de potentiels E_1° et E_2° , on calcule les potentiels E_1 et E_2 selon la relation de Nernst.

Si $E_1^\circ < E_2^\circ$ donc le couple (**Ox_2/Red_2**) subira une réaction **de réduction** et le couple (**Ox_1/Red_1**) subira une réaction **d'oxydation**.

Exemple : soit la pile : $Pt|Fe^{2+} (0.2M), Fe^{3+} (0.0025M) :: MnO_4^- (0.03 M), Mn^{2+} (0.006M), H^+ (1 M)|Pt$

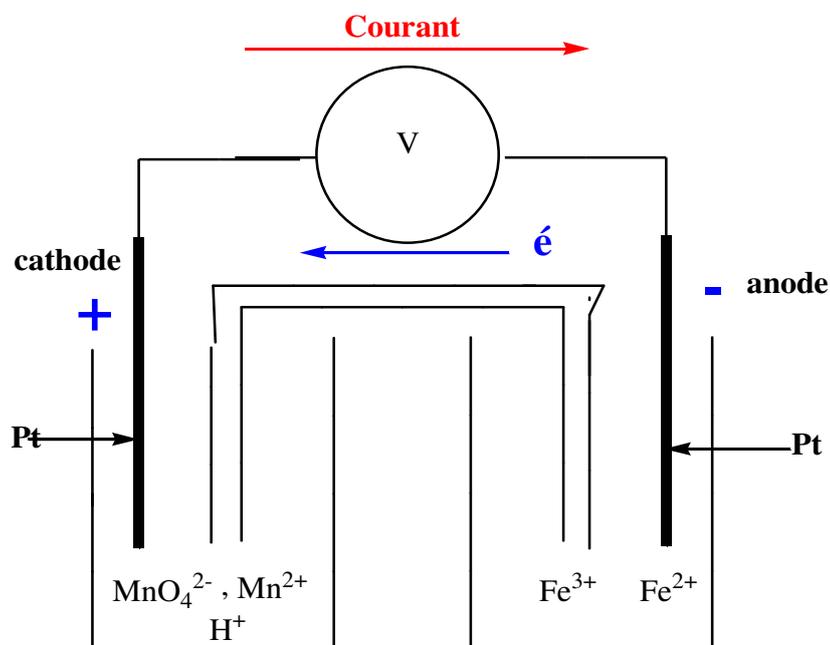
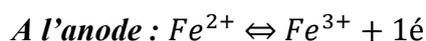
$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V \text{ et } E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 V$$

- 1) Ecrire les réactions chimiques qui ont lieu.
- 2) Calculer le potentiel de chaque électrode et celui de la cellule,
 - a) Avant le démarrage de la réaction redox.
 - b) A l'équilibre chimique de la réaction.

Solution :

On remarque que $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ donc le couple $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ va subir une réduction et le couple $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ va subir une oxydation.

Les réactions sont :



2/a le potentiel avant le démarrage de la réaction redox :

À l'anode : $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]^1}{[\text{Fe}^{2+}]^1} \right)$

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{0.0025}{0.2} \right) = 0.657 \text{ V}$$

À la cathode : $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]^1 [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]^1 [\text{H}_2\text{O}]^4} \right)$

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{(0.03)(1)^8}{(0.006)} \right) = 1.518 \text{ V}$$

Le potentiel de la cellule : $E_{\text{cellule}} = F.e.m = \Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

$$- E_{cellule} = E(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 1.518 - 0.657 = 0.856 V$$

2/b) le potentiel à l'équilibre chimique :

$$\text{à l'équilibre: } E_{cellule} = 0 \Rightarrow E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E(Fe^{3+}/Fe^{2+})$$

Pour calculer le potentiel de l'une des électrodes, l'anode par exemple, il faut déterminer les concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} à l'équilibre chimique ; compte tenu de l'équation globale et des concentrations initiales.

	$5 Fe^{2+} +$	$MnO_4^- + 8H^+ \Leftrightarrow$	$5Fe^{3+}$	$+ Mn^{2+} + 4H_2O$
A t=0	0.2 M	0.03M	0.0025M	0.006M
A t= t _{eq}	0.2-5*0.03	0	5*0.03+0.0025M	0.006+0.03
A t= t_{eq}	0.05M	0	0.1525M	0.036M

$$E_{eq}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{0.1525}{0.05} \right) = 0.8 V$$

$$E_{eq}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{(0)(1)^8}{(0.036)} \right) = 1.51 V$$

Chapitre IV : La thermodynamique

La thermodynamique est une science qui est naît à la fin du XVII^{ème} siècle. La thermodynamique, du grec thermos (chaud) et dunamikos (puissant), est la science qui étudie l'énergie, les formes sous la quelles elle se manifeste et ses transformations. Ainsi, elle est indispensable dans la plupart des domaines scientifiques (chimie, physique, génie chimique, biologie,.....). Elle permet de :

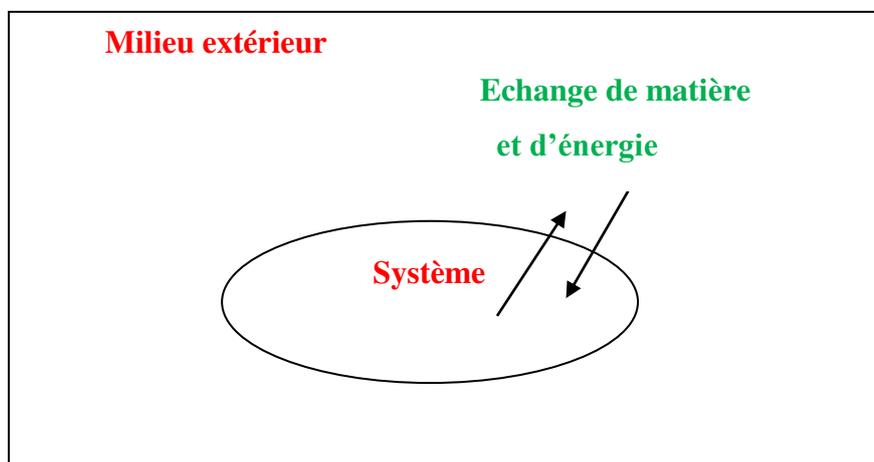
- Déterminer la quantité de chaleur échangée durant un processus physico-chimique.
- Préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané d'un processus.
- Etablir les conditions nécessaires pour rendre un processus possible et avoir un rendement maximum dans le cas d'une réaction chimique.
- Etudier les conversions des différentes formes d'énergie...

IV.1. Définitions

La thermodynamique utilise un vocabulaire particulier qu'il est nécessaire de définir.

IV.1.1. Système thermodynamique

Un système est un corps ou un ensemble de corps (liquides, solides ou gazeux) **de masse déterminée, délimité dans l'espace**. C'est un objet macroscopique qui doit donc contenir assez de molécules pour que les fluctuations d'origine moléculaire y soient négligeables. Ce qui entoure le système constitue **le milieu extérieur** ou l'environnement. Le milieu extérieur n'intervient que dans les échanges éventuels d'énergie et de matière avec le système considéré.



Selon *la nature des échanges observés* au cours d'une transformation, on distingue trois types de système :

- **Un système ouvert** : il **échange** de **l'énergie** (sous forme de chaleur q et/ou de travail W) et de **la matière** avec le milieu extérieur ;

Exemple : en biologie la cellule est un système ouvert. Lors de la respiration cellulaire qui fournit à la cellule de l'énergie nécessaire à son fonctionnement, celle-ci décompose le glucose et d'autres molécules organiques en dioxyde de carbone, évacué par la circulation sanguine, et en eau.

- **Un système fermé** : il **échange uniquement de l'énergie** (q et/ ou W) avec le milieu extérieur ; (Exp : le système de refroidissement).
- **Un système isolé** : il n'échange ni matière ni énergie (il **n'ya aucun échange**) avec le milieu extérieur.

Exemple : une bouteille thermos ou un calorimètre

Selon la nature de la matière contenue dans le système on distingue :

- **Système homogène** : quand il est constitué d'une seule phase, comme un mélange de gaz seulement, des liquides ou des solides.
- **Système hétérogène** : lorsque il est constitué de plusieurs phases, ou si la phase unique a des propriétés différentes, comme un mélange de liquides non miscibles.

Par convention, toute énergie apportée au système est comptée positivement et toute énergie cédée par le système est comptée négativement.

IV.1.2. Variables d'état et fonction d'état

A l'échelle **macroscopique** un système thermodynamique peut être décrit avec des grandeurs macroscopiques appelées **grandeurs d'état** (tels que : La quantité de matière (n), la pression (P), le volume (V), la température (T),...). Les autres grandeurs d'état s'en déduisent par une fonction mathématique appelée **équation d'état**. La **variation des fonctions d'état ne dépend que des états initial et final**.

Exemple :

Soit n moles de gaz parfait d'écrit par les variables d'état suivants : P , V , n et T .

Ces variables sont liées entre elles par l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT$$

Grace à ces relations, il n'est donc pas nécessaire de connaître toutes les variables d'état pour décrire un système. En thermodynamique, on distingue deux types de variables d'état :

a) **Variables extensives** : qui sont **proportionnelles** à la **quantité de la matière** présente dans le système (paramètres de quantité). Ces variables sont définies sur l'ensemble du système. La **valeur d'une variable extensive** est **la somme des valeurs de cette variable** (elles sont additives).

Exemples :

La masse, le volume, la quantité d'électricité, l'énergie, l'entropie...

b) **Variables intensives** : ces variables **ne dépendent pas de la quantité de la matière** présente dans le système mais **de son état**. Elles sont définies en tout point du système

Exemples :

La pression, la température, le potentiel électrique,

On définit également des **variables réduites** (**rapport entre deux variables extensives**).

Exemples :

Le volume molaire, concentration, masse volumique,

c) **Fonction d'état** : une fonction d'état est une **grandeur extensive** qui ne dépend que des variables d'état.

- La **variation d'une fonction d'état** ne dépend que de **l'état initial** et de **l'état final** du système.
- Elle est indépendante des transformations qui amènent le système de l'état initial à l'état final. On dit encore qu'elle ne dépend pas du « **chemin suivi** » pour passer de l'état initial à l'état final.

IV. 2. Etat d'équilibre

Un système est en **équilibre thermodynamique** si ces trois types d'équilibres sont réalisés : (**équilibre mécanique, chimique et thermique**). Autrement dit un système est en équilibre thermodynamique lorsque **ses variables d'état sont les mêmes en tout point du système et reste constante au cours du temps**.

Exemple :

Prenons l'exemple d'une marmite contenant de l'eau chaude, fermée avec un couvercle et posée sur une table dans une pièce. Intéressons nous à l'eau qu'elle contient.

1. Premièrement on choisit **le système** à étudier qui est **l'eau contenue dans la marmite**.

Tout ce qui entoure le système (le « reste de l'univers ») **y compris les parois de la marmite** constitue le **milieu extérieur**.

Pour préciser ceci, imaginons que, la marmite contienne au départ de l'eau chaude (à une température supérieure à celle de la pièce). Nous savons intuitivement ce qui va se passer : l'eau va « **se refroidir** ». Si l'on attend très longtemps, la température de l'eau dans la marmite sera égale à celle de la pièce. A partir de là, **une série de mesures de la température donnera toujours le même résultat. On a atteint un état d'équilibre** du système. Les mesures effectuées sur le système **sont alors indépendantes du temps**; le système se trouve dans une situation particulièrement simple.

L'étape qui a précédé était beaucoup plus complexe. Ainsi, **lorsque l'eau « se refroidit », sa température n'est plus définie**. Pour s'en convaincre, on peut plonger un thermomètre à différents endroits de la marmite (près des parois ou plus au centre) et on trouvera des valeurs différentes. De plus, **la plupart des mesures effectuées sur le système donne des résultats dépendants du temps. Le système étudié est alors hors d'équilibre** car il subit une transformation.

IV.3. Transformation thermodynamique

Une transformation est **une évolution** d'un système d'un **état initial** vers un **état final** sous l'effet d'une modification des contraintes extérieures imposées au système.

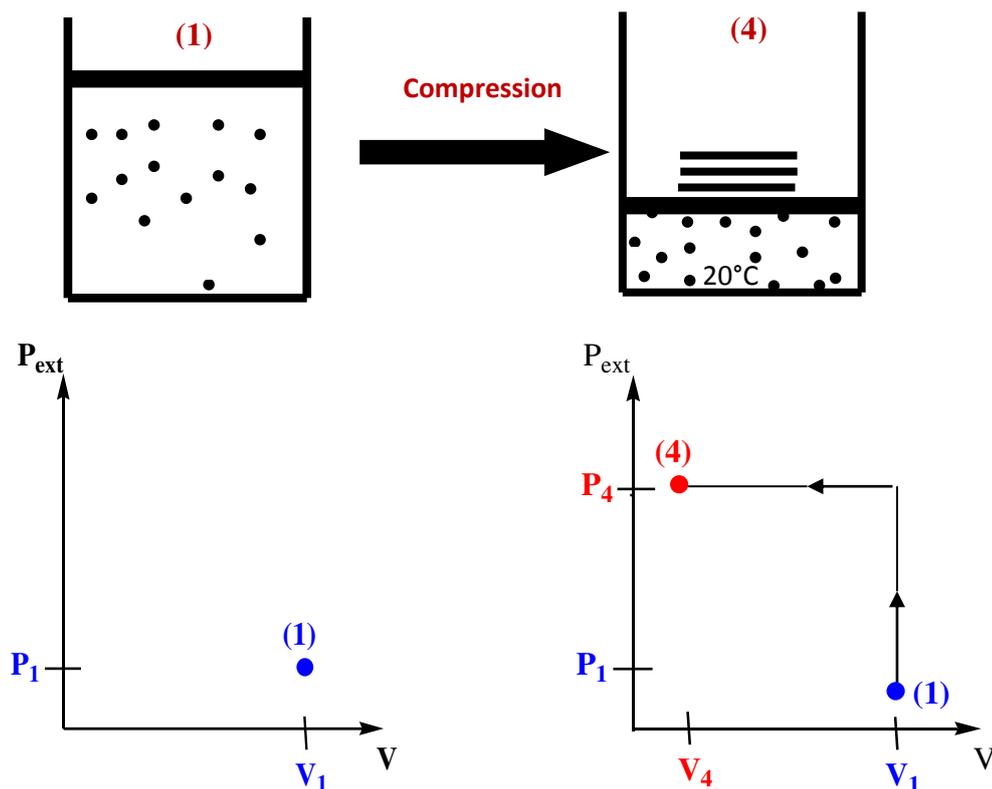
IV.3.1. Transformation irréversible (transformation réelle)

C'est une transformation qui ne se fait pas par une succession d'états infiniment voisins et pour laquelle **on ne peut pas revenir à l'état initial en passant par le même chemin**.

Exemple :

compression et détente d'une masse de gaz.

Soit un gaz enfermé dans un cylindre qui est muni d'un piston qui coulisse sans frottement. Ce cylindre est placé dans un environnement de température de **20°C** et de pression de **1 atm**.



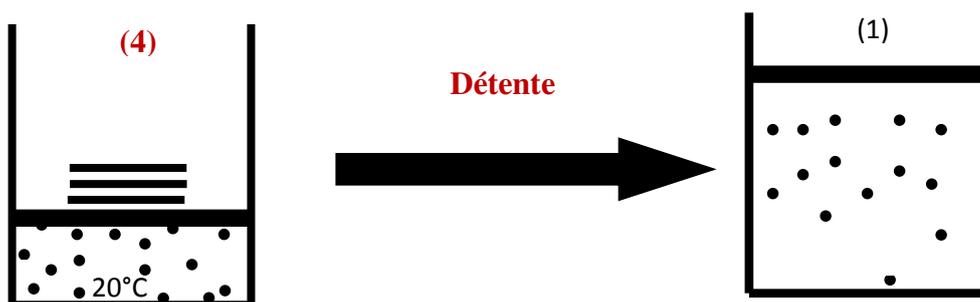
A l'état initial (**l'état 1**), le gaz est à l'état d'équilibre thermodynamique et il est caractérisé par la pression P_1 et le volume V_1 .

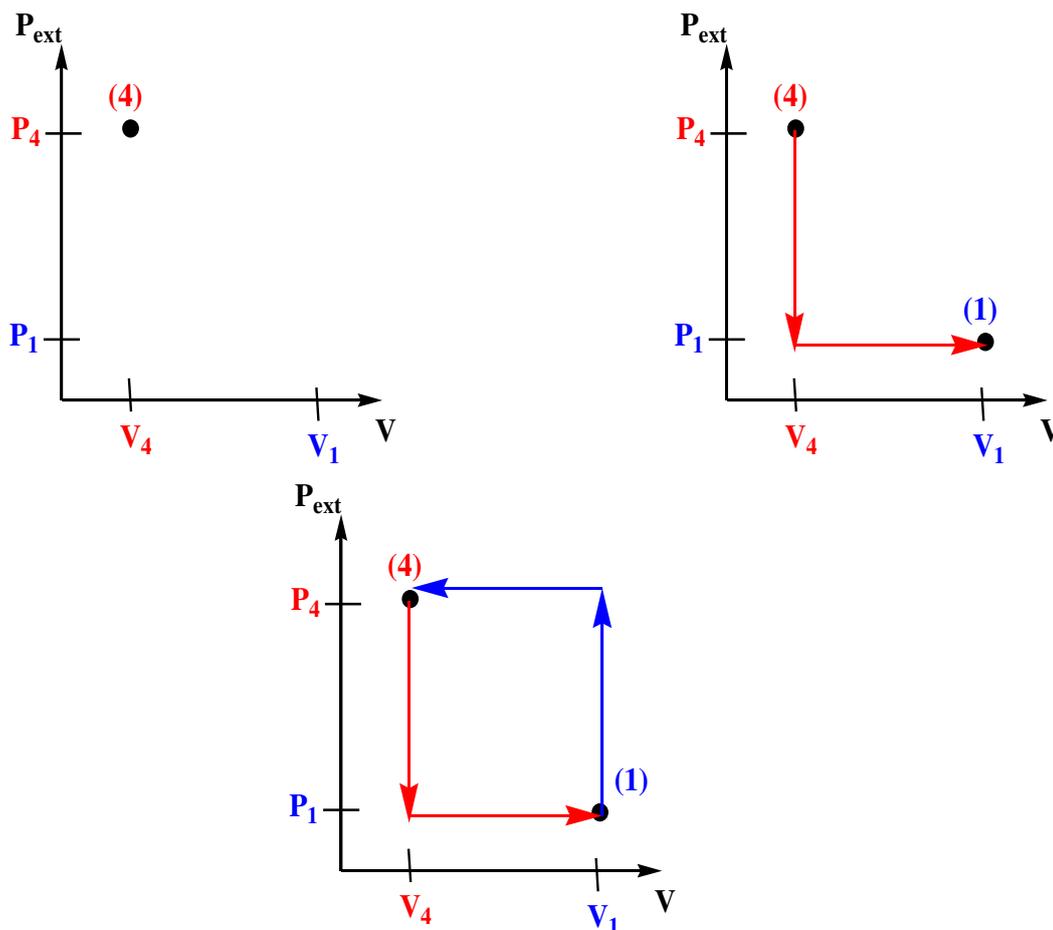
Premier cas : la compression du gaz (chemin 1→4)

La transformation consiste à comprimer le gaz brutalement. Pour ce faire on a déposé d'une manière brusque trois masses identiques sur le cylindre. Le gaz passe à l'état (4) ou il est défini par un volume V_4 ($V_4 < V_1$) et une pression P_4 ($P_4 > P_1$).

Deuxième cas : la détente du gaz (chemin 4→1)

Dans ce deuxième cas on procède d'une manière différentes, c'est -à-dire, on enlève les trois masses brutalement. On remarque que le gaz va se mettre à la pression extérieure qui est P_1 et il reprend son volume initial V_1 . L'augmentation du volume de V_4 à V_1 se fait à pression constante P_1 .





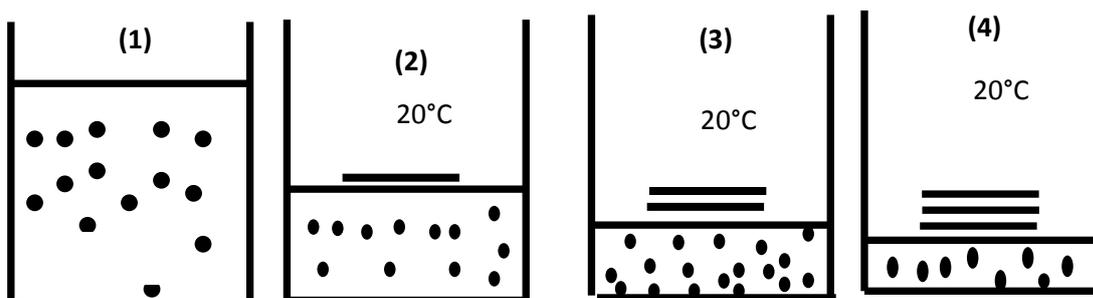
On remarque que **les chemins qui représentent les deux transformations (compression et détente) ne sont pas les mêmes**, donc on dit que **cette transformation est irréversible**.

IV.3.2. Transformation quasi-statique

Une transformation **est quasi-statique** lorsque le système est à chaque **instant infiniment voisin d'un état d'équilibre interne**.

Exemple :

Revenons à l'exemple précédant, mais cette fois ci au lieu de poser les trois masses au mêmes temps sur le piston, **on va poser une par une**.



On remarque que une fois qu'on pose la première masse, la pression passe de P_1 à P_2 et le volume de V_1 à V_2 , c'est -à-dire de **l'état d'équilibre 1** à **l'état d'équilibre 2**. De même aussi lorsqu'on pose la deuxième et la troisième masse. Donc le gaz passe par une succession d'états d'équilibres très rapprochés les un aux autres.

IV.3.3. Transformation réversible

C'est une transformation qui se fait lentement en passant par une infinité d'états d'équilibre intermédiaires voisins. Il ya toujours un équilibre entre le système et le milieu extérieur $P_{\text{extérieur}} = P_{\text{système}}$. Généralement dans les exercices on traite toujours les systèmes réversibles comme des systèmes quasi-statiques.

IV.3.4. Transformations particulières

IV.3.4.1. Transformation adiabatique : elle s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. Le système est thermiquement isolé.

IV.3.4.2. Transformation isotherme : elle s'effectue à température constante.

IV.3.4.3. Transformation isobare : elle s'effectue à pression constante.

IV.3.4.5. Transformation isochore : elle s'effectue à volume constant.

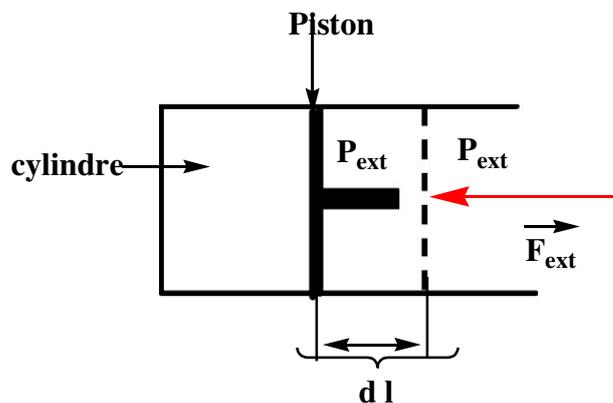
IV.4. Définition du travail

Le travail est une forme d'énergie (énergie mécanique). Le **travail** d'une force F noté W et exprimé en **joules (J) ou en calories (cal)**, est l'énergie fournie ou absorbée par cette force lorsque son point d'application se déplace d'une distance l :

$$W = F.l \text{ (joule = N.m)}$$

IV.4.1. Travail des forces de pression

Quand on comprime un gaz contenu dans un cylindre muni d'un piston de surface (S), en exerçant une force, on augmente l'énergie du système et donc son aptitude à produire un travail ultérieurement lors de la détente.



$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \vec{dl}$$

$$\delta W = \frac{F_{\text{ext}}}{S} \cdot (S \cdot dl) = P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Remarque :

Dans le cas de **la compression**, le gaz reçoit un travail donc ($\delta W > 0$). Puisque la pression **P** est toujours positif et la variation du volume **dV** est négatif (car c'est une compression), donc, on est obligé de rajouter un signe (-) à l'expression du travail.

$$\delta W = - P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Le travail développé par le système passant d'un **état initial 1** à un **état final 2** est alors donné par la formule :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV$$

IV.4.2. Travail d'une détente d'un gaz dans le vide

Dans **le vide** on a : $P_{\text{ext}} = P_{\text{vide}} = 0$ donc $\delta W = 0 \Rightarrow W = \int_1^2 \delta W = 0$

IV.4.3. Travail d'une détente d'un gaz dans l'atmosphère (transformation irréversible)

Dans le cas d'une détente dans **l'atmosphère** la pression $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} = \text{cste}$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

$$W_{12} = \int_1^2 \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} \cdot dV = -P_{\text{atm}} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$W_{12} = -P_{\text{atm}} \cdot (V_2 - V_1) \text{ comme } V_2 > V_1 \Rightarrow W < 0$$

IV.4.4. Calcul du travail d'une transformation réversible

$P_{\text{ext}} = P$ (la pression du système).

$$\text{On a: } \delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV = -PdV$$

• Dans le cas d'un gaz parfait :

La fonction d'état est connue $F(P, V, T) = 0 \Leftrightarrow P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$\Rightarrow P = n \cdot R \cdot \frac{T}{V} \Rightarrow \delta W = -n \cdot R \cdot T \frac{dV}{V}$$

$$W_{12} = \int_1^2 \delta W = -n \cdot R \int_{V_1}^{V_2} T \frac{dV}{V}$$

a) Cas d'une transformation isotherme : $T = \text{cste}$

$$W_{\text{rev}} = \int_1^2 \delta W = -n \cdot R \cdot T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{rev}} = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Sachant que : $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT = \text{cste} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$

$$\text{Donc } W_{\text{rev}} = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_1}{P_2} = n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

b) Cas d'une transformation isobare : $P = \text{cste}$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV \Rightarrow W_{\text{rev}} = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)$$

Remarque

On remarque que le travail d'une détente irréversible dans l'atmosphère est égal au travail d'une transformation réversible isobare. Donc on peut aboutir au même travail en suivant deux chemins différents.

c) Travail d'une transformation isochore : $V = \text{cste}$

La transformation isochore s'effectue à volume constant, donc $dV = 0$, a lors

$$V = \text{cte} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W_{\text{rev}} = 0$$

IV.4.5. Calcul du travail d'une transformation isotherme irréversible

Dans ce cas $P_{\text{ext}} \neq P$, on considère alors le cas : $P_{\text{ext}} = \text{constante}$,

D'où :

$$W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

Sachant que $V_1 = \frac{nRT}{P_1}$ et $V_2 = \frac{nRT}{P_2} \Rightarrow W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}} \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) nRT$

IV.5. La chaleur

La chaleur est **une forme d'énergie** qui conduit soit à **une variation de température** soit à un **changement de phase** (l'eau et ses états). Tout comme le travail W, **la chaleur n'est pas une fonction d'état** et la variation de la chaleur entre les états 1 et 2 dépend du chemin parcouru. Il y'a en fait un nombre infini de possibilités d'augmenter la température d'un système d'une même quantité (bec bunsen, résistance électrique, travail mécanique,...) mais dans chaque cas, la variation de la chaleur est fonction du chemin parcouru.

IV.5.1. Calcul de la chaleur dans les cas d'une transformation réversible

$$\delta Q = mc_v dT + l dV \quad \text{ou} \quad \delta Q = mc_p dT + h dP$$

$$Q = \int_{\text{initiale}}^{\text{finale}} \delta Q$$

C_p : chaleur spécifique à pression constante ; $l = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

C_v : chaleur spécifique à volume constant ; $h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

a) **Transformation isochore** : $dV = 0 \Rightarrow \delta Q = mc_v dT$

b) **Transformation isobare** : $dP = 0 \Rightarrow \delta Q = mc_p dT$

c) **Transformation adiabatique** $\Rightarrow Q = 0$

IV.6. Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe est un principe **de conservation de l'énergie**. Il stipule que lors d'une transformation, l'énergie est conservée, elle ne peut donc être créée ou détruite.

IV.6.1. Energie interne

L'énergie totale d'un système **E_{totale}** est la somme des trois énergies suivantes :

$$E_{\text{totale}} = E_C + E_P + U$$

E_C: énergie **cinétique** associée au mouvement de son centre de gravité.

E_P : énergie **potentielle** associée à sa position dans le champ de force dans lequel il se trouve.

U : l'énergie **interne** liée à l'état de système.

L'énergie interne : C'est l'énergie que possède le système du fait de sa masse, sa température, sa composition chimique, des interactions entre ces différents constituants, des liaisons chimiques entre les atomes, molécules ou ions qui le constituent. Autrement dit c'est « **l'énergie stockée** » dans la matière.

En thermodynamique on s'arrange à ce que le système étudié soit immobile « **E_C=0** » lors de sa transformation et que la variation de l'énergie potentielle soit nulle (**ΔE_P = 0**). C'est ainsi **que l'énergie totale se réduit à la variation de son énergie interne ΔU**.

U est une fonction d'état extensive, entre l'état (1) et (2), la variation d'énergie interne s'exprime par :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

IV.6.2. Expression mathématique du premier principe

Un système thermodynamique subissant une transformation le faisant passer de l'état 1 à l'état 2, échange avec le milieu extérieur de la chaleur **Q** et du travail **W**. la variation de son énergie interne est donnée par cette expression :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

Avec : W et Q **sont des fonctions de passage** entre les états 1 et 2, alors que **U est une fonction d'état**.

L'expression différentielle du premier principe pour une transformation **infinitésimale** :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

dU est une différentielle totale exacte alors que δW et δQ ne le sont pas en général.

Cas particulier

a) Système isolé : W = 0 et Q = 0 donc **ΔU₁₂ = 0**

b) Transformation cyclique : **ΔU_{cycle} = 0 → W_{cycle} + Q_{cycle} = 0 → W_{cycle} = -Q_{cycle}**

c) Transformation adiabatique :

Par définition, c'est une transformation qui se produit sans échange de chaleur. La variation d'énergie interne est égale alors au travail échangé.

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$$

d) Transformation isochore : c'est une transformation à volume constant. $V = \text{cte}$

$$\text{Travail : } W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = 0$$

$$\text{La chaleur : } \delta Q = mC_v dT + PdV \text{ avec } dV = 0 \Rightarrow \delta Q = mC_v dT$$

$$Q_v = mC_v \Delta T$$

$$\Delta U = Q_v = mC_v \Delta T$$

C_v : la capacité calorifique à volume constant.

e) Transformation isobare : C'est une transformation à pression constante $P = \text{cte}$.

Travail :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \cdot (V_2 - V_1)$$

Chaleur :

$$\delta Q = mC_p dT + VdP \text{ avec } dP = 0 \Rightarrow \delta Q = mC_p dT$$

$$Q_p = mC_p \Delta T \quad \text{Avec } C_p : \text{capacité calorifique à pression constante.}$$

$$\Delta U = (U_2 - U_1) = Q_p - P_{\text{ext}} \cdot (V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + P_{\text{ext}} V_2) - (U_1 + P_{\text{ext}} V_1)$$

Une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie notée H est introduite.

IV.6.3. Enthalpie H

Les réactions chimiques ou biochimiques ont lieu le plus souvent à pression constante. Dans ce cas l'énergie n'est pas forcément égale à la quantité de chaleur échangée. Pour cette raison, on définit une autre **grandeur extensive**, la **fonction d'état** appelée **enthalpie**, notée H et exprimée en **joule**, qui est plus spécialement **adaptée aux transformations à pression constante** :

$$H = U + PV$$

Nous voyons aussi que **la chaleur à pression constante est égale à la variation d'enthalpie**

$$Q_p = (U_2 + P_{\text{ext}} V_2) - (U_1 + P_{\text{ext}} V_1)$$

$$\Delta H = Q_p = mC_p \Delta T$$

PV c'est un terme **correspondant à l'énergie d'expansion ou de compression** du système.

$$\Delta H > \Delta U$$

IV.6.4. Capacités calorifiques à volume et à pression constantes: C_v et C_p

La capacité calorifique molaire C d'une substance est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à **1 mole** de cette substance pour **élever sa température de 1 degré**.

C s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Q n'étant pas une fonction d'état, suivant les conditions de l'échange, on doit distinguer deux types de capacités calorifiques :

- La capacité calorifique à pression constante :

$$C_p = \frac{Q_p}{\Delta t} \text{ (pour une transformation infiniment petite: } \frac{\delta q_p}{dt}$$

- Capacité calorifiques à volume constant :

$$C_v = \frac{Q_v}{\Delta t} \text{ (pour une transformation infiniment petite: } \frac{\delta q_v}{dt}$$

Les valeurs de ces paramètres sont données dans des tables de constantes physico-chimiques.

IV.7. Application du premier principe aux gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle simplifié des gaz réels. Ce modèle est construit sur les deux hypothèses suivantes:

1. Les molécules sont considérées comme des points matériels. C'est-à-dire que l'on néglige leur volume propre devant le volume occupé par le gaz.
2. On néglige toutes les interactions entre les molécules à l'exception des interactions qui ont lieu lors des chocs entre ces molécules.

Considérons n moles de gaz parfait,

- Son équation d'état est : **$PV = nRT$**
- Son énergie interne ne dépend que de la température (**1^{ère} loi de joule**) :

$$dU = nC_v dT$$

- Son enthalpie : ne dépend que de la température (**2^{ème} loi de joule**) :

$$H = U + PV = U + nRT$$

$$dH = nC_p dT$$

$$dH = nC_p dT = dU + nRdT = nC_v dT + nRdT$$

$$\text{d'ou } C_p - C_v = R \quad (\text{Relation de Mayer})$$

$$\text{On introduisant le rapport : } \gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1 : C_v = \frac{nR}{\gamma-1} \text{ et } C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$$

Tableau : valeurs de la constante γ

molécules	monoatomique	linéaire	Non linéaire
Exemples	Ar	H ₂ , HCN	CH ₄
$\frac{C_v}{R}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	3
$\frac{C_p}{R}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	4
γ	1,66	1,4	1,33

IV.8. Transformations réversibles du gaz parfait et diagramme de clapeyron

a) Transformation isochore $V = \text{cte} \Rightarrow dV = 0$

Etat initial (T_1, V_1, P_1) \rightarrow Etat final (T_2, V_2, P_2)

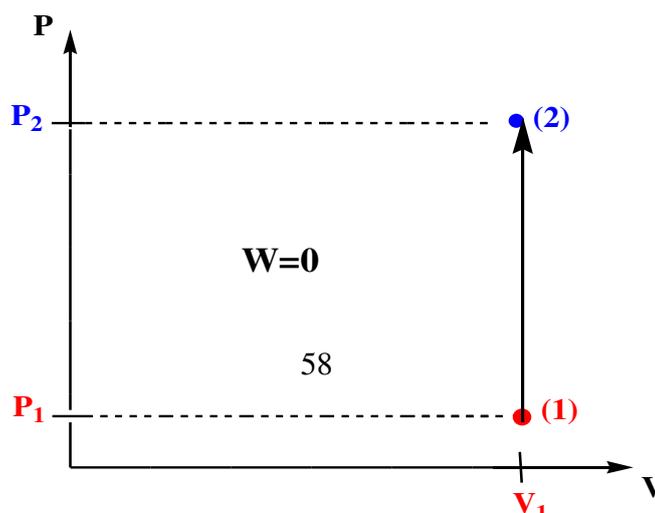
$$W_{\text{rév}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = 0$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$

$$Q_v = \Delta U = nC_v \Delta T = nC_v(T_2 - T_1)$$

La représentation **de Clapeyron** (p, V) c'est - à - dire **P en fonction de V** donne le diagramme suivant.



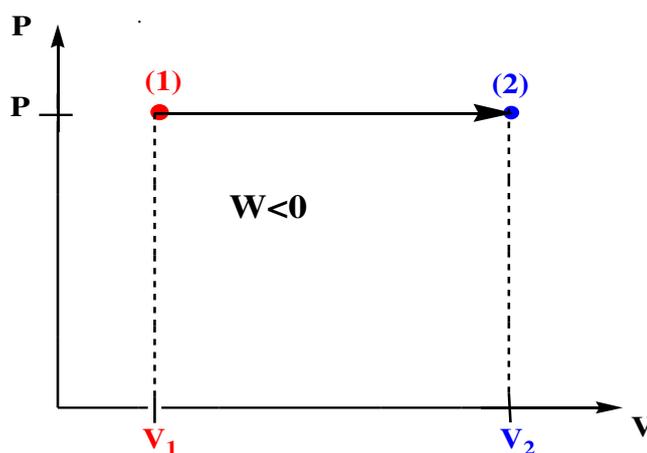
b) Transformation isobare : $P = \text{cste} \Rightarrow dP = 0$ Etat initial $(T_1, V_1, P_1) \rightarrow$ Etat final (T_2, V_2, P_2)

$$W_{\text{rév}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \cdot (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$$

$$Q_p = \Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$$

**c) Transformation isotherme ($T = \text{cste} \Rightarrow dT = 0$):**Etat initial $(T_1, V_1, P_1) \rightarrow$ Etat final (T_2, V_2, P_2)

$$W_{\text{rév}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

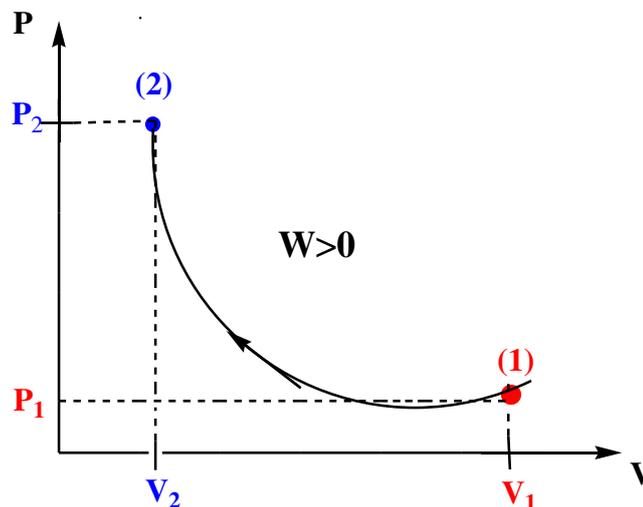
$$W_{\text{rév}} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0 \quad (dT = 0)$$

$$\delta U = \delta Q + \delta W = 0 \quad \text{d'ou} \quad Q = -W_{\text{rév}} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$PV = nRT = \text{constante} \Rightarrow P = \frac{\text{constante}}{V}$$

Donc le tracé de Clapeyron est une hyperbole



d) Transformation adiabatique ($\delta Q = 0$):

Etat initial $(T_1, V_1, P_1) \rightarrow$ Etat final (T_2, V_2, P_2)

$$Q = 0$$

$$dU = \delta W \quad \Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = nC_P(T_2 - T_1) = n\gamma C_V(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

$$W = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{C_V}{R}(P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$W = \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{\gamma - 1}$$

Loi de Laplace : elle n'est valable que pour une **transformation adiabatique, réversible**, appliquée à un **gaz parfait** avec $\gamma = \text{cste}$. Elle s'exprime indifféremment en fonction des couples de variable (P, V) , (T, V) ou (P, T)

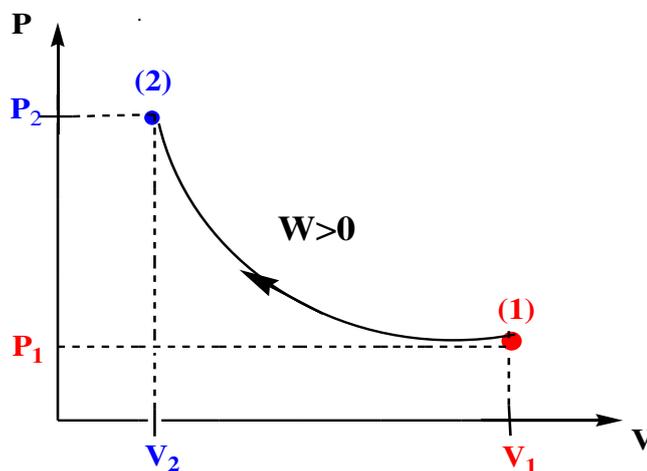
Couple (P, V) : $PV^\gamma = \text{cste}$

Couple (T, V) : $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$

Couple (P, T): $P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cste}$

On a donc $P = \frac{\text{constante}}{V^\gamma}$ et comme $\gamma > 1 \Rightarrow \left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{adiabatique}} > \left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{isotherme}}$

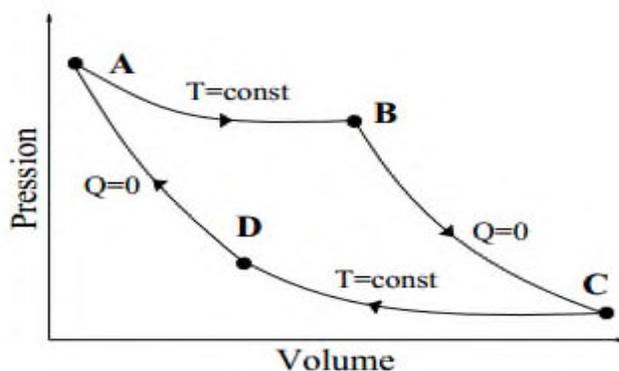
Donc le diagramme de Clapeyron pour une transformation adiabatique est le suivant :



IV.9. Cycle de CARNOT

En thermodynamique, le cycle de Carnot est le processus cyclique réversible de la machine de Carnot. Cette machine produit du travail (c'est un moteur) à partir de deux sources de chaleur de température différentes. Un gaz, considéré comme parfait, subit des transformations caractéristiques pour fournir du travail mécanique.

Le cycle est composé de quatre transformations : deux adiabatiques réversibles et deux isothermes réversibles.



- **Transformation A→B (détente isotherme) :** lorsque le gaz est soumis à une source de chaleur, il se détend et il passe de V_A à V_B .

- **Transformation B→C (détente adiabatique)**
- **Transformation C→D (compression isotherme)**
- **Transformation D→A (compression adiabatique).**

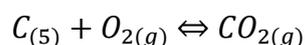
Chapitre V : la Thermochimie

La thermochimie est le domaine de la chimie qui étudie les échanges d'énergie qui accompagnent les réactions chimiques. Les énergies mises en jeu sont la chaleur et le travail des forces de pression (ou travail mécanique).

V.1. Description d'une réaction chimique

Les réactions chimiques sont de différentes natures. On peut citer quelques exemples :

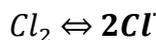
- Réaction de **synthèse** d'une espèce à partir de réactifs quelconques ou de corps purs simples :



- Réaction de **combustion** au cours de laquelle un hydrocarbure se décompose en eau et en dioxyde de carbone par oxydation :



- Réaction de **dissociation** d'une espèce chimique par rupture d'une ou plusieurs liaisons :



- Réaction **de mise en solution** d'une espèce chimique au cours de laquelle le solvant se réarrange autour du soluté afin de minimiser l'énergie totale du système.

V.2. Chaleurs de réaction

Soit la réaction chimique ci-dessous considérée comme un système chimique fermé ($m=cte$), qui évolue : d'un état initial constitué par les réactifs à un état final constitué par les produits de la réaction:



La chaleur de réaction à la température T représente **la quantité de chaleur totale** mise en jeu par la transformation intégrale de ν_1 moles de A et ν_2 moles de B (réactifs), prises à la température T en ν_3 moles de C et ν_4 moles de D (produits), à la même température.

V.2.1. Calcul de la chaleur d'une réaction chimique

Premier cas : transformation isochore (V=cte)

D'après le premier principe de la thermodynamique:

$$\Delta U = W + Q_v \text{ avec } W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = 0$$

$$\Delta U = Q_v$$

Deuxième cas : transformation isobare (p=cte)

$$\Delta U = U_F - U_I = W + Q_p$$

$$Q_p = (U_F + PV_F) - (U_I + PV_I)$$

$$Q_p = \Delta H$$

Remarque :

Au laboratoire, les réactions ont lieu le plus souvent à pression atmosphérique constante (assimilé à la pression standard P)

Si $\Delta H > 0$, alors la réaction est dite **endothermique**. Elle **absorbe** de la chaleur.

Si $\Delta H < 0$, alors la réaction est dite **exothermique**. Elle **donne** de la chaleur.

Si $\Delta H = 0$, alors la réaction est dite **athermique**. Elle **n'échange** pas de chaleur.

V.3. Loi de Kirchhoff

Les grandeurs standards de réaction sont tabulées à une température de 298K. Pour les réactions n'ayant pas lieu à cette température, il est nécessaire de pouvoir déterminer la valeur d'une grandeur standard de réaction à n'importe quelle température. A cet effet on utilise les deux lois de Kirchhoff données par ces deux équations :

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta U_R^\circ(T) = \Delta U_R^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_v dT$$

Avec : $\Delta C_p = \sum_i \nu_i \cdot C_p = \nu_i C_p(\text{produits}) - \nu_i C_p(\text{réactifs})$

$\Delta C_v = \sum_i \nu_i \cdot C_v = \nu_i C_v(\text{produits}) - \nu_i C_v(\text{réactifs})$,

ν : coefficient stœchiométrique

Exemple

On considère la réaction suivante :



Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 650 K.

Données: $C_p(\text{HCl}) = 29.12 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_p(\text{CCl}_4) = 83.51 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_p(\text{CH}_4) = 35.71 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_p(\text{Cl}_2) = 33.93 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

$$\Delta H_R^\circ(298\text{K}) = -401.08 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (à } T = 298\text{K)}$$

$$\text{On a : } \Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

Avec

$$\Delta C_p = \nu_i C_p(\text{produits}) - \nu_i C_p(\text{réactifs}) = 4 \cdot C_p(\text{HCl}) + C_p(\text{CCl}_4) - 4 \cdot C_p(\text{Cl}_2) - C_p(\text{CH}_4)$$

$$\Delta C_p = (4 * 29.12) + (83.51) - (4 * 33.93) - 35.71 = 28.56 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_R^\circ(650\text{K}) = \Delta H_R^\circ(298) + \Delta C_p(T - T_0) = -401.08 + 28.56 * (650 - 298)$$

$$\Delta H_R^\circ(650\text{K}) = -391026 \text{ J.mol}^{-1} = -391.026 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

V.4. Calcul des enthalpies de réactions : ΔH_R

L'état standard (°) d'un corps pur : c'est l'état physique **le plus stable** à **P=1 atm** et T= constante.

V.4.1. Loi de Hess

Elle permet de déterminer **l'enthalpie d'une réaction** à partir **des enthalpies standard de formation des composés** sans avoir besoin de la mesurer directement ; ce qui est utile quand cette mesure est matériellement impossible. L'enthalpie standard de réaction ΔH_R° est indépendante du chemin suivi au cours d'une transformation et ne **dépend** donc que de **l'état initial** et de **l'état final**.

$$\Delta H_R^\circ = \sum \nu_{i,\text{produits}} \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{produits}} - \sum \nu_{i,\text{réactifs}} \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{réactifs}}$$

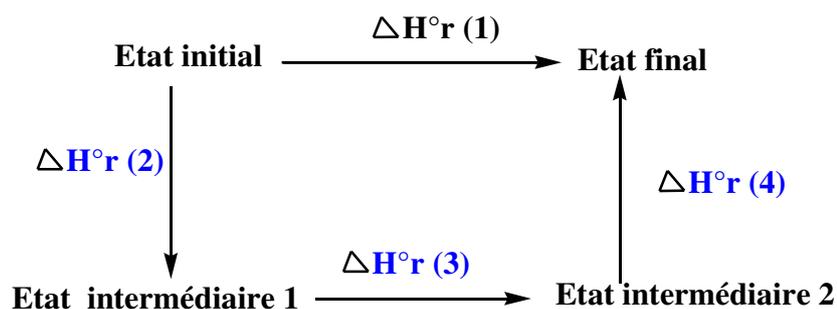
ν : Coefficients stœchiométriques

ΔH_f° : **Enthalpie de formation.**

Tous les constituants du système (produits et réactifs) sont **dans leur état standard**.

Application du premier principe de la thermodynamique pour les réactions

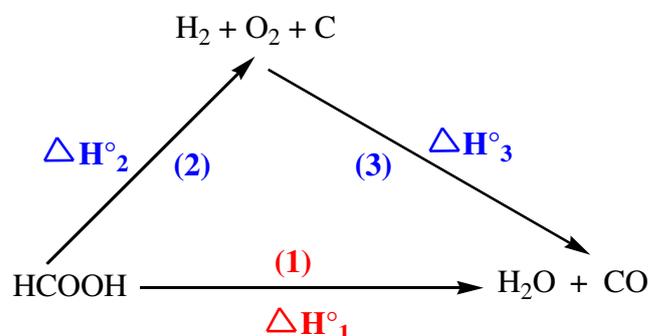
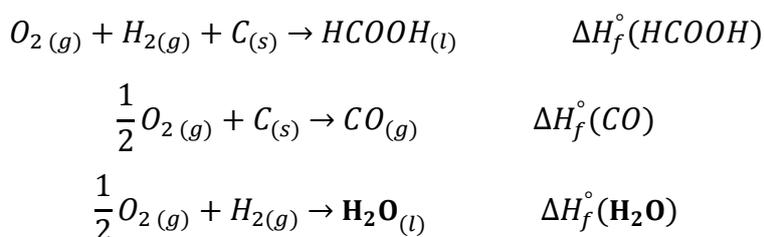
Dans certains cas, **l'enthalpie standard d'une réaction n'est pas calculable**. Pour la déterminer on va établir un **cycle thermodynamique** grâce auquel on pourra calculer l'enthalpie standard de la réaction en suivant une autre voie fictive ou non. Pour passer de l'état initial à l'état final, on peut envisager **un chemin passant par deux états intermédiaires**. Pour ce chemin les enthalpies standard de réaction sont connues. Le premier principe permet alors d'écrire : $\Delta H_R^\circ(1) = \Delta H_R^\circ(2) + \Delta H_R^\circ(3) + \Delta H_R^\circ(4)$



Exemple :

Déterminer l'enthalpie de la réaction suivante : $\text{HCOOH}(l) \rightarrow \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$

A partir des corps simples O_2 , H_2 et C , il est possible d'obtenir de l'acide formique HCCOH , de l'eau et du monoxyde de carbone CO , respectivement selon les réactions ci-dessous :



ΔH_2° : est l'enthalpie de décomposition de l'acide formique (ΔH_d°) qui est égale à l'inverse de l'enthalpie de formation. $\Delta H_2^\circ = \Delta H_d^\circ = -\Delta H_f^\circ(\text{HCOOH})$

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = -\Delta H_f^\circ(\text{HCOOH}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

On remarque que la variation d'enthalpie d'une réaction est égale à **la différence** entre les **enthalpies de formation des produits et celles des réactifs**.

$$\Delta H_R^\circ = \sum \nu_{\text{produits}} \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{produits}} - \sum \nu_{\text{réactifs}} \cdot (\Delta H_f^\circ)_{\text{réactifs}}$$

V.4.2. Enthalpie standard de formation : $\Delta H_f^\circ(T)$

La réaction standard de formation d'une espèce chimique, à une température T est dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle **une mole de cette espèce, dans son état standard, est formée à partir des corps simples** correspondants aux éléments qui le constituent.

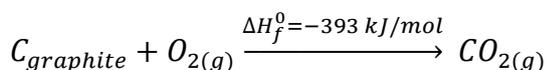
L'enthalpie standard de formation d'un composé X est la variation d'enthalpie de la réaction de formation standard, à P=1 atm, de ce composé à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence. Par convention, l'enthalpie standard de formations des corps simples (dans leur état normal à 298K et sous une pression P=1atm) est **égal à zéro**.

$$\Delta H_f^\circ(\text{N}_2) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_{\text{graphite}}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta H_f^\circ(\text{Fe}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

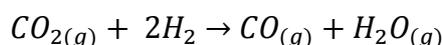
Exemple :

1) $P_{\text{O}_2} = P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}, T = 298^\circ\text{C}$



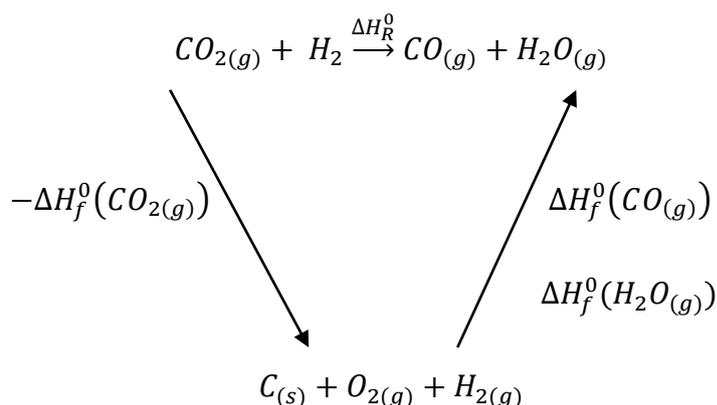
$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) < 0$: La réaction est **exothermique**, le composé est plus stable que les éléments initiaux.

2) Calculer l'enthalpie standard ΔH_f° de la réaction suivante à 298 K :



Données : enthalpie standard de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) à 298K :

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = -241.8, \quad \Delta H_f^\circ(\text{CO}_{(g)}) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = 393.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$



$$\Delta H_R^0 = -\Delta H_f^0(\text{CO}_{2(g)}) + \Delta H_f^0(\text{CO}_{(g)}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 393.2 - 241.8 - 110.5 \quad ,$$

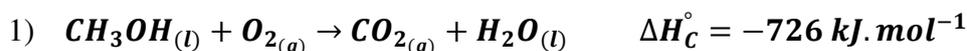
Application numérique : $\Delta H_r^0 = 40.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

V.4.3. Enthalpie de combustion ΔH_C^0

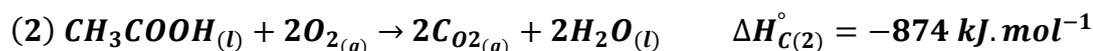
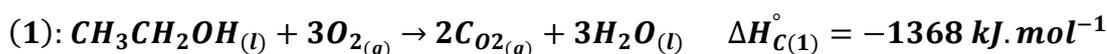
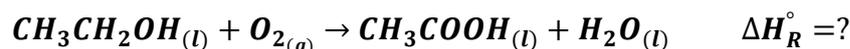
Une réaction de combustion est une réaction où une mole de réactif réagit avec $\text{O}_{2(g)}$ pour produire du $\text{CO}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

L'enthalpie **de combustion** est toujours **négative**.

Exemples :

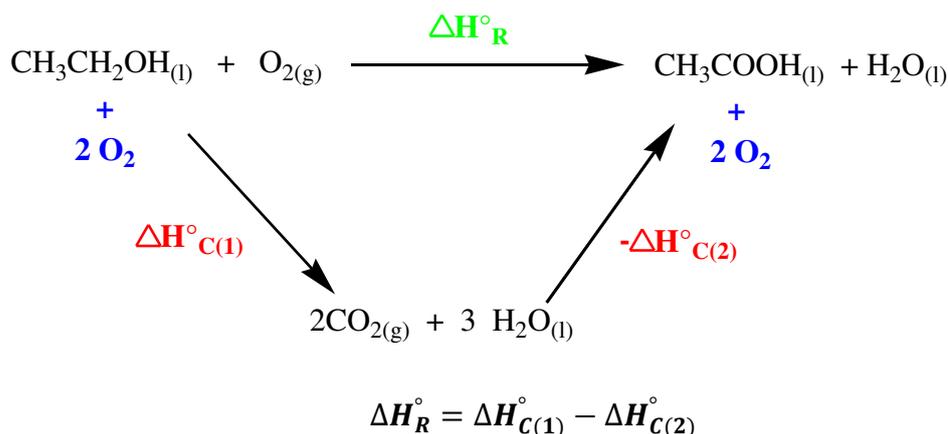


2) Calculer l'enthalpie de la réaction suivante :



$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{C(1)}^0 - \Delta H_{C(2)}^0 = -1368 - (-874) = -494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

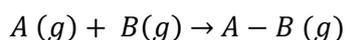
Ou bien on forme le cycle suivant :



V.5. Energie de liaison (E)

V.5.1. Cas d'une molécule diatomique

L'énergie de liaison est l'énergie mise en jeu au cours de la formation de cette liaison à partir de deux atomes pris à l'état gazeux à la température T et sous la pression de 1atm.



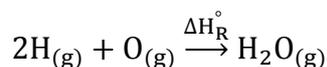
La **formation de la liaison** A-B_{gazeux} dégage de très grandes quantités de chaleur (donc < 0), alors que **l'énergie de dissociation** de liaison sera toujours **positive**.

L'énergie de liaison (E_{A-B}) est **une énergie interne**. Elle peut être assimilée à une enthalpie compte tenu de la faible différence entre les deux valeurs

$$\Delta H^\circ_R = E_{A-B}$$

Exemple :

$$E_{\text{O-H}} = 462.75 \text{kJ. mol}^{-1}$$



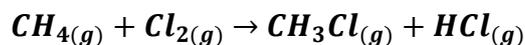
$$\Delta H^\circ_R = 2E_{\text{O-H}} = 2(-462.75) = -925.5 \text{kJ. mol}^{-1}$$

V.5.2. Cas d'une molécule polyatomique

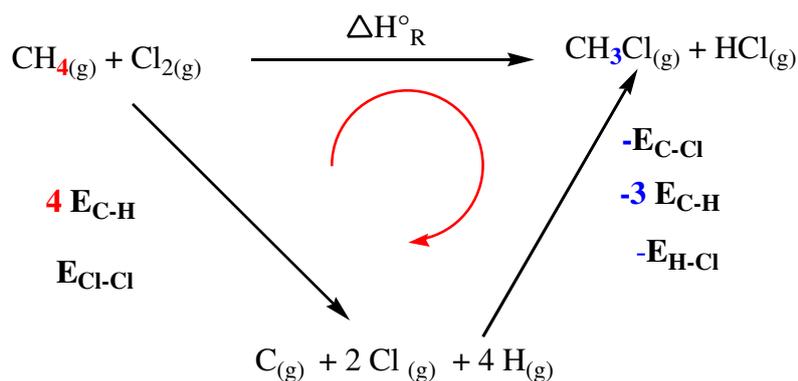
Dans le cas des molécules polyatomique, on admet en première approximation que l'énergie d'une liaison diatomique donnée garde la même valeur moyenne à l'intérieur d'une même molécule et d'une molécule à l'autre.

Exemple :

Calculer l'enthalpie standard ΔH_R° de la réaction suivante à 298 K :



Données : $T = 298\text{K}$; $E_{\text{C-Cl}} = 327.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{C-H}} = 425.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{Cl-Cl}} = 239.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{H-Cl}} = 428.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



Tous les corps sont à l'état gazeux. Donc pour calculer l'enthalpie de réaction on peut appliquer la loi de Hess en fonction des énergies de liaison.

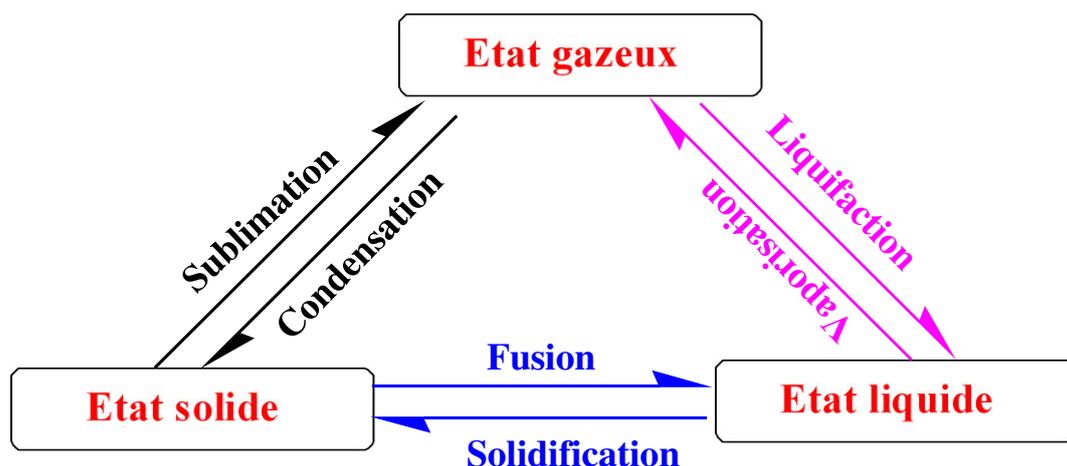
$$\Delta H_R^\circ = [(-E_{\text{C-Cl}} - 3 \cdot E_{\text{C-H}} - E_{\text{H-Cl}}) + (E_{\text{Cl-Cl}} + 4E_{\text{C-H}})]$$

$$\Delta H_R^\circ = [(-E_{\text{C-Cl}}) - E_{\text{H-Cl}} + E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{C-H}}]$$

$$\Delta H_R^\circ = 425.1 + 239.7 - 327.2 - 428.0 = -90.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

V.6. Enthalpie standard de changement d'état

Au cours d'une réaction chimique, un corps pur peut changer d'état physique lorsque la température ou la pression varient. Les différentes transformations possibles sont représentées sur la figure ci-dessous :



En thermochimie, on en définit trois différentes enthalpies selon la nature de la transformation :

Type de changement d'état	Enthalpies standard de changement d'état
Solide → Liquide	$\Delta H_{Fus}^{\circ} = L_F$ ΔH_{Fus}° : Enthalpie molaire standard de fusion L_F : Chaleur latente molaire de fusion
Liquide → Gaz	$\Delta H_{Vap}^{\circ} = L_V$ ΔH_{Vap}° : Enthalpie molaire standard de vaporisation L_V : Chaleur latente molaire de vaporisation
Solide → Gaz	$\Delta H_{Sub}^{\circ} = L_S$ ΔH_{Vap}° : Enthalpie molaire standard de sublimation L_S : Chaleur latente molaire de sublimation

Les **enthalpies standard de changement d'état** ne dépendent que de la **température**. Ces trois enthalpies standard de changement d'état sont liées par la relation suivante :

$$\Delta H_{Sub}^{\circ} = \Delta H_{Vap}^{\circ} + \Delta H_{Fus}^{\circ}$$

V.7. Deuxième principe de la thermodynamique- Entropie

Le premier principe, qui est **un principe de conservation**, permet de **déterminer l'énergie échangée par une réaction lorsque celle-ci a lieu à pression** ou volume constant mais ne permet pas de prévoir **le sens d'évolution** des systèmes et n'explique pas si la réaction étudiée est spontanée ou non. D'où l'introduction du second principe de la thermodynamique (principe d'évolution) qui se base sur une nouvelle grandeur d'état extensive appelée entropie, notée **S**, définie comme suit :

- **Pour une transformation réversible**, qui fait passer le système de l'état initial **A** à l'état final **B** :

$$\Delta S_{\text{rév}} = S_A - S_B = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$$

$\delta Q_{\text{rév}}$: la quantité de chaleur échangée au cours de la transformation réversible à la température T .

T : la température du milieu extérieur, dans le cas d'une transformation réversible T est aussi la température du système.

Pour une température constante : $\Delta S_{\text{rév}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow Q_{\text{rév}} = T \cdot \Delta S_{\text{rév}}$

- **Pour une transformation irréversible** : la variation d'entropie met en jeu, en plus du terme précédent, une entropie créée ($S_{\text{Créée}} > 0$)

$$\Delta S_{\text{irév}} = S_{\text{créée}} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$$

S est une fonction d'état, exprimée en J.K^{-1} , S est une grandeur extensive,

$$S = \sum S_i$$

L'entropie **mesure le désordre** du système :

- Si le **désordre augmente** S augmente et $\Delta S > 0$.
- Si le **désordre diminue** S diminue et $\Delta S < 0$.

V.8. Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique

V.8.1. Entropie absolue d'un corps pur

L'entropie d'un corps pur, parfaitement cristallin à la température $T = 0\text{K}$ (zéro absolue) est nulle.

$$S_{\text{cr}}(0\text{K}) = 0$$

Grace aux capacités calorifiques, il devient alors possible de déterminer des entropies absolues pour n'importe quel corps pur, à toute température (loi de Kirchhoff appliquées à l'entropie).

$$\Delta S = S_{Final} - S_{Initial} = \int_{0(K)}^{T(K)} \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

$$S_{Initial} = S_{0(K)} = 0 \text{ donc } S_{Final} = S_{T(K)} = \int_0^T \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

Exemple : considérant un corps gazeux à la température 298K en partant de son état cristallisé :

$$S_{298} - S_0 = S_{298} = \int_0^{T_F} C_p \cdot \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_F}{T_F} + \int_{T_F}^{T_{éb}} C_p \cdot \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{éb}}{T_{éb}} + \int_{T_{éb}}^{298} C_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$\int_0^{T_F} C_p \cdot \frac{dT}{T}$: échauffement du solide de 0K à sa température de **fusion** T_F ;

$\frac{\Delta H_F}{T_F}$: enthalpie de **fusion** ;

$\int_{T_F}^{T_{éb}} C_p \cdot \frac{dT}{T}$: échauffement du liquide jusqu'à sa température **d'ébullition**;

$\frac{\Delta H_{éb}}{T_{éb}}$: enthalpie de **vaporisation**;

$\int_{T_{éb}}^{298} C_p \cdot \frac{dT}{T}$: échauffement du liquide jusqu'à 298 K.

V.8.2. Application aux réactions chimiques

Soit la réaction suivante :



La connaissance des variations d'entropie, ΔS , entre les états initial (I) et final, ou entropie de la réaction, permet de savoir si la réaction est spontanée à une température donnée ou non ; les entropies absolues des produits et des réactifs sont connues.

$$\Delta S_R^\circ = \sum (\nu_i S^\circ_{i(\text{produits})} - \nu_i S^\circ_{i(\text{réactifs})})$$

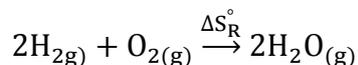
$\Delta S > 0$: la réaction est spontanée à la température T .

$\Delta S < 0$: elle ne l'est pas.

$\Delta S = 0$: le processus est réversible et peut aboutir à un équilibre.

Exemple :

Calculer l'entropie standard ΔS_R° de la réaction suivante à 298 K



Données :

$$S^\circ(\text{H}_{2(g)}) = 130.6 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 205 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 188.7 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_R^\circ = 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - S^\circ(\text{O}_{2(g)}) - 2 S^\circ(\text{H}_{2(g)})$$

$$\Delta S_R^\circ = (2 * 188.7) - 205 - (2 * 130.6) = -88.8 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta S_R^\circ < 0$ donc la réaction n'est pas spontanée à T = 298K

V.9. Enthalpie libre et énergie libre

L'inconvénient de l'entropie, en tant que facteur prédictif de la spontanéité ou non d'un processus (réaction chimique), est que ses variations, ΔS , concernent le système associé à tout milieu extérieur avec lequel des échanges calorifiques sont susceptibles de se produire.

Pour prévoir l'évolution d'un système non isolé, il faut utiliser une nouvelle fonction d'état extensive : l'enthalpie libre G dans le cas d'une transformation à P et T constants (le plus souvent) ou l'énergie libre F dans le cas d'une transformation à T et V constants :

$$G = H - TS \quad \text{et} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$F = U - TS \quad \text{et} \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

G et F sont des fonctions d'états, leur variation ΔG et ΔF pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

Généralement on utilise plus l'enthalpie libre G car les réactions chimiques se font le plus souvent à P=ste,

V.9.1. Enthalpie libre molaire standard de réaction

Les enthalpies libres molaires standard de réaction sont définies comme suit :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

On peut appliquer également la loi de Hess pour l'enthalpie libre :

$$\Delta G_R^\circ = \sum (v_i G_i^\circ(\text{produits}) - v_i G_i^\circ(\text{réactifs}))$$

Donc le **critère d'évolution** d'une réaction est $\Delta G_R^\circ < 0$. Lorsque la réaction **n'évolue plus** alors $\Delta G_R^\circ = 0$.

Références Bibliographiques

Nadia Boulekras. Atomistique. Recueil d'exercices corrigés. Office des Publications Universitaires. 2013, Algérie.

Jerome Golebiowski, Philippe Aplin-court. Chimie générale : cours et QCM corrigés et commentés, Ellipses Edition Marketing S. A., 2014, Paris France.

Ph. Courrière, G. Baziard, J. L. Stigliani. Chimie physique, Masson, 2002, Paris France.

Nicole Dherbomez, Travaux dirigés de Chimie Générale, editoo.com, 2004, Paris France.

Paul depovère. Aide mémoire chimie organique (nomenclature et réactivité). Edition Dunod, 2006, Paris France

Abdellah Ammi Said, Ammi-Chimie, Edition 2015, Algérie.

Paul Arnaud, Françoise Rouquéol, Gilberte Chambaud, Roland Lissillour. Chimie physique, 2001, Paris France

Alain Sevin, Françoise Brochard, Christine Dezamaud –Dandine, Sophie Griveau, Richard Portier, Francois Volatron. Chimie Générale, tous le cours en fiches, Dunod, 2012, Paris France.

Michel Soustellen, Cinétique Chimique, éléments fondamentaux, Hermès Science, 2011, Paris France.

Jean-Maxime Nigretto, les équilibres en solution, Ellipses Edition Marketing S. A., 2011, Paris France.

Marie Gruia, Michèle Polisset, Chimie Générale, Cinétique Chimique, Ellipses Edition Marketing S. A., 2001, Paris France.

Marie Gruia, Michèle Polisset, Chimie Générale, Oxydo-réduction, Ellipses Edition Marketing S. A., 2001, Paris France.

<http://www.lps.ens.fr/~ebrunet/Thermo.pdf>