

100%

CONCOURS PCEM 1

ÉLISE MARCHE

FICHES DE RÉVISION EN CHIMIE GÉNÉRALE ET ORGANIQUE

Rappels de cours, QCM et QROC corrigés

**70 FICHES DE
COURS**

+

**250 QCM ET
QROC**

EdiScience

FICHES DE RÉVISION EN CHIMIE GÉNÉRALE

Rappels de cours, QCM et QROC corrigés

100 % concours

Élise Marche

Professeur agrégée de chimie à l'ENCPB



<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	 <p>DANGER LE PHOTOCOPIAGE TUE LE LIVRE</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

© Dunod, Paris, 2008
ISBN 978-2-10-053785-3

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

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

Table des matières

Chimie générale

Atomistique et liaisons chimiques

L'atome	2
Modèle de Bohr de l'atome	4
Notion d'orbitale atomique	6
Structure électronique des atomes	8
Formule de Lewis des molécules et ions moléculaires	10
Géométrie des molécules : théorie VSEPR	12

Thermodynamique chimique

Le premier principe de la thermodynamique	14
Enthalpie de réaction	16
Loi de Hess	18
Enthalpie de dissociation des liaisons covalentes	20
Fonction entropie	22
Enthalpie libre de réaction	24
Les réactions à l'équilibre	26
Lois de déplacement des équilibres chimiques	28

Chimie des solutions

Acides et bases	30
Classement des couples acides faibles/bases faibles	32
Calculs de pH : acides forts et bases fortes	34
Calcul de pH : acides faibles et bases faibles	36
Polyacides et polybases, ampholytes, solutions tampon	38
Réactions acides bases	40
Dosages acido-basiques	42
Équilibres de complexation	44

Chimie
des solutions

Solubilité et produit de solubilité	46
Réactions de précipitation	48
Oxydants et réducteurs	50
Réactions d'oxydo-réduction	52
Classement des couples redox et prévision des réactions	54
Les piles	56
Potentiel d'électrode – loi de Nernst	58
Dosages rédox-potentiométrie	60
Dosages rédox-colorimétrie	62

Cinétique
chimique

Vitesses de formation et de disparition	64
Vitesse volumique de réaction – notion d'ordre de réaction	66
Réactions d'ordre 1	68
Réactions d'ordre 2	70
Autres facteurs cinétiques	72
Mécanismes réactionnels	74

Chimie organique

Structure des molécules
organiques

Les grandes familles de molécules organiques	78
Nomenclature systématique	80
Représentation spatiale des molécules organiques	82
Isomérisation	84
Classement des substituants : règles C.I.P.	86
Configuration Z/E des alcènes et configuration absolue R/S des carbones asymétriques	88
Autres systèmes de nomenclature des configurations	90
Chiralité – activité optique	92
Stéréoisomérisation de configuration	94
Le phénomène de mésomérisation	96

Réactivité
des molécules
organiques

Additions électrophiles sur les alcènes (1)	98
Additions électrophiles sur les alcènes (2)	100
Autres réactions des alcènes	102
Les alcynes	104
Composés aromatiques	106
Substitutions électrophiles aromatiques	108
Substitutions électrophiles aromatiques sur benzènes substitués	110

Réactivité des dérivés monohalogénés	112
Dérivés monohalogénés : mécanismes SN_1 et SN_2	114
Dérivés monohalogénés : mécanismes E_1 et E_2	116
Réactivité des alcools	118
Les amines – propriétés acido-basiques	120
Nucléophilie des amines	122
Présentation des dérivés carbonyles	124
Additions nucléophiles sur le carbonyle en milieu basique	126
Additions nucléophiles sur le carbonyle en milieu acide	128
Aldolisation, cétolisation et crotonisation	130
Autres réactions des dérivés carbonyles	132
Réactivité des dérivés d'acides carboxyliques	134
Équilibre d'estérification et d'hydrolyse	136
Synthèse des autres dérivés d'acides	138
Autres réactions des acides carboxyliques et dérivés	140
Index	143

Partie 1

Chimie générale

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant le noyau atomique, lesquelles sont correctes ?

- a. Le noyau est constitué de nucléons, particules chargés positivement.
- b. Par définition, le numéro atomique est le nombre d'électrons de l'atome.
- c. Le noyau est constitué de protons et d'électrons.
- d. Le nombre de masse est le nombre total de nucléons dans le noyau.
- e. Un noyau de numéro atomique Z et de nombre de masse A possède $A - Z$ neutrons.
- f. Le numéro atomique Z est caractéristique de l'élément chimique.

2 Parmi ces affirmations concernant la structure de l'atome, lesquelles sont correctes ?

- a. L'atome est constitué d'un noyau neutre et d'électrons chargés négativement.
- b. La masse de l'atome est essentiellement concentrée dans le noyau.
- c. Dans un atome, il y a autant d'électrons que de protons dans le noyau.
- d. Un ion monoatomique s'obtient à partir de l'atome par perte ou gain d'un ou plusieurs électrons.
- e. Les réactions chimiques affectent les noyaux des atomes.

3 Parmi les propositions ci-dessous, laquelle caractérise l'atome $^{59}_{28}\text{Ni}$?

- a. 28 protons, 28 neutrons, 31 électrons.
- b. 28 protons, 31 neutrons, 28 électrons.
- c. 59 protons, 28 neutrons, 59 électrons.
- d. 28 protons, 31 neutrons, 31 électrons.
- e. 59 protons, 28 neutrons, 31 électrons.

4 Parmi ces affirmations concernant les isotopes $^{35}_{17}\text{Cl}$ et $^{37}_{17}\text{Cl}$ du chlore, lesquelles sont correctes ?

- a. L'isotope $^{35}_{17}\text{Cl}$ possède 17 protons.
- b. L'isotope $^{35}_{17}\text{Cl}$ possède 35 neutrons.
- c. Les deux isotopes ont le même nombre de protons.
- d. Les deux isotopes ont le même nombre de neutrons.
- e. Les deux isotopes n'ont pas les mêmes propriétés chimiques.

5 Dans la nature, l'abondance isotopique du chlore 35 est 75 % et celle du chlore 37 est 25 %. Calculer la masse molaire moléculaire de l'élément chlore.

Réponses : 1. d.e.f. 2. b.c.d. 3. b. 4. a.c. 5. 35,5 g · mol⁻¹.

Explications

L'**atome** est formé d'un noyau central chargé positivement et d'électrons chargés négativement en mouvement autour du noyau.

La structure de l'atome est lacunaire, le noyau, dont le diamètre est de l'ordre de 10⁻¹⁵ m, concentre l'essentiel de la masse; les électrons, ponctuels, et dont la masse est pratiquement négligeable, gravitent dans un volume de rayon de l'ordre de grandeur d'un angström (10⁻¹⁰ m).

Le noyau est constitué de **nucléons** :

- les **protons** chargés positivement ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ coulombs),
- les **neutrons**, neutres.

Le **numéro atomique** ou nombre de charges Z est le nombre de protons dans le noyau. Le noyau porte une charge positive $+Z e$. Le numéro atomique est caractéristique de l'élément chimique : $Z = 6$ correspond au carbone, $Z = 17$ au chlore, $Z = 92$ à l'uranium... On connaît plus de 117 éléments chimiques dont 94 naturels.

Le **nombre de masse** A est le nombre total de nucléons dans le noyau.

Le noyau comporte donc $A - Z$ neutrons.

Deux **isotopes** (étymologiquement « même place » dans la classification) sont deux atomes de même numéro atomique mais de nombre de masse différent. Ils appartiennent au même élément chimique et ont les mêmes propriétés chimiques.

Par exemple : ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ et ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ sont deux isotopes de l'élément chlore.

La masse molaire atomique moyenne d'un élément s'obtient en faisant la moyenne des masses atomiques des différents isotopes affectée de leur abondance isotopique.

Dans la nature, le chlore 35 est présent à 75 % et le chlore 37 à 25 %, la masse molaire moyenne du chlore est $0,75 \times 35 + 0,25 \times 37 = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les **électrons** gravitent autour du noyau. Chaque électron porte une charge $-e$.

Un atome est neutre, il comporte donc autant de charges positives que de charges négatives, soit autant d'électrons que de protons.

Il ne faut pas dire que Z est le nombre d'électrons, ce n'est pas la définition et ce n'est vrai que pour l'atome.

Les **ions monoatomiques** sont formés à partir de l'atome par perte ou gain d'un ou plusieurs électrons. L'atome de chlore contient 17 protons, il est neutre, il contient donc 17 électrons.

L'ion chlorure Cl^- est obtenu à partir de l'atome de chlore par gain d'un électron. Il possède 18 électrons alors que son noyau contient toujours 17 protons, il porte une charge négative.

En chimie, les réactions n'affectent que les électrons des atomes, ions ou molécules intervenant, le nombre des nucléons n'est pas modifié, il y a donc conservation des éléments chimiques. La modification du noyau atomique relève de la physique nucléaire.

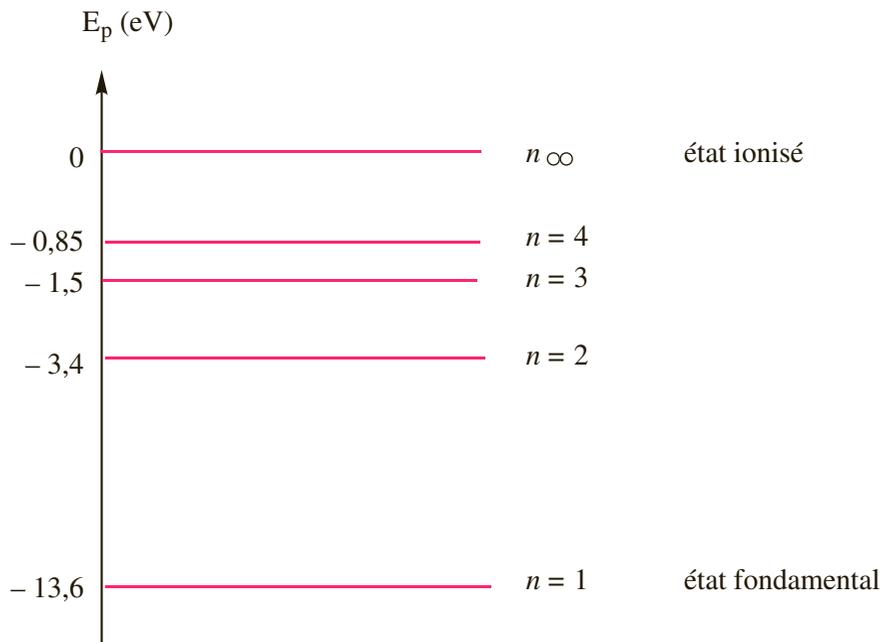
Modèle de Bohr de l'atome

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant l'atome d'hydrogène, lesquelles sont correctes ?

- a. L'atome d'hydrogène contient deux électrons.
- b. Le spectre d'émission de l'hydrogène est un spectre de raie ne comportant que quelques radiations de longueur d'onde particulière.
- c. L'énergie des niveaux de l'atome d'hydrogène est donnée par $E_n = \frac{-13,6}{n^2}$.
- d. L'atome d'hydrogène possède une infinité de niveaux d'énergie discrets.

2 On donne les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.



Parmi les longueurs d'onde suivantes, lesquelles peuvent être émises par l'atome d'hydrogène ? On donne la constante de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ et la vitesse de la lumière $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

- a. $\lambda = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.
- b. $\lambda = 2,44 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.
- c. $\lambda = 4,78 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.
- d. $\lambda = 6,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

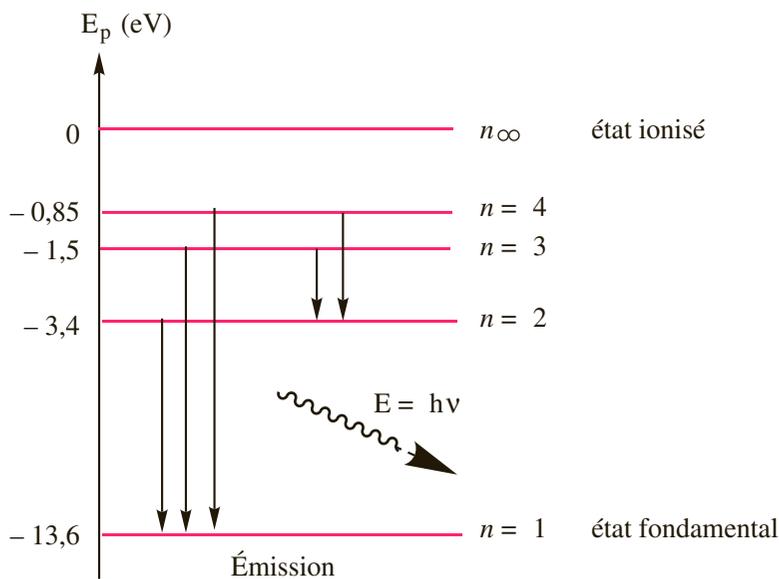
Réponses : 1. b.c.d. 2. a.d.

Explications

La description de l'atome ne relève pas de la mécanique classique mais de la mécanique quantique, théorie mise en place à partir du début du xx^e siècle afin d'expliquer certaines expériences et en particulier les spectres d'absorption et d'émission des atomes. On constate en particulier que le spectre d'émission d'un atome est un spectre ne présentant que quelques raies, les atomes ne sont donc susceptibles d'émettre que certaines radiations de longueur d'onde particulière. Il en résulte que l'énergie de l'atome ne peut pas prendre n'importe quelle valeur : l'énergie est quantifiée.

Dans le modèle de Bohr, l'électron décrit une orbite circulaire centrée sur le noyau immobile. Ces orbites possèdent des niveaux d'énergie discrets. Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie de ces orbites est donnée par la relation : $E_n = -13,6/n^2 \text{ eV}$ où n est un entier strictement positif.

Ce modèle permet d'expliquer le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.



Dans une lampe à décharge, les atomes sont excités, c'est-à-dire que l'électron occupe une orbite d'énergie élevée. L'électron peut passer spontanément à une orbite d'énergie inférieure, l'atome émet alors une radiation dont l'énergie est exactement égale à la différence d'énergie entre les deux orbites. On voit sur le schéma que seules quelques transitions sont possibles, ce qui explique que le spectre d'émission ne comporte que quelques raies.

Pour calculer les longueurs d'onde émises on utilise la relation $\Delta E = hc/\lambda$ ou ΔE est la différence d'énergie entre les deux orbites, généralement exprimées en eV avec $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde de la radiation.

Lorsque l'électron passe du niveau $n=2$ au niveau $n=1$, on a $\Delta E = 10,2 \text{ eV} = 1,63 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.

Or $\Delta E = hc/\lambda$ soit $\lambda = hc/\Delta E = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 1,63 \cdot 10^{-18} = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

Lorsque l'électron passe du niveau $n=3$ au niveau $n=2$, on a $\Delta E = 1,9 \text{ eV} = 3,04 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Or $\Delta E = hc/\lambda$ soit $\lambda = hc/\Delta E = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 3,04 \cdot 10^{-19} = 6,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

Notion d'orbitale atomique

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant la répartition des électrons dans les orbitales atomiques, lesquelles sont correctes ?

- a. Le nombre quantique principal, n définit une couche électronique.
- b. Le nombre quantique l s'appelle nombre quantique magnétique.
- c. Le nombre quantique l définit la forme de l'orbitale.
- d. Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'orbitale ne dépend que du nombre quantique n .
- e. Pour un atome polyélectronique, l'énergie de l'orbitale ne dépend que du nombre quantique n .

2 Combien faut-il de nombres quantiques pour caractériser complètement un électron ?

- a. 0.
- b. 1.
- c. 2.
- d. 3.
- e. 4.

3 Les orbitales de type nd sont caractérisées par un nombre quantique secondaire égal à :

- a. $l = 0$.
- b. $l = 1$.
- c. $l = 2$.
- d. $l = 3$.
- e. $l = n$.

4 Combien y a-t-il d'orbitale de type np ?

- a. $l = 1$.
- b. $l = 2$.
- c. $l = 3$.
- d. $l = 4$.
- e. $l = 5$.

Réponses : 1. a.c.d. 2. e. 3. c. 4. c.

Explications

Le nombre n définit une couche électronique mais ne suffit pas à lui seul à définir l'état quantique d'un électron dans un atome, il faut pour cela 4 paramètres appelés **nombre quantiques** :

- n est le nombre quantique principal. C'est un entier strictement positif.
- ℓ est le nombre quantique secondaire (ou azimutal). C'est un entier positif ou nul, strictement inférieur à n .
- m_ℓ est le nombre quantique magnétique. C'est un entier compris entre $-\ell$ et $+\ell$.
- m_s est le nombre de spin. Il vaut $1/2$ ou $-1/2$.

Le nombre n définit une couche : les couches $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ correspondent aux couches K , L , M vues au lycée. Chaque couche comporte une ou plusieurs sous-couches appelées orbitales atomiques (O.A.) définie par le triplet (n, ℓ, m_ℓ) .

On considère en fait que les électrons occupent préférentiellement certaines régions de l'espace autour du noyau. Une orbitale est un volume l'espace où la probabilité de trouver un électron est de 95 %.

Le nombre ℓ définit la forme de l'orbitale, à chaque valeur de ℓ , correspond un type d'orbitale (s, p, d, f, \dots).

Le nombre de valeur possible pour m_ℓ donne le nombre d'orbitales de chaque type.

Pour $n = 1$

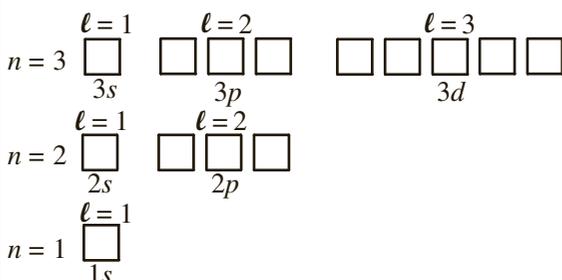
- $\ell = 0$ ce qui correspond à une orbitale de type s .
- $m_\ell = 0$. Une valeur pour m_ℓ , donc une seule orbitale s , on la note **1s**.

Pour $n = 2$

- $\ell = 0$, $m_\ell = 0$, une orbitale s noté **2s**.
- $\ell = 1$ ce qui correspond à une orbitale de type p .
- $m_\ell = -1, 0, 1$. 3 valeurs pour m_ℓ , donc 3 orbitales p , notés **2p** ($2p_x, 2p_y, 2p_z$).

Pour $n = 3$

- $\ell = 0$, $m_\ell = 0$, une orbitale s noté **3s**.
- $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. 3 orbitales p , notés **3p** ($3p_x, 3p_y, 3p_z$).
- $\ell = 2$, ce qui correspond à une orbitale de type d .
- $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$ soit 5 valeurs pour m_ℓ , donc 5 orbitales d , notées **3d**.



Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie ne dépend que de n , les orbitales $2s$ et $2p$ ont la même énergie, on dit qu'elles sont dégénérées.

Pour les atomes polyélectroniques, l'énergie de l'orbitale dépend de n et ℓ .

Structure électronique des atomes

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant la répartition des électrons dans les orbitales atomiques, lesquelles sont correctes ?

- a. Dans l'état fondamental, les électrons occupent les orbitales de plus basse énergie.
- b. D'après la règle de Klechkovski, dans l'état fondamental, le remplissage des orbitales se fait par valeur croissante de n puis par valeur croissante de $(n + \ell)$ pour deux valeurs identiques de n .
- c. D'après la règle de Pauli, on ne peut mettre qu'un électron par orbitale.
- d. D'après la règle de Hund, pour des orbitales de même énergie, la configuration la plus stable est obtenue en occupant un maximum d'orbitales avec des électrons de spins identiques.

2 Parmi les configurations électroniques suivantes de l'atome d'oxygène ($Z = 8$), indiquer celle(s) qui représente(nt) l'état fondamental.

- a.

↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
----	----	---	---	---	---
- b.

↑↓	↑↓	↑↓	↑		↑
----	----	----	---	--	---
- c.

↑↓	↑↓	↑↓		↑	↑
----	----	----	--	---	---
- d.

↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
----	----	----	---	---	--
- e.

↑↓	↑↓	↑↑	↑	↑	
----	----	----	---	---	--
- $1s \quad 2s \quad 2p_x \quad 2p_y \quad 2p_z \quad 3s$

3 Parmi les formules électroniques suivantes, laquelle est celle du cobalt ($Z = 27$) dans son état fondamental ?

- a. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9$.
- b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$.
- c. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^8$.
- d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^0 3d^{10}$.
- e. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$.

4 Parmi ces structures, lesquelles ne correspondant pas à un état fondamental ?

- a. $1s^1 2s^1$.
- b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.
- c. $1s^1$.
- d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^3$.
- e. $1s^2 2s^1 2p^3 3s^1$.

5 Donner la structure de Fe^{2+} dans son état fondamental ($Z_{Fe} = 26$) ?

- a. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.
- b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$.
- c. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$.
- d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$.

Réponses : 1. a.d. 2. d. 3. b. 4. a.d.e. 5. d.

Explications

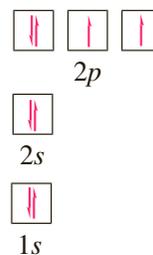
On appelle structure ou configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques. Cette répartition se fait en respectant les règles suivantes :

- **Règle de Pauli.** Deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Dans une orbitale, définie par le triplet (n, ℓ, m_ℓ) , les électrons diffèrent forcément par leur nombre de spin. Comme il n'y a que deux valeurs possibles pour m_s ($1/2$ et $-1/2$), il y a au maximum deux électrons par orbitale.
- **Règle de Klechkovski.** Elle permet d'établir l'ordre de remplissage des différentes orbitales. Dans l'état fondamental, les orbitales se remplissent par valeur croissante de l'énergie, c'est-à-dire par valeur croissante de $(n + \ell)$ et par valeur croissante de n pour deux valeurs identiques de $(n + \ell)$.

	ℓ	0	1	2	3	4
n	$n + \ell$					
1		1 1s				
2		2 2s	3 2p			
3		3 3s	4 3p	5 3d		
4		4 4s	5 4p	6 4d	7 4f	
5		5 5s	6 5p	7 5d	8 5f	

Par énergie croissante, on a donc : $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 5s\ 4d\ 5p\ \dots$

- **Règle de Hund.** L'état le plus stable est obtenu lorsqu'un maximum d'orbitales de même énergie est occupé par des électrons de spin identique.



Pour l'atome d'oxygène, $Z = 8$, il y a 8 électrons à répartir. La structure électronique est $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$. Dans l'état fondamental, les 4 électrons des orbitales $2p$ se répartissent sur les 3 orbitales p , les deux électrons seuls dans leur orbitale ayant un spin identique.

On observe pour certains atomes, des exceptions à la règle de Klechkovski. Une sous-couche à moitié remplie ou complètement remplie confère à l'espèce une grande stabilité. Le remplissage de la couche $3d$ avec 5 ou 10 électrons sera particulièrement favorable.

La structure électronique du chrome ($Z = 24$) est $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$ dans son état fondamental et non $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^4$, celle du cuivre ($Z = 29$) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10}$ et non $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^9$.

- Un ion monoatomique s'obtient à partir de l'atome par gain ou perte d'électron.
- Pour obtenir la structure électronique d'un cation dans son état fondamental, on retire d'abord les électrons appartenant aux orbitales de plus grande valeur de n .

La structure électronique du cobalt Co ($Z = 27$) est $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$.

La structure électronique de l'ion Co^{2+} est $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^0\ 3d^7$ et non $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$.

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant la formule de Lewis d'un composé moléculaire, lesquelles sont correctes ?

- a. La formule de Lewis fait apparaître tous les éléments qui composent l'espèce.
- b. La formule de Lewis fait apparaître tous les électrons des atomes qui composent l'espèce.
- c. Un électron célibataire est représenté par un point.
- d. Un doublet d'électrons localisé sur un atome est appelé doublet liant.

2 Parmi les éléments suivants, lesquels peuvent présenter un phénomène d'hypervalence ?

- a. H.
- b. C.
- c. O.
- d. P.
- e. S.
- f. Cl.

3 Parmi ces affirmations concernant la formule de Lewis du borane BH_3 , lesquelles sont correctes ?

On donne $Z(\text{H}) = 1$, $Z(\text{B}) = 5$.

- a. Au total, il y a 4 doublets.
- b. L'hydrogène respecte la règle du duet.
- c. Le bore respecte la règle de l'octet.
- d. Le bore possède un doublet non liant.
- e. Le bore possède une lacune électronique.

4 Donner les formules de Lewis des composés suivants : CO_2 , NH_4^+ , NO , F_2O , SO_3 .

On donne $Z(\text{H}) = 1$, $Z(\text{C}) = 6$, $Z(\text{N}) = 7$, $Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{F}) = 9$, $Z(\text{S}) = 16$.

Réponses : 1. a.c. 2. d.e.f. 3. b.e. 4. Voir cours.

Explications

La **formule de Lewis** est une représentation de la structure électronique externe d'une molécule. On fait figurer le symbole des éléments composant l'espèce ainsi que tous ses électrons de valence. Un électron seul (célibataire) est représenté par un point, un doublet d'électrons par un trait. Les doublets peuvent être localisés sur un atome (doublet libre ou non liant) ou entre deux atomes (doublet liant). Les étapes importantes dans la détermination d'une structure sont les suivantes :

- Détermination de la structure électronique de chaque atome. Ceci permet de déterminer le nombre d'électrons de valence apportés par chaque atome.
- Prévion de la valence de chaque atome. On appelle valence le nombre de liaisons covalentes engagée par un atome. Pour de nombreux atomes, elle est déterminée grâce à la règle de l'octet (ou du duet) en faisant la différence entre 8 et le nombre d'électrons périphériques (ou 2 pour l'hydrogène). Mais cette méthode est loin d'être infaillible, en particulier, si les atomes des deux premières lignes ne peuvent jamais engager plus de quatre liaisons, ce n'est pas le cas des atomes des lignes suivantes, ce phénomène s'appelle hypervalence.

Pour l'hydrogène $Z = 1$, la structure électronique est $1s^1$, il y a 1 électron périphérique, la valence est $2 - 1 = 1$. L'hydrogène engage une seule liaison covalente.

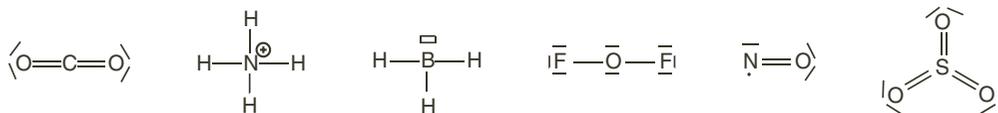
Pour le carbone $Z = 6$, la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$, il y a 4 électrons périphériques, la valence est $8 - 4 = 4$. Le carbone engage quatre liaisons covalentes

Pour le soufre $Z = 16$, la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, il y a 6 électrons périphériques, la valence est souvent $8 - 6 = 2$ (deux liaisons simples ou une double, et il reste sur le soufre deux doublets non liant). Mais le soufre peut également engager 6 liaisons covalentes.

- Détermination du nombre total d'électrons périphériques dans l'espèce en faisant la somme de ceux qu'apporte chaque atome. Attention à ne pas oublier les charges pour les ions (on enlève un électron par charge +, on ajoute un électron par charge -). En divisant ce nombre par 2, on obtient le nombre de doublets qui doivent figurer sur la représentation.
- Lorsque dans la formule de Lewis un atome est entouré d'un nombre d'électrons différent du nombre d'électrons externes qu'il possède, il porte une charge formelle que l'on fait figurer à côté du symbole de l'atome.

CO_2 . Pour C, $Z = 6$, $1s^2 2s^2 2p^2$. Il y a 4 électrons de valence. Pour O, $Z = 8$, $1s^2 2s^2 2p^4$. Il y a 6 électrons de valence. Soit au total : $4 + 2 \times 6 = 16$ électrons de valence donc 8 doublets.

NH_4^+ . Pour H, $Z = 1$, $1s^1$. Il y a 1 électron de valence donc. Pour N, $Z = 7$, $1s^2 2s^2 2p^3$. Il y a 5 électrons de valence. Il y a une charge positive donc au total $4 \times 1 + 5 - 1 = 8$ électrons de valence donc 4 doublets.



BH_3 . Pour B, $Z = 5$, $1s^2 2s^2 2p^1$. Il y a 3 électrons de valence. Les 3 H apportent chacun un électron de valence. Au total 6 électrons de valence donc 3 doublets.

La règle de l'octet n'est pas satisfaite pour l'atome de Bore, on peut faire figurer un rectangle vide qui représente une lacune électronique.

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant la théorie VSEPR (ou théorie de Gillespie), lesquelles sont correctes ?

- a. Cette méthode vise à expliquer la géométrie des molécules en minimisant les interactions entre doublets d'électrons de valence.
- b. On ne prend en compte que les doublets liants.
- c. On ne prend en compte que les doublets non liants.
- d. Des doublets liants se repoussent davantage que des doublets non liants.

2 D'après le modèle VSEPR, l'ion ammonium a le même type de géométrie que :

- a. HCHO.
- b. HCOOH.
- c. HCN.
- d. NH_3 .
- e. CH_4 .
- f. PCl_3 .
- g. H_3O^+ .

3 Parmi ces affirmations concernant la méthode VSEPR, lesquelles sont correctes ?

- a. CO_2 est de type AX_4 .
- b. F_2O est du type AX_1E_3 .
- c. SO_2 est de type AX_2E_1 .
- d. SF_6 est du type AX_6 .

4 Parmi ces affirmations concernant la géométrie des molécule obtenue par la méthode VSEPR, lesquelles sont correctes ?

- a. H_2O est linéaire.
- b. H_2CO est de géométrie plane triangulaire.
- c. NH_3 est de géométrie plane triangulaire.
- d. HClO est coudée.

Réponses : 1. a. 2. e. 3. c.d. 4. b.d.

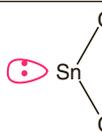
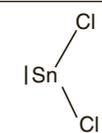
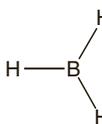
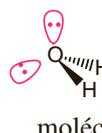
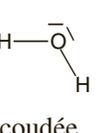
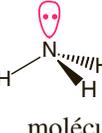
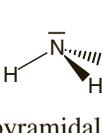
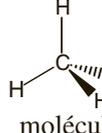
Explications

VSEPR est l'acronyme anglais pour : *Valence Shell Electronic Pairs Repulsion* ce qui signifie en français : Répulsion des Paires Électroniques de la Couche de Valence. Cette théorie permet en effet d'expliquer la géométrie des molécules en visant à minimiser les interactions entre les doublets liants et non liants. Les électrons composant ces doublets exercent les uns sur les autres des forces électriques répulsives. Les doublets sont disposés autour de chaque atome de façon à minimiser les valeurs de ces forces. Ils s'organisent donc de manière à s'éloigner le plus possible les uns des autres.

- La détermination de la géométrie d'une espèce par la théorie VSEPR nécessite la détermination préalable de la formule de Lewis de l'atome.
- Dans la méthode AXE, on représente la molécule sous la forme $AX_\alpha E_\beta$ où A représente l'atome central, X les atomes liés à l'atome central (et donc α le nombre d'atomes liés à l'atome central) E les doublets non liants (et donc β le nombre de doublets non liants).

α est le nombre d'atomes liés à l'atome central et non le nombre de liaisons covalentes.

- La géométrie adoptée par les doublets autour de l'atome central dépend de la valeur $\alpha + \beta$, la forme de la molécule dépend ensuite du nombre α d'atomes liés à l'atome central.
- Les géométries les plus fréquemment rencontrées sont regroupées dans le tableau suivant :

$\alpha + \beta$ \ α	2	3	4
2 géométrie linéaire	Cl—Be—Cl molécule linéaire		
3 plane trigonale	 =  molécule coudée	 molécule plane trigonale	
4 tétraédrique	 =  molécule coudée	 =  molécule pyramidale	 molécule tétraédrique

Un doublet libre occupe un volume supérieur à celui d'un doublet liant, si bien que l'angle entre un doublet liant et un doublet non liant (et a fortiori entre deux doublets non liants) est plus grand que celui entre deux doublets liants. Un doublet non liant repousse davantage les autres doublets. Ceci explique que l'angle entre les liaisons O—H dans H_2O vaille 104° , l'angle entre les liaisons N—H dans NH_3 vaille 107° , l'angle entre les liaisons C—H dans CH_4 vaille 109° .

Le premier principe de la thermodynamique

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant les transferts d'énergie, lesquelles sont correctes ?

- a. La chaleur est un mode de transfert de l'énergie.
- b. Un travail fourni au milieu extérieur par le système thermodynamique est compté positivement.
- c. Une transformation qui libère de la chaleur est dite exothermique.
- d. L'énergie interne est une fonction d'état.
- e. La chaleur est une fonction d'état.
- f. La variation d'énergie interne d'un système isolé est nulle.

2 Soit un système thermodynamique évoluant entre deux états 1 et 2. Lors de la transformation, il reçoit une chaleur de 600 J et fournit un travail de 450 J. Puis il revient de l'état 2 à l'état 1 en fournissant un travail de 1 200 J.

Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. La transformation directe (1 → 2) est exothermique.
- b. La variation d'énergie interne lors de la transformation directe (1 → 2), $\Delta U = U_2 - U_1$ vaut 1 050 J.
- c. La transformation retour (2 → 1) est endothermique.
- d. On ne peut pas calculer la chaleur échangée lors de la transformation retour.
- e. Lors qu'il passe de l'état 2 à l'état 1, le système reçoit une chaleur de 1 050 J.

3 Parmi ces affirmations concernant l'enthalpie d'un système thermodynamique, lesquelles sont correctes ?

- a. L'enthalpie d'un système thermodynamique est définie par $H = U - PV$.
- b. Lors d'une transformation isochore, la chaleur échangée est égale à la variation d'enthalpie du système.
- c. Lors d'une transformation isobare, la chaleur échangée est égale à la variation d'enthalpie du système.
- d. L'enthalpie est une fonction d'état.

4 On considère la combustion à 298 K et sous une pression de 1,0 bar d'une mole d'un hydrocarbure de formule $C_{20}H_{20}$ selon l'équation :



La variation d'enthalpie lors de cette transformation est $\Delta H = - 10\,828 \text{ kJ}$.

On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Que vaut la variation d'énergie interne ΔU ?

- a. $\Delta U = - 10\,828 \text{ kJ}$.
- b. $\Delta U = - 10\,816 \text{ kJ}$.
- c. $\Delta U = - 10\,840 \text{ kJ}$.
- d. $\Delta U = - 1\,560 \text{ kJ}$.

Réponses : 1. a.c.d.f. 2. c.e. 3. c.d. 4. b.

Explications

La **thermodynamique** est la science qui traite des transferts d'énergie accompagnant les transformations physiques ou chimiques.

On appelle **système thermodynamique** le corps ou l'ensemble des corps faisant l'objet de l'étude, tout ce qui ne fait pas partie du système constitue le **milieu extérieur**. Le système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur soit sous forme de chaleur soit sous forme de travail :

- La **chaleur** (Q) est un transfert d'énergie résultant de la différence de température entre le système et le milieu extérieur. Un litre d'eau qui se refroidit de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ cède de la chaleur au milieu extérieur.

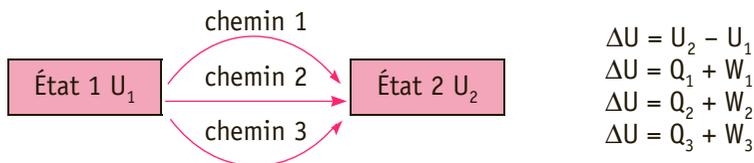
Une transformation qui libère de la chaleur dans le milieu extérieur est dite **exothermique**, une transformation qui consomme de la chaleur est dite **endothermique**.

- Le **travail** (W) est un transfert d'énergie susceptible de déplacer une masse. Un gaz qui se détend en repoussant un piston cède du travail au milieu extérieur.
- Ces deux modes de transfert de l'énergie s'expriment en joules (J). Par convention, tout ce qui rentre dans le système thermodynamique est compté positivement, tout ce qui en sort est compté négativement.
- L'**énergie interne** U exprimée en joules est une grandeur thermodynamique qui représente la somme de toutes les énergies du système. On ne sait pas mesurer l'énergie interne U d'un système mais la variation d'énergie interne ΔU lors d'une transformation.
- Le **premier principe de la thermodynamique** traduit la conservation de l'énergie :

Soit un système thermodynamique évoluant entre deux états en échangeant avec le milieu extérieur la chaleur Q et le travail W , alors la variation d'énergie interne est telle que $\Delta U = Q + W$.

Par conséquent, pour un système isolé (qui n'échange ni matière, ni chaleur, ni travail avec le milieu extérieur) la variation d'énergie interne est nulle.

- L'**énergie interne** est une fonction d'état, c'est-à-dire que sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi. La variation d'énergie interne ΔU est la même que l'on passe par les chemins 1, 2 ou 3. En revanche travail et chaleur dépendent du chemin suivi, ce ne sont pas des fonctions d'état.



On peut montrer que pour des **réactions isochores** (se faisant à volume constant), $\Delta U = Q_v$.

Pour des **réactions isobares** (se faisant à pression constante), on introduit une nouvelle fonction d'état, l'**enthalpie** H définie par $H = U + PV$ et telle que pour une transformation à pression constante $\Delta H = Q_p$.

Si la réaction met en jeu des gaz parfait, la variation d'énergie interne et la variation d'enthalpie sont liées par $\Delta H = \Delta U + RT \Delta n$ où Δn est la variation de quantité de matière de gaz.

QCM et exercices

- 1 Pour la réaction suivante $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ réalisée sous pression de 1,0 bar, on donne $\Delta_r H = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction est endothermique.
- b. La réaction libère de la chaleur dans le milieu extérieur.
- c. Pour la réaction $1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, on a $\Delta_r H = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d. La formation de quatre molécules d'eau à partir de deux molécules de dioxygène et de quatre molécules de dihydrogène à pression constante consomme 1 144 kJ.
- e. La formation d'eau à partir d'une molécule de dihydrogène dans un excès de dioxygène à pression constante libère 286 kJ.

- 2 Parmi ces affirmations concernant les réactions de combustion, lesquelles sont correctes ?

- a. La combustion complète du méthane libère du monoxyde de carbone et de l'eau.
- b. La combustion du méthane est sa réaction avec le dioxygène de l'air.
- c. Une combustion est un processus exothermique.
- d. Lors d'une combustion à pression constante, l'enthalpie du système diminue.
- e. Lors d'une combustion, le système libère de la chaleur dans le milieu extérieur.

- 3 Parmi les réaction suivantes, lesquelles sont des réactions de formation à 298 K ?

- a. $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g})$.
- b. $1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$.
- c. $\text{N}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g})$.
- d. $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$.
- e. $1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

- 4 Écrire les réactions de formation à 298 K $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}(\text{l})$ et $\text{NaCl}(\text{s})$.

Réponses : 1. b.e. 2. b.c.d.e. 3. a.e. 4. Voir cours.

Explications

Pour savoir si une réaction chimique libère ou consomme de la chaleur, on est souvent amené à calculer la variation d'enthalpie lors de la transformation chimique. En effet, les réactions s'effectuent le plus souvent dans des réacteurs ouverts, donc à pression constante, on a alors $\Delta H = Q$.

Puisque la variation d'enthalpie est proportionnelle à la quantité de matière de réactifs, on définit l'**enthalpie de réaction** en rapportant la variation d'enthalpie à l'unité de quantité de matière d'une espèce intervenant. L'enthalpie de réaction s'exprime donc en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour la réaction : $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cela signifie que, lors de la réaction entre deux moles de H_2 et une mole de O_2 pour former deux moles de H_2O , l'enthalpie du système diminue de 572 kJ. Si la réaction se fait à pression constante, c'est la chaleur qui est dégagée dans le milieu extérieur.

La **valeur de $\Delta_r H$** dépend des conditions opératoires et pour comparer les effets thermiques de différentes réactions, il faut qu'elles aient lieu dans les mêmes conditions. On choisit donc, pour chaque température, un état particulier appelé **état standard** : l'état standard d'un corps est le corps pur dans son état physique le plus stable la température considérée et sous une pression P° exactement égale à 1 bar. L'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie de réaction quand toutes les espèces intervenant dans la réaction sont dans leur état standard.

Le **signe de $\Delta_r H^\circ$** permet de prévoir le caractère endo- ou exothermique d'une réaction :

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique, elle dégage de la chaleur dans le milieu extérieur.
- Si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est endothermique, elle consomme de la chaleur.
- Si $\Delta_r H^\circ = 0$, la réaction est athermique, il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

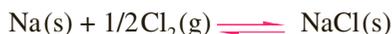
La combustion complète d'un hydrocarbure est la réaction de l'hydrocarbure avec le dioxygène de l'air pour former exclusivement du dioxyde de carbone et de l'eau. Ce sont des processus très exothermiques : $\Delta_{\text{comb}} H^\circ < 0$ et grand en valeur absolue.

Pour le méthane :



Pour calculer des enthalpies standards de réaction on utilise souvent la notion de réaction de formation. On appelle **réaction de formation** d'une espèce chimique à la température T, la réaction au cours de laquelle une mole de cette espèce est formée dans son état standard à partir des corps de référence des éléments constituant cette espèce. Les corps de référence sont les corps simples les plus abondants, pris dans leur état standard à la température T : C(s) pour le carbone, $\text{O}_2(\text{g})$ pour l'oxygène, Na(s) pour le sodium...

La réaction de formation du chlorure de sodium s'écrit :



Celle de l'éthanol s'écrit :



QCM et exercices

1 Soit la réaction suivante :



On donne à 298 K les enthalpies standards de formation :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -75,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Parmi les propositions suivantes quelle est celle qui donne la valeur la plus proche de l'enthalpie standard de la réaction à 298 K ?

- a. $\Delta_r H^0 = -1\,039,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- b. $\Delta_r H^0 = -889,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- c. $\Delta_r H^0 = -603,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d. Il manque des données pour calculer $\Delta_r H^0$.

2 Soit la réaction suivante :



On donne à 298 K les enthalpies standards de formation :

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -187,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{g}) = +50,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. L'enthalpie standard de la réaction est positive.
- b. Pour cette réaction $\Delta_r H^0 = +1\,466,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- c. Pour cette réaction $\Delta_r H^0 = -818,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d. La réaction est exothermique.
- e. L'enthalpie standard de formation de N_2 est nulle.

3 On donne à 298 K l'enthalpie standard de combustion du phénol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ et les enthalpies standards de formation de CO_2 et de H_2O .

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}, \text{s}) = -3\,053,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Parmi les propositions suivantes quelle est celle qui donne la valeur la plus proche de l'enthalpie standard de formation du phénol à 298 K.

- a. $\Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}, \text{s}) = -1\,163,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- b. $\Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}, \text{s}) = -161,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- c. $\Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}, \text{s}) = -6\,258,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d. $\Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}, \text{s}) = 1\,803,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- e. $\Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}, \text{s}) = 409,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponses : 1. b. 2. c. d. e. 3. b.

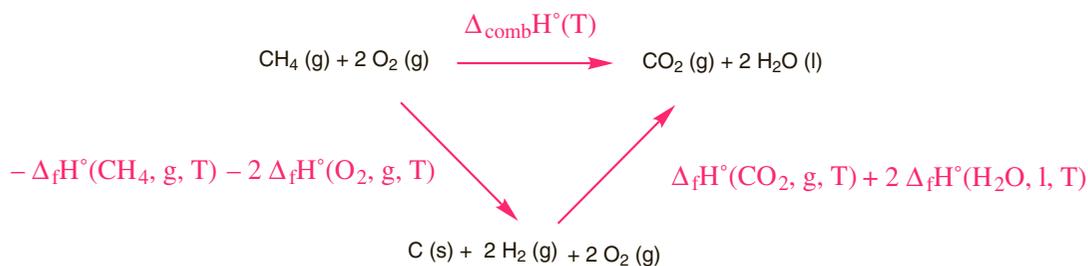
Explications

Le fait que l'**enthalpie** soit une fonction d'état rend possible la détermination de l'enthalpie d'une réaction à partir des enthalpies de réactions connues. En effet puisque la variation d'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi, on peut imaginer décomposer une réaction en une succession de réactions dont on connaît l'enthalpie de réaction.

On utilise en particulier les réactions de formation pour lesquelles on trouve l'**enthalpie standard de réaction** (alors appelée **enthalpie standard de formation**) dans les tables thermodynamiques. On peut imaginer que la réaction se déroule en deux étapes :

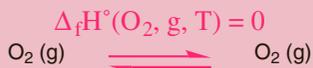
- d'abord les réactifs sont décomposés en les corps de référence correspondant aux éléments chimiques,
- puis à partir de ces corps de référence, les produits sont formés.

Pour la réaction de combustion du méthane :



$$\Delta_{\text{comb}}\text{H}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}, \text{T}) = \Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}, \text{T}) + 2 \Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, \text{T}) - \Delta_{\text{f}}\text{H}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}, \text{T})$$

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur dans son état standard est nulle :



Ce résultat est connu sous le nom de **loi de Hess** : l'enthalpie standard de réaction est la somme des enthalpies standards de formation des espèces intervenant dans la réaction affectées de leur coefficient stœchiométrique algébrique v_i ($v_i > 0$ pour les produits, $v_i < 0$ pour les réactifs).

$$\Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ(\text{T}) = \sum_i v_i \Delta_{\text{f}}\text{H}_i^\circ(\text{T})$$

QCM et exercices

1 On donne les énergies de liaison suivantes :

$$E_1(\text{H-H}) = -436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$E_1(\text{C-H}) = -414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

et l'enthalpie standard de sublimation du carbone solide $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C,s}) = 717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Parmi les propositions suivantes quelle est celle qui donne la valeur la plus proche de l'enthalpie standard de formation du méthane gazeux CH_4 à 298 K ?

a. $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = +224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = +739 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c. $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -784 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

d. $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -503 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

e. $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

f. $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = +1\,501 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

g. Aucune des propositions précédentes n'est correctes.

2 Calculer l'énergie de liaison de la liaison triple $\text{N}\equiv\text{N}$, $E_1(\text{N}\equiv\text{N})$, à partir des données suivantes :

Enthalpie standard de formation de l'ammoniac : $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Énergies de liaisons : $E_1(\text{H-H}) = -436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$E_1(\text{N-H}) = -391 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 On donne les enthalpies de dissociation des liaisons suivantes :

$$D_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{C-O}} = 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{O=O}} = 497 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{O-H}} = 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{C-H}} = 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{C-C}} = 348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

l'enthalpie standard de sublimation du carbone solide $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C,s}) = 717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'enthalpie de vaporisation de l'éthanol liquide $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH,l}) = 41,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Parmi les propositions suivantes quelle est celle qui donne la valeur la plus proche de l'enthalpie standard de formation de l'éthanol à 298 K.

a. $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O, l}) = -292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O, l}) = -1\,009 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c. $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O, l}) = 6\,190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

d. $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O, l}) = 292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

e. $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O, l}) = 1\,009 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

f. $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O, l}) = -250,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponses : 1. e. 2. $E_l(\text{N}\equiv\text{N}) = -946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 3. a.

Explications

L'enthalpie du processus :



est appelée **enthalpie standard de dissociation** de la liaison A-B, on la note $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{A-B, g})$ ou plus simplement $D_{\text{A-B}}$. L'enthalpie de liaison est toujours positive, le processus de rupture est endothermique. L'enthalpie de dissociation d'une liaison dépend de la molécule dans laquelle la liaison se trouve. Par exemple, l'enthalpie de la liaison C-H n'est pas la même dans le méthane que dans le benzène. Cependant, le plus souvent on utilise des enthalpies de liaisons moyennes. Attention dans certains exercices, on donne l'**énergie de liaison** souvent notée E_l , c'est une valeur négative. Cela correspond au processus de formation de la liaison à partir des atomes gazeux : $E_l = -D_{\text{A-B}}$.

Il faut retenir que le processus de rupture est toujours endothermique alors que le processus de formation est toujours exothermique : $E_l < 0$ et $D_{\text{A-B}} > 0$.

Les enthalpies de dissociation peuvent être utilisées pour évaluer des enthalpies de réaction. Puisque l'enthalpie est une fonction d'état, on peut décomposer la réaction comme une succession de processus pour lesquels l'enthalpie est connue : on considère que la réaction revient à décomposer tous les réactifs en atomes à l'état gazeux puis à partir des atomes gazeux on reconstruit les produits en regardant quelles liaisons sont à former. Il faut prendre garde à l'état physique des réactifs et produits.

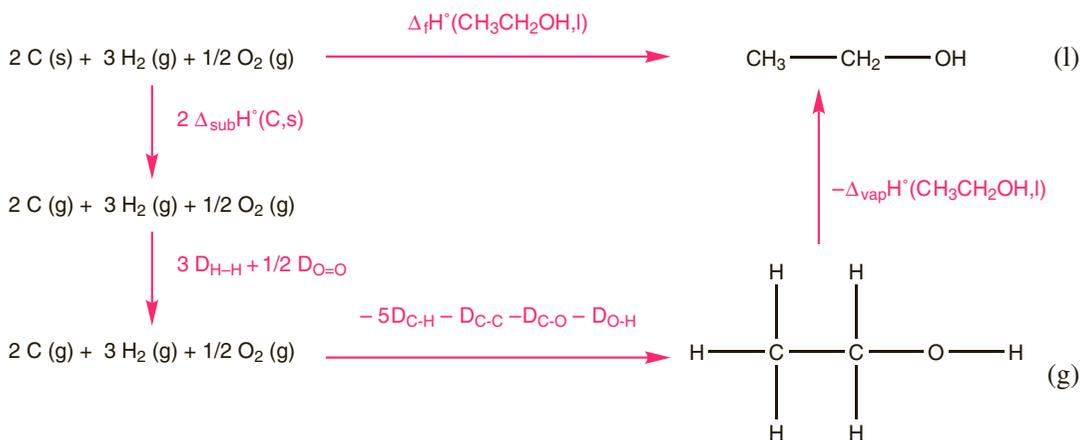
Calcul de l'enthalpie standard de formation de l'éthanol.

La réaction de formation de l'éthanol s'écrit :



Pour passer tous les produits à l'état atomique gazeux, il faut sublimer 2 mol de carbone, dissocier 3 mol de H_2 et 1/2 mol de O_2 . Ensuite on repère les liaisons présentes dans l'éthanol : 5 liaisons C-H, une liaison C-C, une C-O, une O-H. Attention par ce processus de formation des liaisons, on obtient l'éthanol gazeux, il faut ensuite le condenser (opération inverse de la vaporisation).

On peut présenter le résultat sous forme d'un cycle :



On peut écrire : $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, l}) = 2 \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C, s}) + 3 D_{\text{H-H}} + 1/2 D_{\text{O=O}} - 5 D_{\text{C-H}} - D_{\text{C-C}} - D_{\text{C-O}} - D_{\text{O-H}} - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, l})$

Fonction entropie

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant l'entropie molaire standard, lesquelles sont correctes ?

- a. L'entropie molaire standard d'un corps augmente avec la température.
- b. À 25 °C, l'entropie molaire standard d'un corps simple est nulle.
- c. L'entropie molaire standard d'un corps est une grandeur nécessairement positive ou nulle.
- d. À 25 °C, l'entropie molaire standard de l'eau liquide est inférieure à celle du diamant solide.
- e. À une température donnée, l'entropie molaire standard d'un gaz est généralement supérieure à celle d'un solide.

2 Pour la réaction suivante $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ on donne $\Delta_r S^\circ = -327 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25 °C.

Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. Au cours de la réaction le désordre diminue.
- b. Au cours de la réaction le désordre augmente.
- c. À 25 °C, l'entropie molaire standard de l'eau liquide vaut $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -163,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d. À 25 °C, l'entropie molaire standard de l'eau liquide vaut $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 163,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- e. À 25 °C, les entropies molaires standards du dihydrogène et du dioxygène gazeux sont nulles.

3 On donne à 298 K les entropies molaires standards suivantes :

$$S_m^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = 187 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 214 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Parmi les propositions suivantes quelle est celle qui donne la valeur la plus proche de l'entropie standard de réaction à 298 K pour la réaction suivante :



- a. $\Delta_r S^\circ = -243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- b. $\Delta_r S^\circ = 951 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- c. $\Delta_r S^\circ = -108 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d. $\Delta_r S^\circ = 243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- e. $\Delta_r S^\circ = -108 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4 Prévoir en justifiant le signe de $\Delta_r S^\circ$ pour la réaction :



Réponses : 1. a.c.e. 2. a. 3. a. 4. $\Delta_r S^\circ < 0$, augmentation de l'ordre en raison de la diminution de la quantité de matière gazeuse.

Explications

Certaines transformations physiques ou chimiques sont spontanées, c'est-à-dire que le système tend naturellement à évoluer vers un autre état, d'autres sont non spontanées, elles ne peuvent pas se produire sans un apport d'énergie. La variation d'enthalpie ΔH ne permet pas de prévoir le caractère spontané ou non d'une transformation. Il est nécessaire d'introduire une nouvelle fonction thermodynamique, l'**entropie** qui est une mesure du désordre de la matière et de l'énergie : lorsque la matière et l'énergie se désorganise, l'entropie augmente.

Le second principe de la thermodynamique est un principe d'évolution : toute transformation réelle s'effectue avec augmentation du désordre global (système + milieu extérieur) et donc de l'entropie. On dit encore qu'il y a création d'entropie.

La variation d'entropie pour un système passant de l'état 1 à l'état 2 en échangeant avec le milieu extérieur la chaleur Q est :

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S$$

$\Delta_e S$ est l'entropie échangée avec le milieu extérieur via les transferts de chaleur. :

$$\Delta_e S = Q/T$$

$\Delta_i S$ est l'entropie créée à l'intérieur du système : $\Delta_i S \geq 0$.

L'entropie est une fonction d'état. Sa variation ne dépend pas du chemin suivi.

L'entropie molaire standard S_m° d'une substance est l'entropie d'une mole de cette substance dans son état standard. D'après le troisième principe de la thermodynamique, l'entropie molaire standard d'un corps pur parfaitement cristallisé à $T = 0 \text{ K}$ est nulle. S_m° (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est une grandeur toujours positive, qui augmente avec la température et d'autant plus élevée que la matière est désorganisée : pour un composé donné $S_m^\circ(\text{gaz}) > S_m^\circ(\text{liquide}) > S_m^\circ(\text{solide})$.

La variation d'entropie accompagnant une réaction chimique est mesurée par l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$, c'est la différence d'entropie molaire entre les réactifs et les produits dans leur état standard :

$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque espèce (positif pour les produits, négatif pour les réactifs).

Pour la réaction : $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{l})$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2 S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

Attention l'entropie molaire d'un corps pur dans son état standard n'est pas nulle.

Le signe de $\Delta_r S^\circ$ indique l'organisation ou la désorganisation de la matière lors de la réaction : en particulier quand la réaction s'accompagne d'une diminution de la quantité de matière gazeuse, le désordre diminue, donc l'entropie diminue et $\Delta_r S^\circ < 0$.

Enthalpie libre de réaction

QCM et exercices

1 Pour la réaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$, on donne à 298 K : $\Delta_r H^\circ = 72,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 98,2 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f G^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) = 51,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction (dans le sens 1) est endothermique.
- b. La réaction est spontanée (dans le sens 1) dans les conditions standard à 298 K.
- c. À 298 K, l'entropie standard de réaction est positive.
- d. À 298 K, l'entropie standard de réaction vaut $-82,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- e. À 298 K, l'entropie standard de réaction vaut $226 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- f. À 298 K, l'entropie standard de réaction vaut $2,6 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 La combustion du méthane dans le dioxygène conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau selon l'équation bilan : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
On donne à 298 K les enthalpies de formation et les entropies molaires :

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-75		-394	-285
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	187	205	214	70

Calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ pour cette réaction à 298 K. Quelle information apporte chacune de ces grandeurs ?

3 L'eau oxygénée peut se décomposer selon la réaction dont l'équation est :



On donne à 298 K les enthalpies de formation et les entropies molaires :

	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-188		-285
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	143	205	70

Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. Dans les conditions standards à 298 K, la réaction de décomposition de l'eau oxygénée est exothermique.
- b. Dans les conditions standards à 298 K, la réaction de décomposition de l'eau oxygénée est exergonique.
- c. Dans les conditions standards à 298 K, l'eau oxygénée est stable.
- d. À 298 K, l'entropie standard de réaction est négative.
- e. À 298 K, l'enthalpie libre standard de réaction vaut $-212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- f. À 298 K, l'enthalpie libre standard de réaction vaut $+212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4 Pour la réaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. On donne :

$\Delta_f H^\circ = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f S^\circ = 161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (on supposera que ces valeurs ne dépendent pas de T). Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction est spontanée quelle que soit la température.
- b. La réaction est non spontanée quelle que soit la température.
- c. La réaction est spontanée si $T < 833 \text{ }^\circ\text{C}$.
- d. La réaction est spontanée si $T > 833 \text{ }^\circ\text{C}$.

Réponses : 1. a.c.e. 2. $\Delta_r H^\circ = -889 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: réaction exothermique, $\Delta_r S^\circ = -243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: diminution du nombre de mol de gaz et donc du désordre, $\Delta_r G^\circ = -817 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: réaction exergonique. 3. a.b.e. 4. d.

Explications

D'après le second principe de la thermodynamique une transformation réelle ne s'effectue qu'avec augmentation du désordre global et donc de l'entropie.

Attention, il faut évaluer la variation totale d'entropie (système + milieu extérieur) lors de la transformation pour pouvoir prévoir le caractère spontané ou non de la transformation.

Soit une transformation se déroulant à pression et température constantes est pour laquelle la variation d'enthalpie est ΔH et la variation d'entropie ΔS . La variation d'enthalpie du milieu extérieur est $-\Delta H$ et par conséquent la variation d'entropie du milieu extérieur est $-\Delta H/T$. La variation totale d'entropie est alors $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H/T$. Pour que la transformation soit spontanée, il faut que cette grandeur soit positive.

$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H/T > 0$ si $\Delta H - T \Delta S < 0$. On définit la variation d'enthalpie libre ΔG telle que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. La transformation est spontanée si $\Delta G < 0$.

L'**enthalpie libre** G (ou énergie de Gibbs) d'un système est donc définie par **$G = H - TS$** .

La variation d'enthalpie libre accompagnant une réaction chimique est appelée enthalpie libre de réaction, si la réaction s'effectue dans les conditions standards, on parle d'enthalpie libre standard de réaction. Pour une réaction chimique pour laquelle l'enthalpie standard de réaction est $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$, on définit enthalpie libre standard de réaction par $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

L'enthalpie libre standard de réaction peut aussi être calculée à partir des enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G_i^\circ$ grâce à la relation :

$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque espèce (positif pour les produits, négatif pour les réactifs).

Le signe de $\Delta_r G^\circ$ permet de prévoir le caractère endo ou exothermique d'une réaction :

- Si $\Delta_r G^\circ < 0$, la réaction est exergonique, elle se fait spontanément.
- Si $\Delta_r G^\circ > 0$, la réaction est endergonique, elle ne peut pas se faire spontanément.

Les cas de figure que l'on peut rencontrer sont les suivants :

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$ et $\Delta_r S^\circ > 0$, quelle que soit la température ΔG est négatif et la réaction est spontanée.
- Si $\Delta_r H^\circ > 0$ et $\Delta_r S^\circ < 0$, quelle que soit la température ΔG est positif et la réaction est non spontanée.
- Si $\Delta_r H^\circ < 0$ et $\Delta_r S^\circ < 0$, $\Delta_r G^\circ$ est négatif et la réaction spontanée si $T < |\Delta_r H^\circ|/|\Delta_r S^\circ|$.
- Si $\Delta_r H^\circ > 0$ et $\Delta_r S^\circ > 0$, $\Delta_r G^\circ$ est négatif et la réaction spontanée si $T > |\Delta_r H^\circ|/|\Delta_r S^\circ|$.

Les réactions à l'équilibre

QCM et exercices

1 Pour la réaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$, on donne à 298 K, $\Delta_r H^\circ = 72,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 226 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

- a. $K = -2,20$. c. $K = 0,111$. e. Il manque des données pour calculer K.
 b. $K = 9,03$. d. $K = 0,998$.

2 Pour la réaction $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$, on donne à 298 K, $\Delta_r G^\circ = -33,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

3 Exprimer les constantes d'équilibre des réactions suivantes :

- a. $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$.
 b. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.
 c. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
 d. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2 \text{CO}(\text{g})$.

4 Quelle est la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction pour laquelle $\Delta_r G^\circ = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$?

5 Pour la réaction $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}_2(\text{g})$, on donne pour différentes valeurs de T, la constante d'équilibre.

T (K)	500	800	1 000	1 500
K	$1,24 \cdot 10^{50}$	$8,33 \cdot 10^{27}$	$3,38 \cdot 10^{20}$	$4,72 \cdot 10^{10}$

On suppose que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont constantes sur l'intervalle de température étudié et on donne $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont exactes ?

- a. La réaction est endothermique.
 b. L'entropie de réaction est positive.
 c. $\Delta_r H^\circ$ est environ égal à $66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 d. $\Delta_r S^\circ$ est environ égal à $-0,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
 e. Il manque des données pour calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

6 À 25 °C, la constante de l'équilibre d'estérification $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ vaut $K = 4,0$. On fait réagir 1,0 mol d'éthanol avec 1,0 mol d'acide acétique à 25 °C. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont exactes ?

- a. À l'équilibre, tout l'éthanol a réagi.
 b. À l'équilibre, il reste 0,50 mol d'éthanol.
 c. À l'équilibre, on a formé 0,66 mol d'ester.
 d. À l'équilibre, on a formé 0,99 mol d'eau.

Réponses : 1. c. 2. $K = 6,1 \cdot 10^5$. 3. Voir cours 4. $K = 1$. 5. d. 6. c.

Explications

L'enthalpie libre standard de réaction, définie en terme de réactifs et de produits purs ne permet pas de prévoir le sens d'évolution d'un mélange arbitraire de réactifs et de produits, ni la composition du système à l'équilibre. Pour cela, on a besoin de l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$. Cette grandeur permet de déterminer la variation d'enthalpie libre pour une composition donnée du système.

Pour exprimer $\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$, on utilise l'enthalpie libre molaire G_{mi} d'un composé A_i , on peut montrer que $G_{mi} = G_{mi}^\circ + RT \cdot \ln a_i$ où a_i est l'activité du composé A_i .

État physique	Activité a_i	G_{mi}
Solide ou liquide purs (ex : solvant)	1	G_{mi}°
Gaz dans un mélange	p_i/P° où p_i est la pression partielle du gaz en bar et P° la pression standard $P^\circ = 1,0$ bar	$G_{mi}^\circ + RT \cdot \ln P_i$
Soluté en solution	c_i/c° où c_i est la concentration molaire (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et c° la concentration standard $c^\circ = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$G_{mi}^\circ + RT \cdot \ln c_i$

Lors de la réaction $v_1 A_1 + v_2 A_2 \rightleftharpoons v_3 A_3$, l'enthalpie libre de réaction peut s'écrire :

$$\Delta_r G = v_3 G_{m3} - v_1 G_{m1} - v_2 G_{m2}$$

$$\Delta_r G = v_3 G_{m3}^\circ - v_1 G_{m1}^\circ - v_2 G_{m2}^\circ + RT \ln a_3/a_1 a_2. Q_R = a_3/a_1 a_2 \text{ est le } \mathbf{quotient \ de \ réaction}.$$

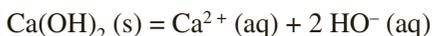
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_R.$$

On peut maintenant donner la réaction entre $\Delta_r G^\circ$ et la **constante d'équilibre** K .

La **loi d'action de masse** ou loi de Guldberg et Waage définit K comme étant une relation entre les activités à l'équilibre des espèces intervenant dans la réaction.

Pour la réaction $v_1 A_1 + v_2 A_2 \rightleftharpoons v_3 A_3$

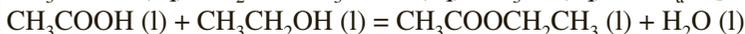
$$K = a_3^{eq}/a_1^{eq} a_2^{eq}$$



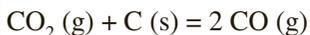
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$



$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$



$$K = [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$$



$$K = p(\text{CO})^2/p(\text{CO}_2)$$

La composition du système évolue dans le sens de diminution de l'enthalpie. À l'équilibre, le système n'évolue plus. Le quotient de réaction Q_R est égal à la constante d'équilibre K et $\Delta_r G$ est nulle. On a donc $0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$ soit $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$.

Cette importante relation de la thermodynamique permet de calculer K à partir de $\Delta_r G^\circ$.

- Si $\Delta_r G^\circ < 0$, $K > 1$, la réaction est spontanée dans le sens direct.
- Si $\Delta_r G^\circ > 0$, $K < 1$, la réaction est non spontanée dans le sens direct.

En combinant les deux expressions $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, on peut écrire $\ln K = -\Delta_r H^\circ/RT + \Delta_r S^\circ/R$. Dans un domaine de température où $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ peuvent être considérés comme indépendants de la température, la courbe $\ln K = f(1/T)$ donne une droite de pente $-\Delta_r H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r S^\circ/R$.

Lois de déplacement des équilibres chimiques

QCM et exercices

- 1 Pour l'équilibre suivant $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \xrightleftharpoons{1} 2 \text{NO}_2(\text{g})$, on donne $\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) = 33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{NO}, \text{g}) = 87 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction est endothermique (dans le sens 1).
- b. La réaction est exothermique (dans le sens 1).
- c. Une diminution de la température déplace l'équilibre dans le sens 1.
- d. Une diminution de la température déplace l'équilibre dans le sens 2.
- e. Une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens 1.
- f. Une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens 2.
- g. Une augmentation de la pression ne modifie pas l'équilibre.

- 2 On donne, les grandeurs thermodynamiques suivantes à 298 K :

Composés	N_2 (gaz)	H_2 (gaz)	NH_3 (gaz)
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	0	- 46,2
S° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	191,5	130,6	192,5

et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Parmi ces affirmations, concernant la réaction $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$, lesquelles sont correctes ?

- a. $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = 92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- b. $\Delta_f S^\circ(298 \text{ K}) = - 198,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- c. $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}) = - 33,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d. $K(298 \text{ K}) = 1,0$.
- e. Une diminution de la température déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'ammoniac.
- f. Une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'ammoniac.

- 3 La réaction $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ est-elle :

- a. Favorisée par une augmentation de la pression ?
- b. Défavorisée par une augmentation de la pression ?
- c. Non soumise à l'influence de la pression ?

- 4 Comment peut-on améliorer le rendement d'une réaction d'estérification ?

Réponses : 1. b.c.e. 2. c.e.f. 3. a. 4. Introduction de l'un des réactifs en excès ou élimination de l'eau au fur et à mesure de sa formation.

Explications

La valeur de $\Delta_r G^\circ$ permet de prévoir si une réaction est spontanée, elle permet de calculer la constante d'équilibre de la réaction et donc de déterminer la composition du système à l'équilibre. Il est maintenant intéressant de savoir s'il est possible de modifier la composition d'un système à l'équilibre ou plus exactement de déplacer l'équilibre.

La modification de l'un des paramètres de l'équilibre (température, pression, concentration ...) peut entraîner un déplacement de l'équilibre dans un sens ou dans un autre. Le **principe de Le Chatelier** ou **principe de modération** permet de prévoir ce déplacement. Il s'énonce de la façon suivante : « Toute modification d'un paramètre de l'équilibre entraîne une évolution du système qui tend à minimiser les effets de cette modification. » On dit aussi que l'évolution du système modère la modification imposée.

- **Effet de la température.**

À la température T : $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$,

À la température T' : $\Delta_r G^\circ(T') = -RT' \ln K(T') = \Delta_r H^\circ(T') - T'\Delta_r S^\circ(T')$,

En supposant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T')$ et $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T')$, on a $\ln K(T') = \ln K(T) + \Delta_r H^\circ/R (1/T - 1/T')$

Cette équation, appelée **loi de Van't Hoff** montre que si $\Delta_r H^\circ > 0$, pour $T' > T$, $\ln K(T') > \ln K(T)$, une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de formation des produits, puisque K augmente. Si $\Delta_r H^\circ < 0$, pour $T' > T$, $\ln K(T') < \ln K(T)$, une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de formation des réactifs, puisque K diminue.

On retrouve le principe général de Le Chatelier : si on élève la température du système à l'équilibre, celui-ci évolue dans le sens qui consomme de la chaleur, c'est-à-dire dans le sens endothermique.

Pour la réaction $O_2(g) + 2 NO(g) = 2 NO_2(g)$, $\Delta_r H^\circ(298 K) = -107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La réaction est exothermique. Une augmentation de la température favorise la réaction dans le sens qui consomme de la chaleur, donc dans le sens de dissociation de NO_2 , autrement dit K diminue quand T augmente.

- **Effet de la pression.**

Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

Pour la réaction $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$, une augmentation de la pression favorise la réaction dans le sens qui consomme des espèces gazeuses donc dans le sens de formation de l'ammoniac (on passe de 4 à 2 mol de gaz).

- **Effet de la concentration.**

Lorsque l'on ajoute au système à l'équilibre l'un des réactifs ou l'un des produits, l'équilibre se déplace dans le sens qui consomme ce réactif ou ce produit.

Pour la réaction $CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) = CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$, en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation (grâce par exemple à l'utilisation d'un Dean Stark), on déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'eau et donc de l'ester.

QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- a. Au sens de Bronsted, un acide est une espèce susceptible de céder un proton.
- b. Au sens de Bronsted, un acide est capable de capter un électron.
- c. À un acide fort, est conjuguée une base faible.
- d. À un acide fort, est conjuguée une base forte.
- e. À une base faible, est conjugué un acide faible.
- f. À une base faible, est conjugué un acide indifférent.

2 Parmi les paires suivantes, lesquelles ne forment pas un couple acido-basique ?

- a. $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{PO}_4^{3-}$.
- b. $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.
- c. $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.
- d. $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$.
- e. H^+/H_2 .
- f. $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}/\text{+NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$.
- g. $\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CH}_3\text{-CH}_3$.
- h. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

3 Quelle est la valeur du pH d'une solution aqueuse contenant $2,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions H_3O^+ ?**4** Quelle est la valeur du pH d'une solution aqueuse contenant $5,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions HO^- ?**5** Quelle est la concentration en ions H_3O^+ dans une solution dont le pH vaut 3,24 ?**6** On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On procède à la dilution suivante : on prélève 5,0 mL de la solution et on la verse dans une fiole de 250 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Parmi les affirmations suivantes concernant la solution obtenue, lesquelles sont correctes ?

- a. La solution est basique.
- b. La concentration en ions H_3O^+ est $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- c. La concentration en ions H_3O^+ est $5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- d. La concentration en ions HO^- est $5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- e. Le pH de la solution vaut 2,7.
- f. Le pH de la solution vaut 11,3.

Réponses : 1. a.e. 2. a.e.f.g. 3. pH = 2,64. 4. pH = 10,73. 5. $[H_3O^+] = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
5. b.d.e.

Explications

Au sens de Bronsted, un **acide** est une espèce susceptible de libérer un proton H^+ , une **base** est une espèce susceptible de capter un proton H^+ . Ces deux définitions sont complémentaires, à tout acide AH correspond une base A^- . On dit que AH et A^- sont conjugués et qu'ils forment un couple acide/base. En solution aqueuse, le proton n'existe pas libre, il s'associe à une molécule d'eau pour former l'ion hydronium H_3O^+ .

Un acide dans l'eau donnera l'équilibre $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$.

Une base dans l'eau donnera l'équilibre $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^-$.

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton. On distingue souvent les acides forts qui réagissent totalement avec l'eau et les acides faibles qui réagissent partiellement avec l'eau.

- **La réaction d'un acide fort sur l'eau est totale.**

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$. HCl est complètement déprotoné en solution aqueuse.

À un acide fort est associée une base indifférente, c'est-à-dire n'ayant pas de propriétés acido-basiques.

- **La réaction d'un acide faible sur l'eau est partielle et conduit à un équilibre.**

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$. Cet équilibre n'est que faiblement déplacé, une faible proportion de CH_3COOH se déprotone pour donner CH_3COO^- .

À un acide faible est associée une base faible.

Une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton,

- **La réaction d'une base forte sur l'eau est totale.**

$CH_3O^- + H_2O \rightarrow CH_3OH + HO^-$. CH_3O^- ne peut exister dans l'eau, il se protone totalement dans l'eau pour donner le méthanol.

Par extension la soude NaOH et la potasse KOH qui libèrent quantitativement HO^- lors de leur dissolution sont considérées comme des bases fortes.

À une base forte est associé un acide indifférent.

- **La réaction d'une base faible sur l'eau est partielle et conduit à un équilibre.**

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$. Cet équilibre n'est que faiblement déplacé, une faible proportion de NH_3 se protone pour donner NH_4^+ .

À une base faible est associé un acide faible.

Même en l'absence d'espèce acide ou basique, il existe toujours un transfert de protons entre molécules d'eau, selon l'équilibre $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$ appelé **autoprotolyse de l'eau**. La constante de cet équilibre est $K_e = [H_3O^+][HO^-]$. À 25 °C, $K_e = 10^{-14}$.

À l'équilibre, quel que soit le pH de la solution, on a $[H_3O^+][HO^-] = K_e$ d'où :

$[H_3O^+] = K_e/[HO^-]$ et $[HO^-] = K_e/[H_3O^+]$. Dans l'eau pure $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$.

L'eau intervient dans deux couples : H_3O^+/H_2O , où H_2O est la base du couple et H_2O/OH^- , où H_2O est l'acide du couple.

Le pH d'une solution caractérise la concentration en ions H_3O^+ dans la solution :

pH = -log $[H_3O^+]$. Par conséquent $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$. Comme les concentrations en H_3O^+ et HO^- sont liées par le produit ionique de l'eau, on a aussi **pH = pK_e + log $[HO^-]$** .

En toute rigueur $\text{pH} = -\log a(H_3O^+)$. En milieu suffisamment dilué, on pourra considérer que l'activité est égale à la concentration : $a(H_3O^+) = [H_3O^+]$.

Classement des couples acides faibles/bases faibles

QCM et exercices

1 Parmi ces propositions concernant les couples acide faible/base faible, lesquelles sont correctes ?

- a. Un acide faible est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton.
- b. Plus l'acide faible est fort, plus la base conjuguée est forte.
- c. Plus la base faible est forte, plus l'acide conjugué est faible.
- d. Plus un acide faible est fort, plus il est dissocié en solution aqueuse.
- e. Plus une base faible est forte plus elle cède facilement un proton.

2 Parmi ces propositions concernant les constantes thermodynamiques associées aux couples acide faible/base faible, lesquelles sont correctes ?

- a. Plus un acide faible est fort, plus la constante d'acidité K_a associée au couple acide faible/base faible est élevée.
- b. Plus un acide faible est fort, plus le pK_a du couple acide faible/base faible est élevé.
- c. Plus une base faible est faible, plus la constante de basicité K_b associée au couple acide faible/base faible est élevée.
- d. Plus le pK_a d'un couple est grand plus le K_b est petit.
- e. Pour tous les couples acide faible/base faible, on a $pK_a + pK_b = 7$.

3 Le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ vaut 4,8. Soit une solution d'acide acétique dans l'eau, pour cette solution, on peut dire que :

- a. L'acide est complètement dissocié en sa base conjuguée.
- b. La dilution favorise la dissociation.
- c. Si on dissout 0,10 mol d'acide acétique dans 1,0 L d'eau, à l'équilibre la moitié de l'acide est dissocié.
- d. CH_3COO^- est une base forte.

4 On donne les pK_a suivants :

$$pK_a (\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-) = 2,9$$

$$pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

$$pK_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- a. NH_3 est un acide faible.
- b. À concentration égale dans l'eau, l'acide acétique est plus dissocié que l'ion ammonium.
- c. ClCH_2COOH est l'acide faible le plus fort des espèces ci-dessus.
- d. $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ est la base faible la plus forte des espèces ci-dessus.
- e. CH_3COO^- est la base faible la plus faible des espèces ci-dessus.

Réponses : 1. a.c.d. 2. a. 3. b. 4. b.c.

Explications

Les acides forts réagissent totalement avec l'eau, donc tous de la même façon ; ils ne peuvent pas être classés.

En revanche tous les acides faibles ne sont pas équivalents. Un acide faible est d'autant plus fort qu'il se déprotonne facilement, c'est-à-dire qu'il libère dans l'eau plus de sa base conjuguée A^- .

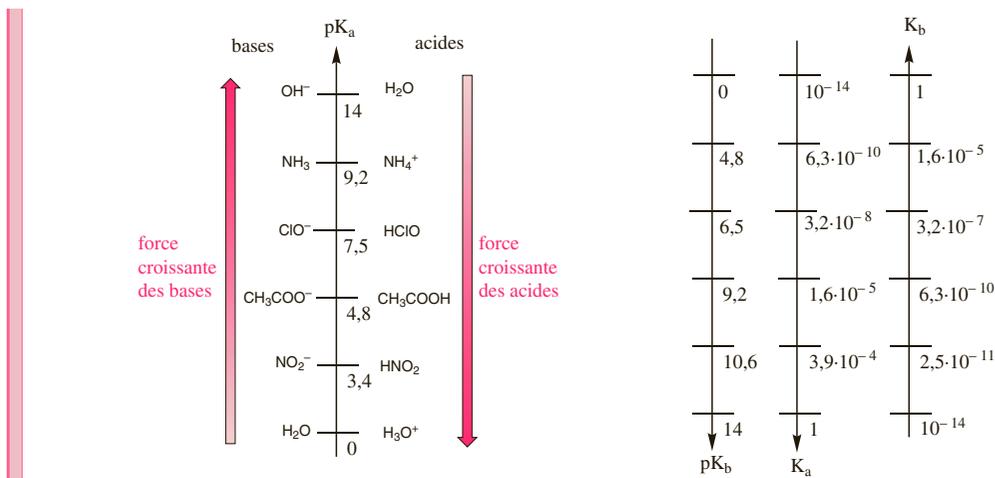
- La force d'un acide faible est caractérisé par la constante de l'équilibre entre cet acide et l'eau : $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$; $K_a = [H_3O^+][A^-]/[AH]$; K_a est appelée **constante d'acidité** du couple AH/A^- .
- La constante de l'équilibre entre une base faible et l'eau s'appelle **constante de basicité** : $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$; $K_b = [AH][OH^-]/[A^-]$.

Les deux constantes sont liées par la relation $K_a K_b = K_e$.

Pour caractériser un couple acide faible/base faible, on utilise souvent son pK_a défini par $pK_a = -\log K_a$ (soit $K_a = 10^{-pK_a}$) ou son pK_b défini par $pK_b = -\log K_b$ (soit $K_b = 10^{-pK_b}$).

Ces deux grandeurs sont liées par $pK_a + pK_b = pK_e$.

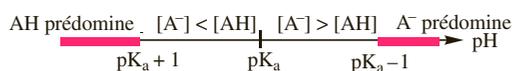
K_a , K_b , pK_a et pK_b sont donc des grandeurs permettant de quantifier la force des acides et bases faibles : plus un acide faible est fort, plus il cède facilement un H^+ , plus la constante d'acidité K_a est grande, plus le pK_a est petit, plus la base conjuguée est faible, plus la constante de basicité K_b est petite, plus le pK_b est grand.



À partir de $K_a = [H_3O^+][A^-]/[AH]$, on peut écrire

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Si $[A^-] > [AH]$ alors $pH > pK_a$, pour que $[A^-] > 10 \cdot [AH]$ il faut $pH > pK_a + 1$, on dit alors que A^- prédomine, on a donc le diagramme de prédominance suivant :



Le coefficient de dissociation d'un acide faible mesure la proportion d'acide dissocié : $\alpha = [A^-]/([AH] + [A^-])$. Plus l'acide faible est fort plus l'acide est dissocié, plus α est grand. D'après le principe de Le Chatellier, lorsqu'on ajoute de l'eau, l'équilibre $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ est déplacé vers la formation de la base faible, α augmente : la dilution favorise la dissociation de l'acide.

On peut monter la relation suivante $\alpha = \sqrt{K_a / 2}$ qui permet de retrouver ces résultats.

Calculs de pH : acides forts et bases fortes

QCM et exercices

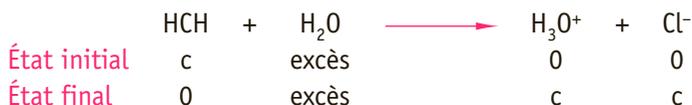
- 1** En supposant qu'à la concentration étudiée, les hypothèses habituelles sont vérifiées, calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration :
- $$c = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
- 2** Parmi les affirmations suivantes concernant les acides forts HCl et HBr, lesquelles sont correctes ?
- a. Le pH d'une solution aqueuse de HCl à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est égal à 1.
 - b. Le pH d'une solution aqueuse de HCl à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est égal au pH d'une solution de HBr à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - c. Le pH d'une solution aqueuse de HCl à $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est égal à $-0,8$.
 - d. Le pH d'une solution aqueuse de HCl à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est égal à 3.
 - e. Le pH d'une solution aqueuse de HCl à $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est égal à 10.
- 3** Laquelle de ces valeurs est la plus proche de la valeur du pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- a. 1.
 - b. 6.
 - c. 7.
 - d. 8.
 - e. 13.
- 4** En supposant qu'à la concentration étudiée, les hypothèses habituelles sont vérifiées, calculer le pH d'une solution obtenue en dissolvant 0,12 g de soude NaOH dans 500 mL d'eau.
- On donne $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 5** Laquelle de ces valeurs est la plus proche de la valeur du pH d'une solution aqueuse de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) à la concentration $c = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
- a. 1.
 - b. 4.
 - c. 7.
 - d. 10.
 - e. 14.
- 6** On dispose d'une solution de potasse ($\text{K}^+ + \text{HO}^-$) à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On procède à la dilution suivante : on prélève 10,0 mL de la solution et on la verse dans une fiole de 500 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Parmi les affirmations suivantes concernant la solution obtenue, lesquelles sont correctes ?
- a. La solution est basique.
 - b. La concentration en ions OH^- est égale à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - c. La concentration en ions H_3O^+ est égale à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - d. On peut appliquer la formule $\text{pH} = \text{pK}_e + \log c$ où c est la concentration en potasse dans la solution.
 - e. Le pH de la solution vaut 12,7.
 - f. Le pH de la solution vaut 11.
 - g. Le pH de la solution vaut 3.

Réponses : 1. pH = 2,8. 2. b. d. 3. c. 4. pH = 11,8. 5. c. 6. a.b.d.f.

Explications

Un acide fort se déprotone totalement dans l'eau.

Si on considère la dissociation de c mol de chlorure d'hydrogène par litre d'eau, on peut écrire :



Attention, ce tableau présente une approximation, on a négligé les ions H₃O⁺ initialement présents, c'est-à-dire ceux provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

Avec cette hypothèse, on peut écrire que la concentration en H₃O⁺ dans la solution est égale à la concentration initiale en acide fort : [H₃O⁺] = c . Et comme $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, on a **pH = - log c**. Pour pouvoir négliger l'autoprotolyse de l'eau, il faut trouver un pH inférieur à 6,5, c'est-à-dire que la concentration en acide fort doit être supérieur à 10^{-6,5}. Pour des concentrations plus faibles, le calcul du pH nécessite la prise en compte des H₃O⁺ provenant de l'autoprotolyse de l'eau et la résolution d'une équation du second degré, le résultat est proche de 7 (très légèrement inférieur) puisque le milieu est très faiblement acide.

Une base forte se protone totalement dans l'eau. Par extension la soude et la potasse qui se dissolvent totalement dans l'eau en libérant l'ion HO⁻ sont considérées comme des bases fortes, ce sont même les plus utilisées en pratique.

Si on considère la dissociation de c mol de soude par litre d'eau, on peut écrire :



Ici encore, le tableau néglige la concentration en ions HO⁻ initialement présents, c'est-à-dire ceux provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

Avec cette hypothèse, on peut écrire que la concentration en HO⁻ dans la solution est égale à la concentration initiale en base forte : [HO⁻] = c . Or [H₃O⁺] = K_e/[HO⁻] = K_e/ c . D'où $\text{pH} = -\log K_e/c$, soit **pH = 14 + log c**. Pour pouvoir négliger l'autoprotolyse de l'eau, il faut trouver un pH supérieur à 7,5, c'est-à-dire que la concentration en base forte doit être supérieur à 10^{-7,5}. Pour des concentrations plus faibles, le calcul du pH nécessite la prise en compte des HO⁻ provenant de l'autoprotolyse de l'eau et la résolution d'une équation du second degré, le résultat est proche de 7 (très légèrement supérieur) puisque le milieu est très faiblement basique.

La relation $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est vrai qu'en milieu suffisamment dilué. Pour des solutions trop concentrées ($c > 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), il faut prendre en compte l'activité de l'ion [H₃O⁺], les deux formules précédentes ne sont donc plus applicables.

Bilan

	Formule	Domaine de validité
Acide fort	pH = - log c	1,3 < pH < 6,5 soit $5 \cdot 10^{-2} < c < 10^{-6,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Base forte	pH = 14 + log c	7,5 < pH < 12,7 soit $5 \cdot 10^{-2} < c < 10^{-6,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Calcul de pH : acides faibles et bases faibles

QCM et exercices

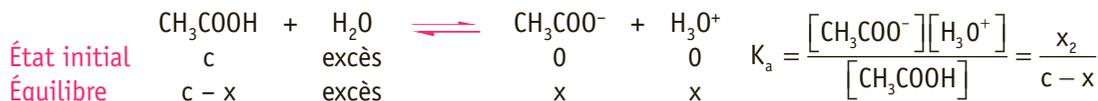
- 1** En supposant qu'à la concentration étudiée, les hypothèses habituelles sont vérifiées, calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide acétique à la concentration : $9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne le pK_a du couple : $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.
- 2** On prépare une solution en dissolvant 1,24 g de chlorure d'ammonium NH_4Cl dans 250,0 mL d'eau. Parmi ces valeurs, laquelle s'approche le plus du pH de la solution ? On donne $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{N}} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.
- a. 1,0. c. 5,1. e. 11,1.
 b. 4,1. d. 7,0. f. 13.
- 3** Quelle est la valeur du pH d'une solution aqueuse d'acétate de sodium à $2,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? On donne $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.
- 4** On prépare de l'ammoniaque en dissolvant 200 mL du gaz ammoniac NH_3 dans un volume total de 250 mL d'eau. Parmi ces valeurs, laquelle s'approche le plus de la valeur du pH de la solution obtenue ?
On donne $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et le volume molaire des gaz $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- a. 1,5. c. 10,9. e. 11,4.
 b. 5,3. d. 11,1. f. 12,5.
- 5** On dispose d'une solution d'acide chloroacétique à la concentration : $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On procède à une dilution au 1/50^e.
On donne $\text{pK}_a (\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-) = 2,90$.
Parmi les affirmations suivantes concernant la solution obtenue, lesquelles sont correctes ?
- a. L'acide trichloroacétique est un acide fort.
 b. Pour estimer le pH de la solution, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau.
 c. Pour estimer le pH de la solution, on peut négliger la dissociation de l'acide.
 d. Le pH de la solution vaut 3,80.
 e. L'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable.
 f. Pour estimer le pH, il faut résoudre une équation du second degré.
 g. Le pH de la solution vaut 4,71.

Réponses : 1. pH = 3,4. 2. c. 3. pH = 8,6. 4. c. 5. b.f.

Explications

La réaction d'un acide faible avec l'eau est partielle et donne lieu à un équilibre caractérisé par une constante d'équilibre, la constante d'acidité K_a .

Lors de la réaction de l'acide acétique à la concentration c sur l'eau, seule une fraction de l'acide se dissocie, si on note x cette fraction, on peut écrire :



Dans ce cas encore, l'autoprotolyse de l'eau a été négligée, il faudra donc pour que cette approximation soit valable trouver un pH inférieur à 6,5.

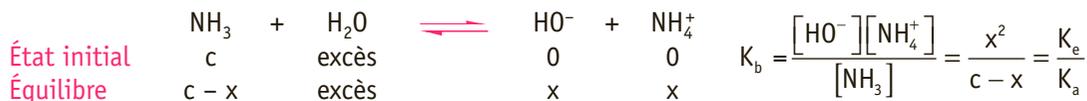
Le calcul du pH de la solution nécessite la détermination de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, c'est-à-dire de x .

Le calcul de x est rendu possible par l'utilisation de la constante d'acidité $K_a = x^2/(c - x)$ qui peut se mettre sous la forme $x^2 + K_a x - K_a c = 0$. La concentration est la racine positive de cette équation.

Cependant, le calcul peut être simplifié si l'acide est très faiblement dissocié, c'est-à-dire si la valeur de x est négligeable devant c . On a alors $K_a = x^2/c$ soit $x = \sqrt{(K_a c)}$ ce qui conduit à la formule simplifiée **pH = 1/2 (pK_a - log c)**. Pour que cette formule soit applicable, il faut que la concentration acide dissocié en base faible soit négligeable, il faut être dans le domaine de prédominance de l'acide et donc trouver un pH < pK_a - 1. Dans le cas contraire, il est nécessaire de résoudre l'équation du second degré.

La réaction d'une base faible avec l'eau est partielle et donne lieu à un équilibre caractérisée par une constante d'équilibre, la constante d'acidité $K_b = K_e / K_a$.

On considère la réaction de c mol d'ammoniac par litre d'eau, soit x la fraction d'ammoniac protoné.



On néglige l'autoprotolyse de l'eau ce qui nécessite de trouver un pH supérieur à 7,5.

On peut calculer le pH en déterminant x , c'est-à-dire $[\text{HO}^-]$, à partir de l'équation du second degré découlant de la constante de basicité : $K_b = x^2/(c - x)$ qui donne $x^2 + K_b x - K_b c = 0$. La concentration en OH^- est la racine positive de cette équation. À partir de $[\text{HO}^-]$, on trouve $[\text{H}_3\text{O}^+]$ puis le pH.

Le calcul peut être simplifié si on suppose que la base se protone très faiblement alors x est négligeable devant c . On a alors $K_b = x^2/c$ soit $x = \sqrt{(K_b c)}$, comme $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/x$ et $K_b = K_e / K_a$, on obtient la formule simplifiée **pH = 1/2 (pK_e + pK_a + log c)**. Pour que cette formule soit applicable, il faut que la proportion de base protonée soit négligeable, il faut être dans le domaine de prédominance de la base et donc trouver un pH > pK_a + 1. Dans le cas contraire, il est nécessaire de résoudre l'équation du second degré.

	Hypothèses	Formule du pH	Domaine de validité
Acide faible	Autoprotolyse de l'eau négligeable Acide très faiblement dissocié	1/2 (pK _a - log c)	pH < 6,5 pH < pK _a - 1
Base faible	Autoprotolyse de l'eau négligeable Base très faiblement protonée	1/2 (pK _e + pK _a + log c)	pH > 7,5 pH > pK _a + 1

QCM et exercices

1 Parmi ces propositions concernant l'acide sulfurique H_2S en solution aqueuse diluée, lesquelles sont correctes ?

- a. Le pK_a du couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ est inférieur au pK_a du couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.
- b. Le pK_a du couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ est supérieur au pK_a du couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.
- c. La constante d'acidité K_a du couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ est inférieure à celle du couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.
- d. La constante d'acidité K_a du couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ est supérieure à celle du couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.
- e. HS^- est un ampholyte.
- f. S^{2-} est un ampholyte.

2 On donne les pK_a du polyacide H_3PO_4 :

$$\text{pK}_{a1} = 2,1; \text{pK}_{a2} = 7,2; \text{pK}_{a3} = 12,1.$$

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- a. pK_{a2} est associé au couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PO}_4^{3-}$.
- b. pK_{a1} est associé au couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$.
- c. À $\text{pH} = 1$, l'espèce PO_4^{3-} est prédominante.
- d. À $\text{pH} = 8$, l'espèce HPO_4^{2-} est prédominante.
- e. À $\text{pH} = 10$, l'espèce PO_4^{3-} est prédominante.

3 Parmi ces propositions concernant les solutions tampons dans l'eau, lesquelles sont correctes ?

- a. Le pH d'une solution tampon est très sensible à une dilution modérée.
- b. Le pouvoir tampon d'une solution tampon augmente lorsque l'on diminue sa concentration.
- c. En mélangeant n mol d'acide faible AH de n mol d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$, on obtient une solution tampon.
- d. En mélangeant n mol d'acide faible AH de $n/2$ mol d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$, on obtient une solution tampon.
- e. En mélangeant n mol d'acide faible AH de $2n$ mol d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$, on obtient une solution tampon.
- f. Le pH d'une solution tampon est donnée par la formule $\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{acide}]/[\text{base}])$.

4 Calculer le pH d'une solution du sulfure d'hydrogène H_2S à la concentration :
 $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{On donne : } \text{pK}_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0; \text{pK}_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,9.$$

5 Calculer le pH d'une solution de l'ampholyte AH^- à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 Sachant que $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = 6,0; \text{pK}_a(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = 10,0$.

Réponses : 1. a.d.e. 2. b. d. 3. d. 4. pH = 4,5. 5. pH = 8,0.

Explications

Un **polyacide** est une espèce pouvant céder plusieurs protons. Une **polybase** est une espèce pouvant capter plusieurs protons.

$pK_a(H_2S/HS^-) = 7,0$; $pK_a(HS^-/S^{2-}) = 12,9$. H_2S peut céder deux protons, c'est un diacide; S^{2-} peut capter deux protons, c'est une dibase. On peut tracer le diagramme de prédominance suivant :



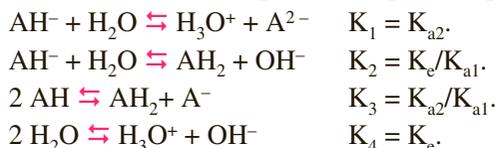
Pour un polyacide, si l'écart de pK_a entre les deux premières acidités est supérieur à deux, seule la première acidité compte pour le calcul du pH. Si la première acidité est forte on utilisera donc $pH = -\log c$; si la première acidité est faible $pH = 1/2 (pK_a - \log c)$. De la même manière pour une polybase, si l'écart de pK_a entre les deux premières basicités est supérieur à deux, seule la première basicité compte pour le calcul du pH. Si la première basicité est forte on utilisera donc $pH = 14 + \log c$; si la première basicité est faible $pH = 1/2 (pK_a + pK_e + \log c)$.

Pour une solution du sulfure d'hydrogène à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en négligeant l'autoprotolyse de l'eau et la dissociation de l'acide, on aura donc $pH = (7,0 - \log 1,0 \cdot 10^{-2}) = 4,5$. On vérifie $pH < 6,5$ et $pH < pK_a - 1$.

Un **ampholyte** est une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

HS^- est un ampholyte : c'est l'acide du couple HS^-/S^{2-} et la base du couple H_2S/HS^- .

Lorsqu'un ampholyte est mis en solution dans l'eau, plusieurs équilibres peuvent avoir lieu :



Si pK_{a1} n'est pas trop proche de zéro, pK_{a2} pas trop proche de 14 et que la solution n'est pas trop diluée, la réaction 3 est prédominante. On a alors en solution $[AH_2] = [A^-]$ et $K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2$.

On peut déterminer le pH en utilisant la relation $pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2})$.

Une **solution tampon** est constituée du mélange d'un acide faible et de sa base faible conjuguée en proportions égales ou voisines.

Leur pH est calculé par la relation $pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$.

Ces solutions sont peu sensibles à la dilution car leur pH dépend d'un rapport de concentration. Leur pH varie peu lorsque l'on ajoute une quantité modérée d'acide ou de base. Le pouvoir tampon est le meilleur quand $[A^-] = [AH]$, on a alors $pH = pK_a$.

QCM et exercices

1 Parmi ces propositions concernant les réactions acide-base, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction entre un acide fort et une base forte est toujours spontanée.
- b. La réaction entre un acide fort et une base forte est toujours quantitative.
- c. La réaction entre un acide faible et une base forte est toujours spontanée.
- d. La réaction entre un acide faible et une base forte est toujours quantitative.
- e. La réaction entre un acide faible et une base faible est toujours spontanée.
- f. La réaction entre un acide faible et une base faible est toujours quantitative.
- g. Une réaction acide-base est spontanée entre l'acide le plus fort et la base la plus faible.

2 Le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ vaut 4,8. Calculer la constante de la réaction entre l'acide acétique et la base forte soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).**3** On souhaite préparer une solution contenant 0,025 mol de SO_4^{2-} et 0,075 mol de HSO_4^- à partir d'une solution de H_2SO_4 à $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution de soude à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Parmi les mélanges suivants, le(s)quel(s) conduisent à la solution attendue ?

- a. Dans une fiole de 600 mL on introduit 400 mL de la solution de H_2SO_4 à $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 75 mL de la solution de soude à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- b. Dans une fiole de 600 mL on introduit 40 mL de la solution de H_2SO_4 à $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 25 mL de la solution de soude à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- c. Dans une fiole de 600 mL on introduit 400 mL de la solution de H_2SO_4 à $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 125 mL de la solution de soude à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- d. Dans une fiole de 600 mL on introduit 200 mL de la solution de H_2SO_4 à $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 100 mL de la solution de soude à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

4 On donne les pK_a suivants :

$$pK_a (\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-) = 2,9.$$

$$pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8.$$

$$pK_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2.$$

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction entre CH_3COOH et NH_3 est spontanée.
- b. La réaction entre CH_3COOH et NH_3 est quantitative.
- c. La réaction entre $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ et les ions H_3O^+ est spontanée.
- d. La réaction entre $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ et les ions H_3O^+ est quantitative.
- e. La réaction entre CH_3COOH et $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ est spontanée.
- f. La réaction entre CH_3COOH et $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ est quantitative.

Réponses : 1. a.b.c. 2. $K = 1,58 \cdot 10^9$. 3. c. 4. a.b.c.

Explications

Une réaction acide-base est un échange de proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

Cet équilibre est plus ou moins déplacé en fonction des espèces mises en jeu.

Si la constante d'équilibre K est supérieure à 1, la réaction est spontanée; si elle est supérieure à 10^4 , la réaction est quantitative.

- **Acide fort-base forte.**

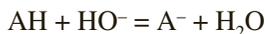
Quelles que soient la base forte et l'acide fort mis en jeu la réaction s'écrit :



$$K = 1/[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 1/K_e = 10^{14}.$$

La réaction est toujours spontanée et quantitative, on écrira : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

- **Acide faible-base forte.**

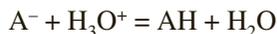


$$K = [\text{A}^-]/[\text{AH}][\text{HO}^-] = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{AH}][\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_a/K_e = 10^{14 - \text{p}K_a}$$

Comme $\text{p}K_a < 14$, $K > 1$ et la réaction est toujours spontanée.

La réaction est quantitative si $K > 10^4$, c'est-à-dire si $K_a < 10^{10}$ soit $\text{p}K_a < 10$.

- **Acide fort-base faible.**

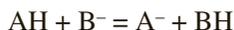


$$K = [\text{AH}]/[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 1/K_a = 10^{-\text{p}K_a}.$$

Comme $\text{p}K_a > 0$, $K > 1$ et la réaction est toujours spontanée.

La réaction est quantitative si $K > 10^4$ c'est-à-dire si $K_a < 10^4$ soit $\text{p}K_a > 4$.

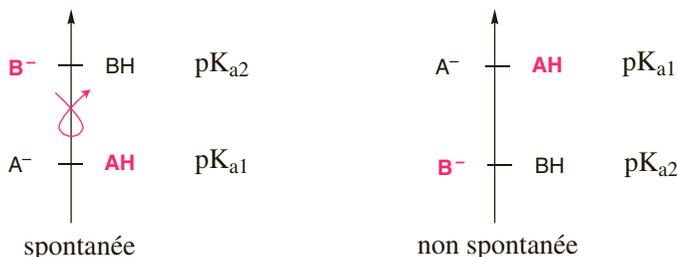
- **Acide faible-base faible.**



$$K_{a1} (\text{AH}/\text{A}^-) K_{a2} (\text{BH}/\text{B}^-).$$

$$K = [\text{A}^-][\text{BH}]/[\text{AH}][\text{B}^-] = [\text{A}^-][\text{BH}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{AH}][\text{B}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1}/K_{a2} = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}}.$$

La réaction est spontanée si $K > 1$ c'est-à-dire si $K_{a1} > K_{a2}$ soit $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$: la réaction est spontanée entre l'acide le plus fort avec la base la plus forte, c'est la règle mnémotechnique du gamma.



La réaction est quantitative si $K > 10^4$ si $K_{a1} > 10^4 K_{a2}$ c'est-à-dire si $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} - 4$.

Dosages acido-basiques

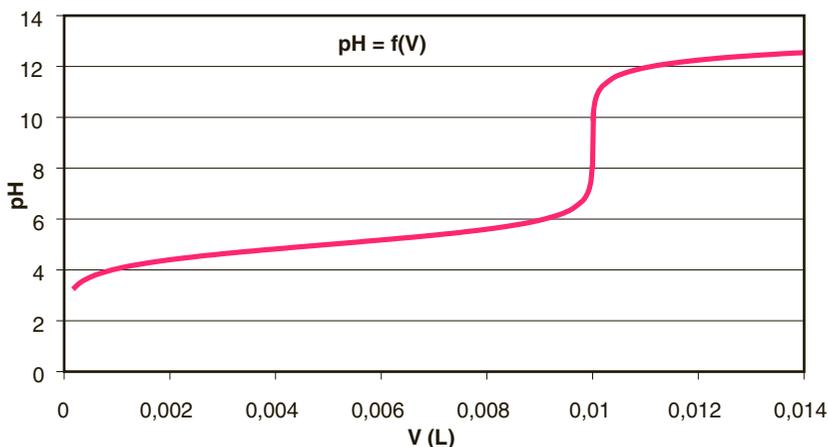
QCM et exercices

- 1 Calculer le volume équivalent du dosage d'un volume $V_a = 50,0$ mL d'une solution d'acide acétique à la concentration $c_a = 2,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par la soude à la concentration $c_b = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 2 Parmi ces propositions concernant le dosage d'un monoacide faible par une base forte, lesquelles sont correctes ?
 - a. La réaction est quantitative si le $\text{p}K_a$ du couple auquel appartient l'acide faible est supérieur à 10.
 - b. Le saut de pH est d'autant plus marqué que l'acide faible est fort.
 - c. À l'équivalence le pH est égal au $\text{p}K_a$ du couple auquel appartient l'acide faible.
 - d. La solution obtenue à la demi-équivalence est une solution tampon.
 - e. Le pH initial est acide.
 - f. Le pH à l'équivalence est acide.

- 3 Calculer le pH de la solution aqueuse obtenue au point de neutralisation d'une solution contenant un acide faible AH de constante d'acidité $K_a = 1,38 \cdot 10^{-4}$ à la concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution de potasse ($\text{K}^+ + \text{HO}^-$). On négligera la dilution lors de l'ajout de potasse et on supposera que les hypothèses habituelles sont vérifiées.

- 4 On donne la courbe de pH en fonction du volume de soude versé pour le dosage d'une solution d'acide acétique :



Parmi ces indicateurs colorés, lesquels peuvent être utilisés pour détecter l'équivalence ?

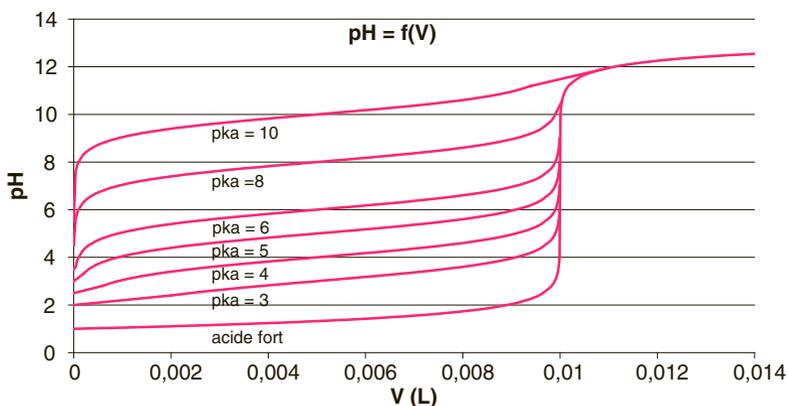
- a. Hélianthine, zone de virage 3,1 – 4,4.
- b. BBT, zone de virage 6,0 – 7,6.
- c. Phénolphaléine, zone de virage 8,3 – 10,0.

Réponses : 1. $V_{\text{eq}} = 12,0 \text{ mL}$. 2. b. d. e. 3. $\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log c) = 8,4$. 4. b.c.

Explications

Les réactions acide-base quantitatives peuvent être mises à profit pour des dosages titrimétriques. Un dosage acido-basique consiste à faire réagir quantitativement l'acide à doser (respectivement la base) avec une solution de base (respectivement d'acide) appelée solution titrante, de concentration connue. La détermination du volume équivalent, c'est-à-dire le volume de titrant nécessaire pour consommer entièrement l'espèce à doser, permet de remonter à la concentration de l'espèce à doser. À l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}}$ soit $c_a V_a = c_b V_b$. La réaction support du dosage d'un monoacide par une monobase forte est $\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$, elle est quantitative si $\text{pK}_a < 10$, c'est-à-dire pour un acide fort ou un acide faible pas trop faible. L'équivalence peut être détectée par mesure du pH. L'équivalence se traduit en effet par un saut de pH caractéristique.

Pour le dosage d'un volume $V_a = 100 \text{ mL}$ d'acide à la concentration $c_a = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par la soude à la concentration $c_b = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ dépend de la force de l'acide.



Le saut de pH est d'autant plus marqué que l'acide est fort. Le volume équivalent est déterminé par la méthode des tangentes ou des dérivées, ici $V_{\text{beq}} = 10,0 \text{ mL}$.

- À l'équivalence du dosage d'un acide fort par une base forte, le milieu est neutre, $\text{pH} = 7$.
- À l'équivalence du dosage d'un acide faible par une base forte, on a une solution de base faible, $\text{pH} > 7$.

Pour le dosage d'un acide faible, à la demi-équivalence la moitié de l'acide a été transformé en sa base faible conjuguée, on a dans le bécher $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$, soit $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Le dosage d'un polyacide par une base forte donnera des sauts discernables si l'écart de pK_a entre les acidités est supérieur à 4.

Le dosage d'une monobase par un monoacide fort a pour réaction de dosage $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$, elle est quantitative si $\text{pK}_a > 4$, c'est-à-dire pour une base forte ou une base faible pas trop faible. Le pH décroît au cours du dosage, l'équivalence se traduit par un saut de pH d'autant plus marqué que la base est forte. À l'équivalence, le pH est acide pour une base faible, neutre pour une base forte. À la demi-équivalence $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Un indicateur acido-basique est un couple acide base présentant des formes acide HInd et basique Ind^- de couleurs différentes. L'indicateur doit être choisi de manière à ce que sa zone de virage soit incluse dans le saut de pH.

Équilibres de complexation

QCM et exercices

1 Parmi les espèces suivantes, lesquelles peuvent être utilisées comme ligands ?

- a. H_2O .
- b. NH_3 .
- c. H^+ .
- d. $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$.
- e. Cl^- .
- f. NH_4^+ .

2 Parmi les espèces suivantes, lesquelles sont des complexes ?

- a. $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- b. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.
- c. $\text{Al}(\text{HO})_4^-$.
- d. $\text{Ni}(\text{en})_2$.

3 Donner l'expression de la constante de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

4 Dans une fiole de 100,0 ml, on introduit $1,0 \cdot 10^{-3}$ d'ions Fe^{3+} et $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions SCN^- , on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. On donne $\beta([\text{FeSCN}]^{2+}) = 1\ 000$. Parmi les affirmations suivantes concernant les concentrations à l'équilibre, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction de complexation est quantitative.
- b. À l'équilibre, $[\text{FeSCN}]^{2+} \approx 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- c. Pour trouver les concentrations à l'équilibre, il est nécessaire de résoudre une équation du second degré.
- d. À l'équilibre, $[\text{FeSCN}]^{2+} \approx 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- e. À l'équilibre, $[\text{Fe}^{3+}] \approx 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5 On donne $\beta([\text{CuSCN}]^+) = 50$ et $\beta([\text{FeSCN}]^{2+}) = 1\ 000$. On considère la réaction suivante : $[\text{CuSCN}]^+ + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons [\text{FeSCN}]^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ de constante d'équilibre K.

Parmi les affirmations suivantes concernant cette réaction, lesquelles sont correctes.

- a. La réaction est quantitative.
- b. La réaction est spontanée.
- c. $K = 1\ 000$.
- d. $K = 5 \cdot 10^{-2}$.
- e. $K = 20$.
- f. $K = 50$.

Réponses : 1. a.b.d.e. 2. b.c.d. 3. $\beta = ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2)$. 4. c.e. 5. b.e.

Explications

Un **complexe** est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un ion métallique central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés **ligands**.

Le métal central doit accepter les électrons, il doit disposer d'orbitale incomplète, c'est souvent un élément de transition.

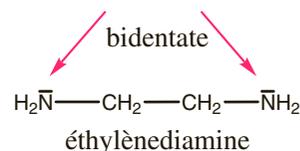
Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co , Co^{2+} , Ni , Ni^{2+} ...

Les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ qui ne sont pas des métaux de transition, peuvent aussi donner des complexes.

Les ligands doivent posséder des doublets non liants :

H_2O , NH_3 , HO^- , Cl^- , SCN^- , CN^- ...

Un ligand polydentate peut se lier au métal par plusieurs atomes différents.



La constante globale de formation d'un complexe β (ou K_f) est la constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe à partir du métal et des ligands constitutifs.



$$\beta \text{ (ou } K_f) = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

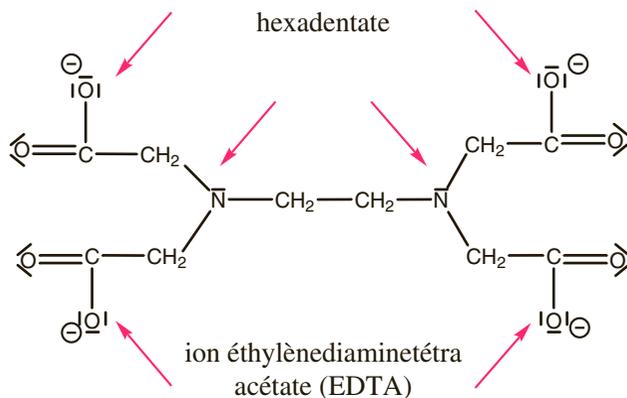
L'inverse de la constante globale de formation d'un complexe est appelée constante globale de dissociation du complexe :

$$K_d = 1/\beta.$$

$$pK_d = -\log K_d = \log \beta \text{ soit } K_d = 10^{-pK_d} \text{ et } \beta = 10^{pK_d}.$$

Pour le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $pK_d = 7,2$.
 $\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 10^{7,2}$.

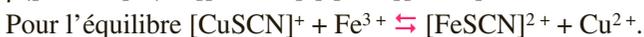
Plus pK_d est grand plus β est grand, plus l'équilibre de formation est déplacé vers la formation du complexe, plus le complexe est stable.



Lorsqu'on a compétition entre deux métaux pour un ligand (ou entre deux ligands pour un métal), la constante de l'équilibre de transcomplexation dépend des constantes de formation des complexes mis en jeu. L'équilibre est déplacé vers la formation du complexe le plus stable, c'est-à-dire celui de plus grande constante de formation.

$$\beta([\text{CuSCN}]^+) = \frac{[\text{CuSCN}]^+}{[\text{Cu}^{2+}][\text{SCN}^-]} = 50.$$

$$\beta([\text{FeSCN}]^{2+}) = \frac{[\text{FeSCN}]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 1\,000.$$



$$K = \frac{([\text{FeSCN}]^{2+}) [\text{Cu}^{2+}]}{([\text{Fe}^{3+}] [\text{CuSCN}]^+)} = \beta([\text{FeSCN}]^{2+})/\beta([\text{CuSCN}]^+) = 20.$$

Le complexe du cuivre étant moins stable que celui du fer, cette réaction est spontanée, la différence des constantes étant faibles, elle n'est pas quantitative.

QCM et exercices

- 1** À température ambiante, la solubilité du chlorure d'argent AgCl dans l'eau pure vaut $s = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?
- a. Pour le chlorure d'argent, on a la relation $K_s = s^2$.
 - b. Pour le chlorure d'argent, on a la relation $K_s = 4 s^3$.
 - c. Pour le chlorure d'argent, on a la $K_s = 1,1 \cdot 10^{-14}$.
 - d. Pour le chlorure d'argent, on a la $pK_s = 9,7$.
 - e. La solubilité du chlorure d'argent est supérieure dans une solution contenant déjà des ions Cl^- .
- 2** À température ambiante, le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 est $K_s = 1,0 \cdot 10^{-12}$. Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?
- a. Pour le chromate d'argent, on a la relation $K_s = s^2$.
 - b. Pour le chromate d'argent, on a la relation $K_s = 4 s^3$.
 - c. La solubilité du chlorure d'argent vaut $s = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - d. La solubilité du chlorure d'argent vaut $s = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 3** Pour les précipités suivants, établir la relation entre la solubilité s et le produit de solubilité K_s .
- a. BiI_3 ,
 - b. $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.
 - c. $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- 4** Parmi les solides ioniques suivants, lequel est le moins soluble (on donne entre parenthèse la valeur du pK_s) ?
- a. AgCl ($pK_s = 9,7$).
 - b. Ag_2CrO_4 ($pK_s = 12,0$).
 - c. PbBr_2 ($pK_s = 4,6$).
 - d. PbI_2 ($pK_s = 7,9$).
- 5** Calculer la solubilité du chlorure d'argent AgCl de $pK_s 9,7$ dans une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réponses : 1. a.d. 2. b.c. 3. a. $K_s = 27 s^4$ b. $K_s = 108 s^5$ c. $K_s = 4 s^3$ 4. a. 5. $s' = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

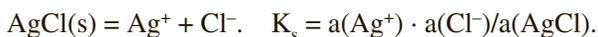
Explications

Une solution aqueuse s'obtient en dissolvant un soluté dans l'eau qui constitue le solvant. La dissolution est le phénomène de mise en solution du soluté, c'est un phénomène limité, on dit qu'on a une solution saturée quand on ne peut plus ajouter de soluté dans le solvant.

La **solubilité** d'un soluté dans un solvant est la quantité maximale de composé que l'on peut dissoudre par litre de solvant. $s = n/V$ (s en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ou $s_m = m/V$ (s_m en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Certains composés ioniques sont très peu solubles, leur dissolution conduit à un équilibre. Deux phases coexistent : la phase solide et la phase aqueuse qui contient les ions dissous.

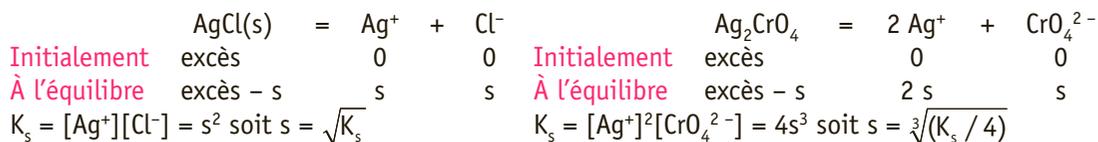
À cet équilibre de dissolution est associée une constante d'équilibre appelé **produit de solubilité** K_s .



Or AgCl est un solide donc $a(\text{AgCl}) = 1$ et pour les concentrations utilisées $a(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+]$ et $a(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-]$. On retiendra donc $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

Par définition $\text{p}K_s = -\log K_s$ soit $K_s = 10^{-\text{p}K_s}$.

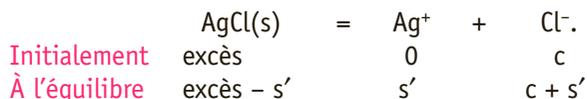
La relation entre solubilité et produit de solubilité dépend de la stœchiométrie du composé.



Pour comparer la solubilité de solides ioniques de stœchiométrie différente, il ne suffit pas de comparer les valeurs de K_s , il faut calculer s .

La solubilité d'un composé ionique est plus faible dans une solution contenant déjà ces ions constitutifs que dans l'eau pure, c'est **l'effet d'ions communs**.

Supposons que l'on veuille dissoudre le précipité AgCl dans une solution contenant déjà des ions Cl^- à la concentration c (solution de chlorure de sodium par exemple). Pour calculer la nouvelle solubilité s' dans cette solution, on procède de la manière suivante :



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s'(c + s').$$

On suppose que $s' \ll c$, on a alors $s' = K_s/c$.

Il faut alors penser à vérifier l'hypothèse $s' \ll c$ (soit en général $s' < c/100$). Dans le cas où cette hypothèse n'est pas vérifiée, il est nécessaire de résoudre l'équation du second degré $s'^2 + cs' - K_s = 0$.

Réactions de précipitation

QCM et exercices

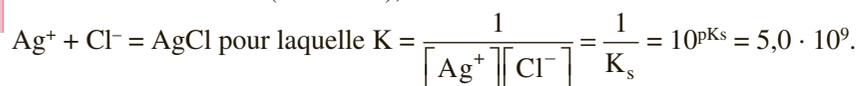
- 1** On prépare 1,0 litre de solution contenant $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol d'iodure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{I}^-$) et $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$). On donne le produit de solubilité de l'iodure de plomb : $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 9,0$. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?
- a. L'iodure de plomb précipite.
 - b. La solution est saturée.
 - c. Le produit ionique est inférieur au K_s .
 - d. $P_i = 5,0 \cdot 10^{-9}$.
 - e. Les ions coexistent en solution, sans précipiter.
- 2** On dispose d'une solution de chlorure de sodium à la concentration $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer la concentration limite d'ions Ag^+ que peut contenir la solution avant que le précipité de chlorure d'argent AgCl ne précipite. On donne $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$.
- 3** On donne $\text{p}K_s = 4,6$ pour le solide ionique PbCl_2 . Parmi les mélanges suivants, lesquels conduisent à la formation d'un précipité de chlorure de plomb ?
- a. 10,0 mL d'une solution de nitrate de plomb à la concentration $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10,0 mL d'une solution de chlorure de sodium à la concentration $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - b. 10,0 mL d'une solution de nitrate de plomb à la concentration $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10,0 mL d'une solution de chlorure de sodium à la concentration $8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - c. 10,0 mL d'une solution de nitrate de plomb à la concentration $8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10,0 mL d'une solution de chlorure de sodium à la concentration $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 4** On donne pour les hydroxydes métalliques suivants : $\text{p}K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,2$ et $\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10,7$. On dispose d'une solution contenant des ions Ca^{2+} et des ions Mg^{2+} tous deux à la concentration $c = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On augmente progressivement le pH de la solution par ajout de soude sans dilution. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?
- a. L'hydroxyde de calcium est plus soluble que l'hydroxyde de magnésium.
 - b. Lorsque le pH augmente, l'hydroxyde de magnésium précipite avant l'hydroxyde de calcium.
 - c. L'hydroxyde de calcium précipite pour un pH environ égal à 7,8.
 - d. L'hydroxyde de calcium précipite pour un pH environ égal à 12,8.
 - e. À $\text{pH} = 9,2$ les ions Ca^{2+} sont majoritairement précipités alors que les ions Mg^{2+} sont libres.
- 5** Calculer le pH de précipitation d'une solution contenant des ions Fe^{3+} à la concentration $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$.
- 6** Calculer le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de magnésium. On donne $\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10,7$.

Réponses : 1. c.e. 2. $[Ag^+]_{\max} = 4,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 3. b. (attention à la dilution)
4. a.b.d. 5. $\text{pH} = 2,35$. 6. $\text{pH} = 10,53$.

Explications

La réaction de précipitation est la réaction au cours de laquelle le précipité se forme à partir de ces ions constitutifs. Il s'agit d'un équilibre, caractérisé par une constante d'équilibre $K = \frac{1}{K_s}$ où K_s est le produit de solubilité du précipité.

Pour AgCl , $\text{p}K_s = 9,7$. Si on mélange une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), on observe la réaction suivante :



Pour déterminer s'il y a précipitation du solide C_xA_y lorsque l'on mélange une solution contenant l'ion C^{p+} à une solution contenant l'ion A^{q-} , on calcule le produit ionique P_i (quelques fois appelé quotient de réaction Q_r). $P_i = [\text{C}^{p+}]^x[\text{A}^{q-}]^y$. Les concentrations sont les concentrations apportées dans le mélange, avant une éventuelle réaction de précipitation.

Les ions C^{p+} et A^{q-} peuvent coexister dans la solution en dessous d'une certaine concentration. La valeur limite des concentrations pour lesquelles le solide précipite est déterminée grâce au produit de solubilité.

- Si $P_i < K_s$, les ions sont en concentration insuffisante pour que le solide précipite, on est hors équilibre, la solution n'est pas saturée et le solide n'apparaît pas.
- Si $P_i = K_s$, on est à la limite de précipitation, le solide n'apparaît pas mais la solution est saturée.
- Si $P_i > K_s$, la limite de précipitation est atteinte, le solide précipite, la réaction de précipitation consomme les ions libres de telle manière qu'à l'équilibre, les concentrations soient $[\text{C}^{p+}]^x[\text{A}^{q-}]^y = K_s$.

De nombreux ions métalliques donnent avec les ions HO^- des précipités appelés hydroxydes métalliques. Tant que la concentration en HO^- est faible, les ions métalliques sont libres. Quand le pH augmente, la concentration en HO^- atteint le seuil de précipitation et l'hydroxyde métallique apparaît. La valeur de pH pour laquelle le solide apparaît dépend du $\text{p}K_s$ de l'hydroxyde métallique, de sa stœchiométrie et de la concentration en ions métalliques.

L'hydroxyde de fer III est très peu soluble, $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$. Pour une concentration en Fe^{3+} égale à $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le pH de précipitation se calcule de la manière suivante :

Tant que $[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 < K_s$, les ions Fe^{3+} sont libres. Le solide apparaît dès que $[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3$

atteint la valeur du K_s soit $[\text{HO}^-] = \sqrt[3]{(K_s/[\text{Fe}^{3+}])}$. La relation $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ permet de trouver la valeur en ions H_3O^+ et la relation $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ donne le pH. Le solide précipite pour les conditions suivantes : $[\text{HO}^-] \geq 2,25 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} \leq 2,35$. C'est le pH limite au-delà duquel, l'hydroxyde de fer III apparaît. Pour $\text{pH} < 2,35$, les ions Fe^{3+} sont libres.

QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- a. Une oxydation est une perte d'électron.
- b. Une réduction est une perte d'électron.
- c. Un oxydant est une espèce susceptible de gagner des électrons.
- d. Un réducteur est une espèce susceptible de gagner des électrons.
- e. L'oxydation correspond à une diminution du nombre d'oxydation.
- f. La réduction correspond à une diminution du nombre d'oxydation.

2 Parmi les couples suivants, lesquels sont des couples redox ?

- a. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.
- b. $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.
- c. H^+/H_2 .
- d. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- e. $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}$.
- f. $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$.
- g. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
- h. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

3 Déterminer le nombre d'oxydation du soufre dans les espèces suivantes.

- a. H_2S .
- b. SO_4^{2-} .
- c. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- d. $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

4 Déterminer le nombre d'oxydation du chlore dans les espèces suivantes.

- a. Cl_2 .
- b. HCl .
- c. ClO_4^- .
- d. Cl^- .
- e. ClO^- .

5 Parmi les séquences suivantes, laquelle donne les espèces azotées par ordre croissant du nombre d'oxydation de l'atome d'azote ?

- a. $\text{NH}_4^+ < \text{NH}_2\text{OH} < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{NO}_2^- < \text{N}_2$.
- b. $\text{NH}_4^+ < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_2\text{OH} < \text{N}_2 < \text{NO}_2^-$.
- c. $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_4^+ < \text{NH}_2\text{OH} < \text{N}_2 < \text{NO}_2^-$.
- d. $\text{N}_2 < \text{NH}_4^+ < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{NO}_2^- < \text{NH}_2\text{OH}$.
- e. $\text{N}_2 < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_4^+ < \text{NO}_2^- < \text{NH}_2\text{OH}$.
- f. $\text{NH}_4^+ < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{N}_2 < \text{NH}_2\text{OH} < \text{NO}_2^-$.

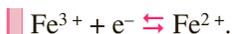
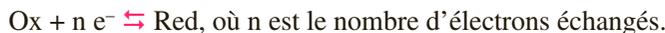
Réponses : 1. a.c.f. 2. a.c.d.f.g. 3. a. - II, b. +VI, c. + II, d. + 5/2. 4. a. 0, b. - I, c. + VII, d. - I, e. +I. 5. b.

Explications

Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter des électrons.

Un **réducteur** est une espèce susceptible de céder des électrons.

À tout oxydant est associé un réducteur par la demi-équation électronique :



On dit que Ox et Red sont conjugués, ils forment un couple redox.



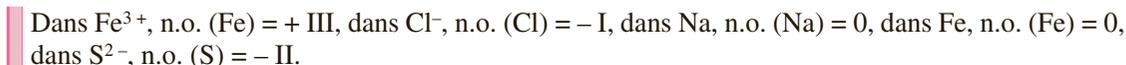
Une **oxydation** est une perte d'électrons.

Une **réduction** est un gain d'électrons.

Un couple redox est caractérisé par une constante thermodynamique, le **potentiel standard d'oxydo-réduction** noté E° et s'exprimant en volt.

Le **nombre d'oxydation** (n.o.) d'un élément dans une espèce permet de déterminer l'état d'oxydation de l'élément. Il indique la perte ou le gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre. C'est un nombre algébrique noté en chiffre romain. Il est déterminé grâce à certaines règles.

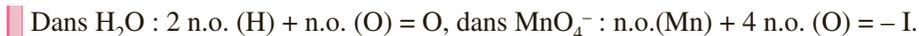
- Le n.o. d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge de l'espèce.



- Dans une liaison covalente, les électrons sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électro-négatif.



- Dans les édifices polyatomiques, la somme des n.o. des éléments est égale à la charge globale.



- Dans les composés usuels, le nombre d'oxydation de l'oxygène est - II, celui de l'hydrogène est + I.

Exception : dans H_2O_2 , n.o. (O) = - I, dans les hydrures tels que NaH n.o. (H) = - I.

■ Pour déterminer le nombre d'oxydation de l'élément Cl dans l'espèce ClO_4^- , on procédera de la manière suivante : n.o.(Cl) + 4 n.o. (O) = - I or n.o. (O) = - II soit n.o. (Cl) = - I - 4(- II) = + VII.

L'oxydation correspond à une augmentation du nombre d'oxydation.

La réduction correspond à une diminution du nombre d'oxydation.

Réactions d'oxydo-réduction

QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant les réactions d'oxydo-réduction, lesquelles sont correctes ?

- a. Lors d'une réaction redox, l'oxydant est oxydé.
- b. Lors d'une réaction redox, l'oxydant est réduit.
- c. Lors d'une réaction redox, l'oxydant oxyde le réducteur.
- d. Lors d'une réaction redox, l'oxydant voit son n.o. croître.
- e. Une réaction redox est un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur d'un même couple.

2 Parmi les réactions suivantes, lesquelles sont des réactions d'oxydo-réduction ?

- a. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^- + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.
- b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{I}^-$.
- c. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$.
- d. $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$.
- e. $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

3 Équilibrer les demi-équations électroniques pour les couples suivants.

- a. Fe^{2+}/Fe .
- b. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- c. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
- d. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.
- e. I_2/I^- .

4 Équilibrer les équations-bilan des réactions redox suivantes.

- a. MnO_4^- et I^- .
- b. Fe^{3+} et I^- .
- c. MnO_4^- et Fe^{2+} .

5 On donne l'équation bilan de la réaction redox suivante :



Que valent les coefficients stœchiométriques ?

- a. $a = 1, b = 2, c = 8, d = 2, e = 2, f = 4$.
- b. $a = 2, b = 3, c = 16, d = 4, e = 3, f = 11$.
- c. $a = 1, b = 3, c = 14, d = 1, e = 3, f = 7$.
- d. $a = 4, b = 9, c = 20, d = 4, e = 9, f = 19$.

Réponses : 1. b.c. 2. c.e. 3. a. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$, b. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, c. $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, d. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$. e. $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$. 4. a. $2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{I}_2$, b. $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$, c. $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$. 5. b.

Explications

Une réaction d'oxydo-réduction ou réaction redox est un échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur appartenant à deux couples différents.

Lors de cette réaction, l'oxydant gagne des électrons, il est réduit, il oxyde le réducteur. Le réducteur perd des électrons, il est oxydé, il réduit l'oxydant.

L'écriture de l'équation-bilan d'une réaction redox nécessite l'écriture des demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu.

- On équilibre la demi-équation en élément subissant la modification du nombre d'oxydation

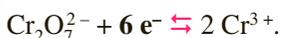


- On calcule le nombre n d'électrons échangés, n est égal à la variation de nombre d'oxydation.

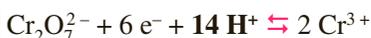


→
 $\Delta\text{n.o.} = \text{III}$ par atome de chrome

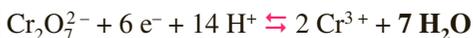
Comme il y a 2 Cr, 6 électrons sont échangés.



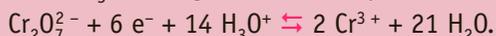
- On équilibre les charges en milieu acide c'est-à-dire avec des H^+ . Si on veut écrire la demi-équation en milieu basique, on ajoutera de chaque côté de l'équation autant de HO^- qu'il y a de H^+ .



- On équilibre en H et en O avec des molécules d'eau (ça doit tomber juste !!).



Les ions H^+ n'existant pas en solution dans l'eau, il peut être demandé de les écrire sous la forme H_3O^+ , en ajoutant de chaque côté de l'équation autant de H_2O qu'il y a de H^+ .



En redox, l'écriture H^+ est cependant souvent tolérée.

Il faut ensuite combiner les 2 demi-équations afin de faire disparaître les électrons.

Pour la réaction entre MnO_4^- et Fe^{2+} on écrit les deux demi-équations électroniques et on multiplie la deuxième par 5 pour que chaque couple échange le même nombre d'électrons.



QCM et exercices

1 Parmi ces propositions concernant les couples oxydant/réducteur, lesquelles sont correctes ?

- a. Plus le potentiel standard du couple est élevé, plus l'oxydant est fort.
- b. Plus l'oxydant est fort, plus le réducteur conjugué est fort.
- c. Plus le réducteur est fort, plus l'oxydant conjugué est faible.
- d. Plus le potentiel standard du couple est élevé, plus le réducteur est faible.

2 On donne les potentiels standards suivants :

$$E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V.}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V.}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V.}$$

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- a. Cr^{3+} est l'oxydant du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.
- b. Fe^{2+} est l'oxydant du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- c. Fe^{2+} est l'oxydant du couple Fe^{2+}/Fe .
- d. Fe^{2+} est l'oxydant le plus fort des espèces citées ci-dessus.
- e. Fe est le réducteur le plus fort des espèces citées ci-dessus.

3 On donne les potentiels standards suivants :

$$E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V.}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V.}$$

$$E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V.}$$

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V.}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V.}$$

Parmi les réactions suivantes lesquelles sont spontanées ?

- a. $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}_2$.
- b. $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$.
- c. $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+}$.
- d. $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}$.
- e. $\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}^-$.
- f. $\text{Mn}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$.

4 On donne les potentiels standards suivants :

$$E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V.}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V.}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V.}$$

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

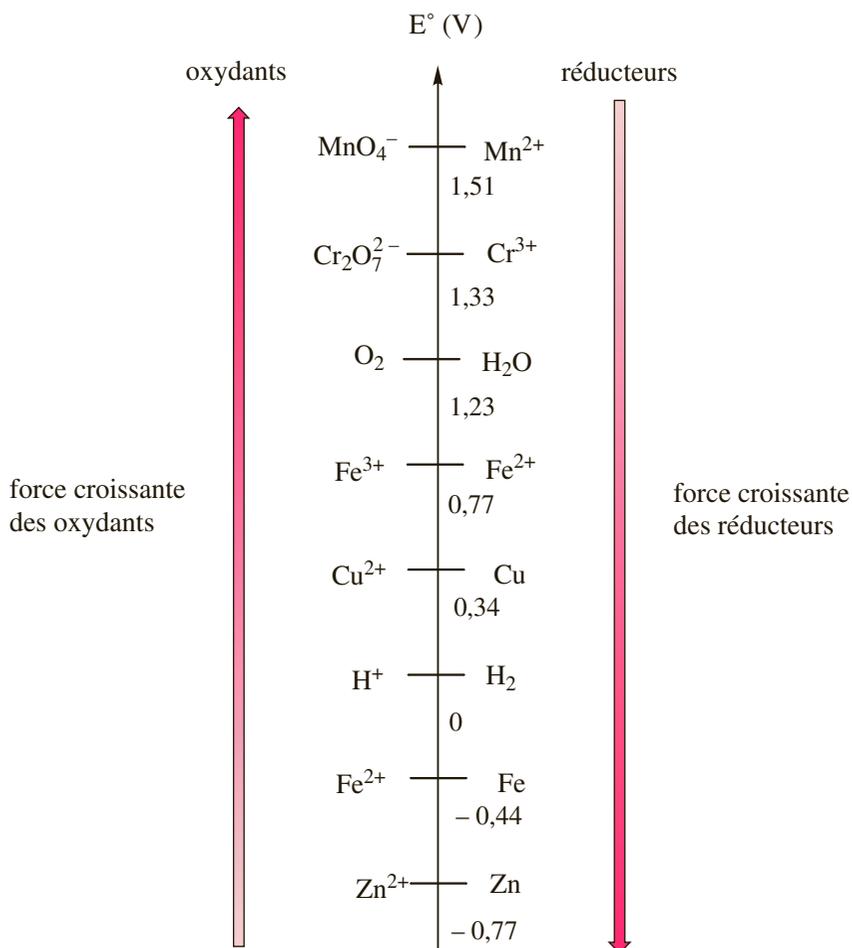
- a. La réaction entre Fe^{3+} et Fe est spontanée.
- b. La réaction entre Fe^{3+} et Fe est quantitative.
- c. La réaction entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Fe^{3+} est quantitative.
- d. La réaction entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Fe^{2+} se fait jusqu'à la consommation quasi-totale du réactif limitant.

Réponses : 1. a.c.d. 2. c.e. 3. c.d. 4. a.b.d.

Explications

Un couple redox est caractérisé par une constante thermodynamique : le **potentiel standard d'oxydoréduction** E° .

Plus le E° est grand, plus l'oxydant du couple est fort, plus le réducteur du couple est faible. On peut ainsi classer les couples redox.



La réaction s'effectue spontanément ($K > 1$) dans le sens où l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort : on retrouve la règle du γ utilisée pour les réactions acide base.

Les réactions redox donnent lieu à des équilibres mais souvent les constantes sont soit toutes petites, et la réaction ne se fait pas, soit très grandes et la réaction se fait jusqu'à disparition du réactif limitant.

On retient généralement qu'une réaction spontanée est quantitative si $\Delta E^\circ > 0,25 \text{ V}$ (cette valeur sera expliquée plus loin).

Les piles

QCM et exercices

1 Parmi ces propositions concernant les piles, lesquelles sont correctes ?

- a. Une pile est l'association de deux électrodes à l'aide d'un fil métallique et d'une jonction électrolytique.
- b. Les électrons se déplacent dans la jonction électrolytique.
- c. La cathode est le siège d'une oxydation.
- d. Dans une pile, la cathode constitue le pôle positif.

2 Parmi les électrodes suivantes, lesquelles sont des électrodes de première espèce ?

- a. Cu^{2+}/Cu .
- b. $\text{H}^+/\text{H}_2/\text{Pt}$.
- c. Ag^+/Ag .
- d. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$.
- e. $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$.

3 On considère une pile constituée des deux électrodes suivantes : Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn . On donne les potentiels standards suivants :

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V.}$$

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V.}$$

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- a. Lorsque la pile débite, Zn est oxydé.
- b. Lorsque la pile débite, Zn^{2+} est réduit.
- c. L'électrode Cu^{2+}/Cu est siège d'une oxydation.
- d. L'électrode Cu^{2+}/Cu est siège d'une réduction.
- e. L'électrode Cu^{2+}/Cu constitue le pôle positif.

Réponses : 1. a.d. 2. a.b.c. 3. a.d.e.

Explications

Les réactions d'oxydo-réduction mettent en jeu des transferts d'électrons. En séparant l'oxydant et le réducteur et en les reliant par un fil métallique, il est donc envisageable de faire circuler dans ce fil un courant électrique. C'est le principe de fonctionnement d'une pile. Une pile est constituée de deux demi-piles.

Une **demi-pile** ou **électrode** est constituée de l'oxydant et du réducteur d'un couple redox ainsi que d'un conducteur électrique (pouvant éventuellement être le réducteur du couple, s'il s'agit d'un métal). On distingue trois types d'électrodes :

- Une électrode de première espèce est constituée d'un métal plongeant dans une solution contenant l'un des ces ions métalliques. Les électrodes à gaz pour lesquelles une des espèces est sous forme gazeuse entre dans cette catégorie

■ Cu^{2+}/Cu , Ag^+/Ag , $\text{H}^+/\text{H}_2/\text{Pt}$ (électrode à hydrogène)

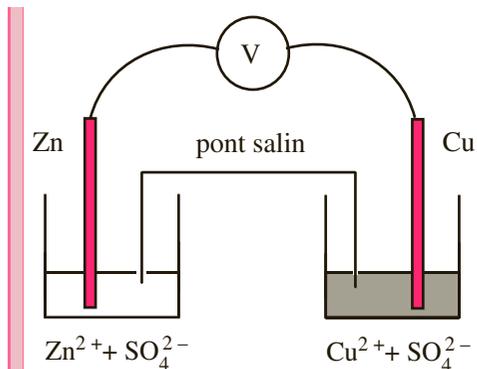
- Une électrode de deuxième espèce est constituée d'un métal, d'un composé peu soluble d'un cation de ce métal et d'une solution contenant l'anion du précipité.

■ $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (électrode au calomel).

- Une électrode de troisième espèce est constituée d'un métal inerte plongeant dans une solution contenant les formes oxydée et réduite d'un couple.

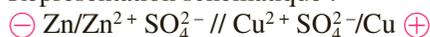
■ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$.

L'association de deux électrodes à l'aide d'un fil métallique et d'une jonction électrolytique assurant l'électroneutralité des solutions constitue une pile.



Pile Daniell

Représentation schématique :



Lorsqu'on relie les deux demi-piles, l'oxydant le plus fort est réduit en métal, le réducteur le plus fort est oxydé en ion métalliques. L'électrode siège d'une oxydation est l'**anode**, l'électrode siège d'une réduction est la **cathode**. Les électrons sont générés à l'anode et se dirigent vers la cathode : l'anode est le pôle négatif, la cathode le pôle positif. Conventionnellement, on place l'anode à gauche et la cathode à droite.

Une électrode est caractérisée par une grandeur physique, appelée **potentiel** notée E et s'exprimant en volt. Il est impossible de mesurer directement, le potentiel d'une électrode, mais on peut mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes (tension). La différence de potentiel entre l'électrode de droite et l'électrode de gauche, lorsque la pile ne débite pas s'appelle la f.e.m de la pile :

$$\mathcal{E} = V_D - V_G = V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}} \quad (\mathcal{E} \text{ en volts}).$$

Pour attribuer un potentiel électrique à toutes les électrodes, il est nécessaire de choisir une électrode de référence. Cette électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène (ESH) constituée du couple H^+/H_2 et d'un fil de platine dans les conditions suivantes dites standards : $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH} = 0$) et $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$. On lui attribue le potentiel standard 0 V .

QCM et exercices

1 Écrire la loi de Nernst pour les couples suivants :

- a. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
 b. Fe^{2+}/Fe .
 c. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

2 On donne le potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$. Quel est le potentiel redox d'une électrode constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions MnO_4^- et Mn^{2+} à la concentration $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à $\text{pH} = 2$?

- a. 1,70 V. d. 1,32 V.
 b. 1,51 V. e. 0,57 V.
 c. 1,49 V.

3 On considère la réaction entre Fe^{3+} et Sn^{2+} mettant en jeu les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. Parmi ces expressions, laquelle est celle de la constante d'équilibre K de la réaction ?

- a. $K \approx 10^{(E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}))/0,059}$.
 b. $K \approx 10^{2(E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}))/0,059}$.
 c. $K \approx 10^{(E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))/0,059}$.
 d. $K \approx 10^{2(E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))/0,059}$.

4 On donne à 298 K les potentiels standards suivants :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V.}$$

Parmi les affirmations suivantes, concernant la réaction à 298 K entre les ions MnO_4^- et les ions Fe^{2+} , lesquelles sont correctes ?

- a. $K \approx 5,2 \cdot 10^{62}$.
 b. $K \approx 1,9 \cdot 10^{-63}$.
 c. $K \approx 3,5 \cdot 10^{12}$.
 d. $\Delta_r G^\circ \approx 357 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 e. $\Delta_r G^\circ \approx -357 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 f. La réaction est exergonique.

5 Pour la réaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Pb}^{2+}$, on donne $\Delta_r G^\circ = -90,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$. En déduire le potentiel standard du couple Pb^{2+}/Pb .

Données :

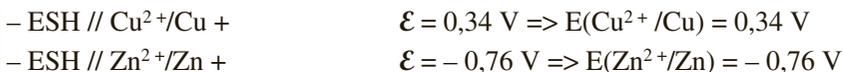
$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } F = 96\,485 \text{ C.}$$

$$\text{À } T = 298 \text{ K, } RT/nF \ln 10 = 0,059.$$

Réponses : 1. Voir cours. 2. d. 3. b. 4. a.e.f. 5. $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$

Explications

Le potentiel d'oxydo-réduction d'un couple redox est la f.e.m. d'une pile dans laquelle l'électrode de gauche est l'électrode standard à hydrogène ($V_G = 0 \text{ V}$) et l'électrode de droite est constituée du couple considéré.



Ce potentiel dépend de la température et de la concentration de toutes les espèces intervenant dans les demi-équations électroniques. Lorsque ces espèces sont dans un état particulier dit état standard ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 0$, $P = 1 \text{ bar}$), le potentiel mesuré est le potentiel standard du couple, on le note $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$.

La relation entre le potentiel d'électrode et la concentration de toutes les espèces intervenant dans les demi-équations électroniques est donnée par la **loi de Nernst**.

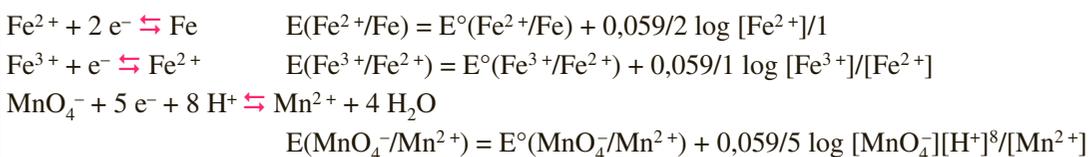
Pour le couple $\alpha \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{ Red}$. $E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta} \right)$

R est la constante de gaz parfait, F la constante de Faraday et T la température en Kelvin.

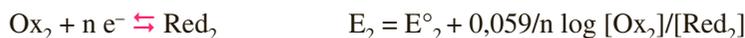
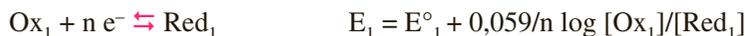
En toute rigueur, il s'agit de l'activité des espèces. Pour les espèces en solution, l'activité est égale à la concentration; pour l'eau et les solides, l'activité est égale à 1.

Il ne faut pas oublier les autres espèces intervenant dans la demi-équation (H^+ par exemple), leur coefficient stœchiométrique se retrouve en exposant.

Sachant que $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $F = 96 485 \text{ C}$, à $T = 298 \text{ K}$, on a $\frac{RT}{nF} \ln 10 = 0,059$. On peut retenir : $E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + 0,059/n \log \left(\frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta} \right)$,



À partir de la loi de Nernst, il est possible d'évaluer la constante d'équilibre K d'une réaction redox.



À l'équilibre, les deux couples sont au même potentiel $E_1 = E_2$.

On trouve $E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0,059/n \log [\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2] - 0,059/n \log [\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1] = 0,059/n \log K$.

Soit $K = 10^{n(E^\circ_1 - E^\circ_2)/0,059}$.

On retrouve que la réaction est spontanée si $K > 1$, c'est-à-dire si $E^\circ_1 > E^\circ_2$ (l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort) et que la réaction est quantitative si $K > 10^4$, c'est-à-dire si $n(E^\circ_1 - E^\circ_2)/0,059 > 4$. Dans le cas le plus défavorable où $n = 1$, il faut $E^\circ_1 - E^\circ_2 > 0,236 \text{ V}$, on retient $\Delta E^\circ > 0,25 \text{ V}$.

D'après $\Delta E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0,059/n \log K = RT/nF \ln K$ et en utilisant $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, on peut écrire :

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ.$$

QCM et exercices

1 Parmi ces propositions concernant l'électrode au calomel saturée, lesquelles sont correctes ?

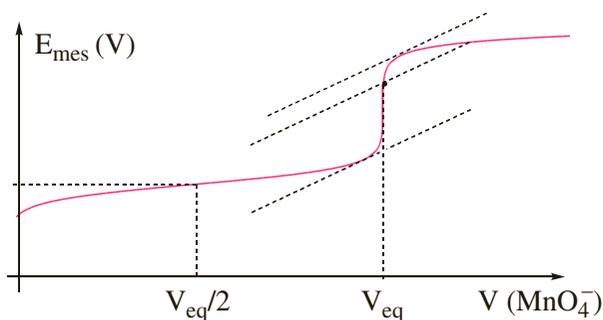
- a. Cette électrode met en jeu le couple Hg^+/Hg .
- b. Le potentiel de cette électrode dépend du pH.
- c. Il s'agit d'une électrode de deuxième espèce.
- d. Pour cette électrode la loi de Nernst s'écrit $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + 0,059 \log(1/[\text{Cl}^-]^2)$.
- e. Pour cette électrode la loi de Nernst s'écrit $E(\text{Hg}^+/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}^+/\text{Hg}) + 0,059 \log([\text{Hg}^+])$.

2 On considère le dosage potentiométrique des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- . On donne les potentiels standards suivants :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V.}$$

On obtient la courbe de titrage suivante.



Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- a. Avant l'équivalence, le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ impose son potentiel.
- b. Après l'équivalence, le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ impose son potentiel.
- c. À l'équivalence, $E_{\text{mes}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.
- d. Le volume équivalent se lit sur la courbe au niveau du saut de potentiel.
- e. À l'équivalence $n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{MnO}_4^-)$.

Réponses : 1. c.d. 2. a.d.

Explications

Les réactions d'oxydo-réduction quantitatives et rapides peuvent être mises à profit dans des titrages. Un dosage potentiométrique consiste à suivre le potentiel d'une électrode de mesure constituée d'un fil métallique plongé dans le mélange réactionnel au fur et à mesure de l'ajout du titrant. Le potentiel n'étant pas directement mesurable, on mesure la différence de potentiel entre cette électrode et une électrode de référence.

L'électrode de référence la plus souvent utilisée est l'électrode au calomel saturée :

Cette électrode met en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$.

La demi-équation électronique s'écrit :



Le potentiel de cette électrode s'écrit, d'après la loi de Nernst :

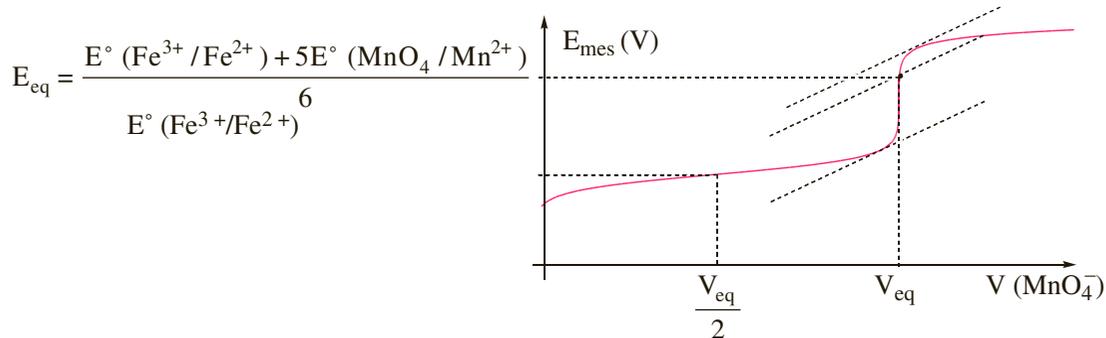
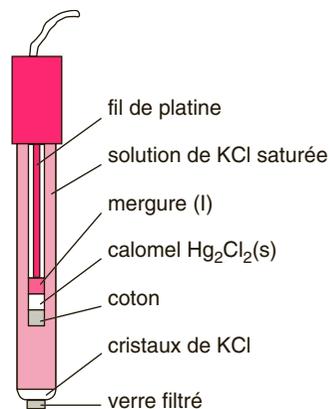
$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + 0,059/2 \log(1/[\text{Cl}^-]^2).$$

Le potentiel d'une électrode de référence doit être constant, on y arrive en utilisant une solution saturée de KCl (on s'assure que la solution est saturée grâce à la présence de cristaux de KCl en excès). D'après la loi de Nernst, si $[\text{Cl}^-]$ est constante, $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})$ est constante. Dans les conditions usuelles, $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,244 \text{ V}$

Pour le dosage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- , d'équation



La courbe $E_{\text{mes}} = f(V(\text{MnO}_4^-))$ a l'allure suivante :



Avant l'équivalence, le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ impose son potentiel. À la demi-équivalence la moitié des ions Fe^{2+} ont été transformés en Fe^{3+} , le terme en logarithme s'annule dans la loi de Nernst et

$$E_{\text{mes}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}).$$

Après l'équivalence, le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ impose son potentiel.

L'équivalence s'accompagne d'une forte variation de potentiel.

À l'équivalence $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 n(\text{MnO}_4^-)$ soit $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 c(\text{MnO}_4^-) \cdot V_{\text{eq}}/V(\text{Fe}^{2+})$.

En toute rigueur, la détermination du volume équivalent par la méthode des tangentes doit prendre en compte les coefficients stœchiométriques.

QCM et exercices

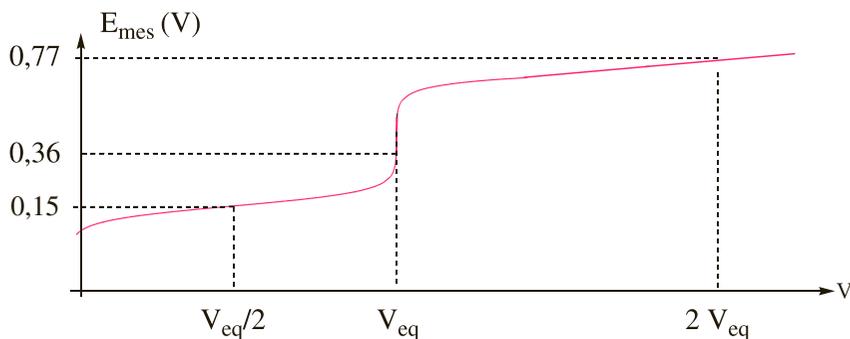
- 1 On dose une solution d'ions ferreux Fe^{2+} par une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$). Les ions MnO_4^- sont violets intenses, les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et Mn^{2+} sont faiblement colorés. On donne les potentiels standards suivants :

$$E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \text{ et } E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- a. Lors du dosage, les ions Mn^{2+} sont oxydés en MnO_4^- .
- b. Lors du dosage, les ions Fe^{2+} sont réduits en Fe^{3+} .
- c. Pour faire un dosage colorimétrique, il est nécessaire d'ajouter à la solution titrée un indicateur coloré.
- d. L'équivalence est marquée par le passage du mélange réactionnel de l'incolore au violet.
- e. L'équivalence est marquée par la décoloration du mélange réactionnel.
- 2 Pour le dosage décrit en 1., on obtient les résultats suivants : pour doser $V_0 = 10,0 \text{ ml}$ de la solution d'ions Fe^{2+} , on utilise une solution de MnO_4^- à la concentration $c = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On trouve un volume équivalent de $V_{\text{eq}} = 14,6 \text{ mL}$. Calculer la concentration c_0 en Fe^{2+} .
- a. $c_0 = 1,46 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- b. $c_0 = 2,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- c. $c_0 = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- d. $c_0 = 1,04 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 3 On donne la courbe de dosage potentiométrique d'une solution de Sn^{2+} par les ions Fe^{3+} . On donne $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.



Parmi ces indicateurs colorés, lesquels peuvent être utilisés pour détecter l'équivalence ?

- a. Acide indigotetrasulfonique, $E^\circ = 0,37 \text{ V}$.
- b. Bleu de méthylène, $E^\circ = 0,53 \text{ V}$.
- c. Diphenylamine, $E^\circ = 0,76 \text{ V}$.
- d. Orthophénanthroline ferreuse, $E^\circ = 1,06 \text{ V}$.
- 4 On dose $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de diiode I_2 par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La décoloration caractéristique de l'équivalence est obtenue pour un volume équivalent de $5,85 \text{ mL}$. Calculer la concentration en diiode.
- On donne les couples : I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Réponses : 1. d. 2. a. 3. a.b. 4. $2,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Explications

Lorsque l'une des espèces intervenant dans le dosage présente une coloration intense, il est possible de détecter le volume équivalent grâce à un changement de couleur.

- C'est le cas du dosage d'un réducteur par MnO_4^- : tant que le réducteur est présent, les ions MnO_4^- violets intenses sont réduits en Mn^{2+} incolores; quand le réducteur est totalement dosé, les ions MnO_4^- en excès colorent la solution en rose.
- Le dosage du diiode I_2 , brun en solution, par un réducteur (souvent $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) qui donne des ions I^- incolores peut également être suivi par colorimétrie.

La réaction support du dosage s'écrit : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

La disparition du diiode se traduit par la décoloration de la solution, à l'équivalence la solution passe du jaune à l'incolore. Pour accentuer la couleur du diiode et permettre une meilleure détection de l'équivalence, on introduit généralement de l'empois d'amidon qui donne avec le diiode un complexe bleu-nuit très intense, donc visible à très faible concentration. L'équivalence se

traduit alors par le passage du bleu à l'incolore. À l'équivalence $n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$.

Quand aucune espèce mise en jeu ne présente de couleur suffisamment marquée, on peut utiliser des indicateurs colorés d'oxydo-réducteur qui présentent des propriétés comparables aux indicateurs acido-basiques : il s'agit d'un couple rédox pour lequel les formes oxydée et réduite présentent des couleurs différentes.

L'indicateur est caractérisé par un potentiel standard. Le changement de couleur se fait aux alentours de cette valeur de potentiel. Pour être adapté, l'indicateur doit changer de couleur au moment de l'équivalence, donc au moment du saut de potentiel, il faut donc que sa zone de virage soit contenue dans le saut de potentiel.

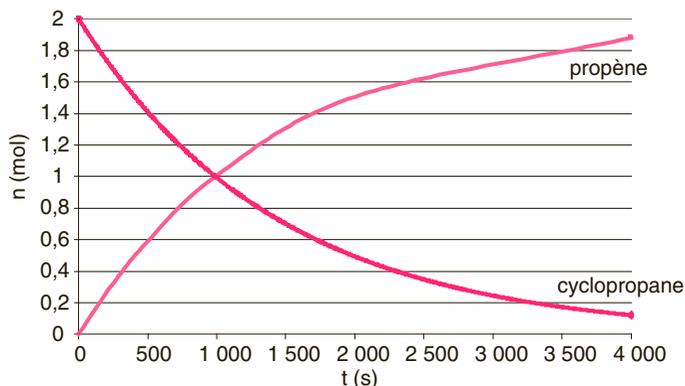
Vitesses de formation et de disparition

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant la vitesse des réactions chimiques, lesquelles sont correctes ?

- a. La vitesse volumique de formation d'un produit s'exprime en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.
- b. La vitesse de formation d'un produit s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- c. La vitesse volumique de disparition d'un réactif s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- d. La vitesse de disparition d'un réactif est négative.
- e. La vitesse de disparition du réactif est toujours égale à la vitesse de formation du produit.

2 On considère la réaction cyclopropane (g) → propène (g). On donne l'évolution des quantités de matière en cyclopropane et en propène au cours du temps.



Parmi ces affirmations concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?

- a. La vitesse moyenne de disparition du cyclopropane entre $t = 0$ s et $t = 1\,000$ s s'écrit $V_d(\text{cyclohexane})_{\text{moy}} = (n_{1\,000}(\text{cyclohexane}) - n_0(\text{cyclohexane})) / (t_{1\,000} - t_0)$.
- b. La vitesse instantanée de formation du propène au temps t est la dérivée temporelle de la quantité de matière en propène au temps t .
- c. La vitesse instantanée de formation du propène à $t = 500$ s est exactement égale à la vitesse moyenne de formation du propène entre $t = 0$ s et $t = 1\,000$ s.
- d. La vitesse instantanée de disparition du cyclopropane au temps t est la pente de la tangente à la courbe $n(\text{cyclopropane}) = f(t)$ au temps t .

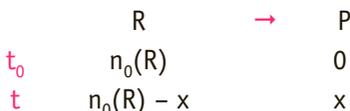
3 On considère la réaction cyclopropane (g) → propène (g). L'évolution des quantités de matière en cyclopropane et en propène au cours du temps est donnée ci-dessus. De quelle valeur s'approche le plus la vitesse instantanée de formation du propène au temps $t = 1\,000$ s ?

- a. $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- b. $-7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- c. $-1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- d. $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- e. $1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

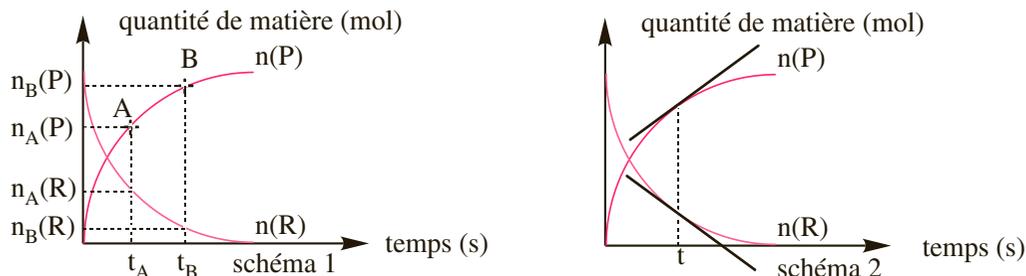
Réponses : 1. c. 2. b. 3. d.

Explications

La cinétique chimique est le domaine qui s'intéresse à l'évolution temporelle des réactions. Pour certaines réactions l'état d'équilibre est atteint quasiment instantanément; pour d'autres cela nécessite un temps plus ou moins long. La vitesse de réaction est une grandeur permettant de mesurer la vitesse à laquelle les réactifs se transforment en produits.



On peut représenter la quantité de matière de produit P formé au cours du temps ainsi que la quantité de réactif R restant :



- La vitesse moyenne de formation de P entre les points A et B est la différence de quantité de matière en P entre les temps t_A et t_B divisé par l'intervalle de temps

$$t_B - t_A : V_f(P)_{\text{moy}} = (n_B(P) - n_A(P)) / (t_B - t_A).$$

Graphiquement, c'est la pente du segment AB (schéma 1). Elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

- La vitesse moyenne de disparition de R est donnée par $V_d(R)_{\text{moy}} = -(n_B(P) - n_A(P)) / (t_B - t_A)$.
Puisque, d'après l'équation bilan, pour former une mole de P, il faut consommer une mole de R, on a :

$$V_f(P)_{\text{moy}} = V_d(R)_{\text{moy}} : V_f(P)_{\text{moy}} \text{ et } V_d(R)_{\text{moy}} \text{ s'expriment en } \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

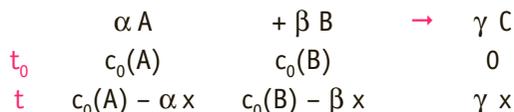
Pour avoir la vitesse instantanée, on fait tendre $t_B - t_A$ vers 0.

- La vitesse instantanée de formation de P au temps est la dérivée temporelle de la quantité de matière en P : $V_f(P) = dn(P)/dt = dx/dt$. $V_f(P)$ en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Graphiquement, c'est la pente de la tangente à la courbe au temps t (schéma 2).

- La vitesse instantanée de disparition de R au temps est l'opposé de la dérivée temporelle de la quantité de matière en R : $V_d(R) = -dn(R)/dt$. $V_d(R)$ en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

En chimie des solutions on manipule plus souvent la concentration que la quantité de matière. On utilisera une vitesse de réaction rapportée à l'unité de volume appelée vitesse volumique (x est ici un avancement molaire en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



$$v_f(C) = d[C]/dt = \gamma dx/dt$$

$$v_d(A) = -d[A]/dt = \alpha dx/dt \text{ et } v_d(B) = -d[B]/dt = \beta dx/dt$$

$$v_f(C), v_d(A) \text{ et } v_d(B) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Vitesse volumique de réaction –

QCM et exercices

- 1** On considère la réaction $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Parmi ces affirmations concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?
- a. Il s'agit d'un équilibre acide-base.
 - b. La concentration en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ diminue six fois plus vite que celle en I^- .
 - c. Cr^{3+} se forme deux fois plus vite que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ne disparaît.
 - d. $v_d(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1/2 v_f(\text{Cr}^{3+})$.
 - e. $v_d(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 2 v_f(\text{Cr}^{3+})$.
 - f. $\frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$
- 2** On considère la réaction $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, pour laquelle, à température constante, la vitesse volumique s'écrit $v = k[\text{NO}_2]^2$. Parmi les affirmations suivantes, concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?
- a. La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à NO_2 et par rapport à CO .
 - b. La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à NO_2 , CO , NO et CO_2 .
 - c. La réaction est d'ordre global 2.
 - d. La réaction est d'ordre partiel 2 par rapport à NO_2 .
 - e. La réaction est d'ordre partiel 0 par rapport à CO .
- 3** On considère la réaction $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$, pour laquelle à température constante, la vitesse volumique s'écrit $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$. Parmi les affirmations suivantes, concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?
- a. La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à H_2 et par rapport à I_2 .
 - b. La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à H_2 , I_2 et HI .
 - c. La réaction est d'ordre global 2.
 - d. La réaction est d'ordre partiel 2 par rapport à H_2 .
 - e. La réaction est d'ordre partiel 0 par rapport à I_2 .
- 4** Quel est l'ordre global d'une réaction dont la vitesse volumique est constante ?
- a. 0.
 - b. 1.
 - c. 2.
 - d. 3.
- 5** La réaction $\text{NH}_3 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2$ est d'ordre zéro par rapport à l'ammoniac. Parmi ces affirmations concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?
- a. La vitesse volumique de réaction est constante.
 - b. La vitesse volumique de réaction est une fonction linéaire du temps.
 - c. La quantité de matière d'ammoniac est constante.
 - d. La quantité de matière d'ammoniac est une fonction linéaire du temps.
 - e. La constante de vitesse de la réaction s'exprime en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Réponses : 1. c.d. 2. c.d.e. 3. a.c. 4. a. 5. a.d.

Explications

Les vitesses volumiques de formation des produits et de disparition des réactifs sont liées par les coefficients stœchiométriques.

Pour la réaction redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$, la concentration en I^- diminue six fois plus vite que celle de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ autrement dit $v_d(\text{I}^-) = 6 v_d(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ et Cr^{3+} se forme deux fois plus vite que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ne disparaît, soit $v_f(\text{Cr}^{3+}) = 2 v_d(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$.

On définit donc une grandeur propre à la réaction, la **vitesse volumique de réaction**.

Pour la réaction $\alpha \text{A} + \beta \text{B} \rightarrow \gamma \text{C}$, la vitesse volumique de réaction est définie par :

$$v = \frac{1}{\gamma} v_f(\text{C}) = \frac{1}{\alpha} v_d(\text{A}) = \frac{1}{\beta} v_d(\text{B}) = \frac{1}{\gamma} \frac{d[\text{C}]}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[\text{B}]}{dt}.$$

Pour l'exemple précédent $v = \frac{1}{2} v_f(\text{Cr}^{3+}) = \frac{1}{3} v_f(\text{I}_2) = v_d(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{6} v_d(\text{I}^-)$ c'est-à-dire

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{6} \frac{d[\text{I}^-]}{dt}.$$

Le **temps de demi-réaction** est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.

Mathématiquement, on écrira à $t = \tau_{1/2}$, $[\text{I}] = \frac{[\text{I}]_0}{2}$ où I est le réactif limitant.

Dans la plupart des cas, la vitesse de réaction diminue lorsque la concentration en réactif diminue, c'est pourquoi la vitesse de réaction diminue au cours du temps.

Pour certaines réactions, il existe une relation simple entre la vitesse de réaction et la concentration en réactif.

On dira que la réaction $v_1 \text{A}_1 + v_2 \text{A}_2 \rightarrow v_3 \text{A}_3$ admet un ordre si, à température constante, on peut écrire la vitesse volumique de réaction : $v = k[\text{A}_1]^\alpha [\text{A}_2]^\beta$, où α et β sont les **ordres partiels** par rapport à A_1 et A_2 . Ce sont des nombres positifs pas nécessairement entiers (*a priori* différents des coefficients stœchiométriques). $\alpha + \beta$ est l'**ordre global** de la réaction. k est la **constante de vitesse de réaction**.

Le cas d'une réaction d'ordre global zéro est un cas particulier, pour lequel la vitesse volumique de réaction est constante et la concentration ou la quantité de matière en réactif est une fonction linéaire du temps.

À l'ordre zéro, la constante de vitesse k s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

La réaction $\text{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ est d'ordre zéro par rapport à l'ammoniac donc d'ordre global zéro, la vitesse volumique de réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k [\text{NH}_3]^0 = k. \text{ On a alors } \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -k \text{ d'où } [\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_0 - kt$$

En traçant $[\text{NH}_3] = f(t)$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $[\text{NH}_3]_0$ et de pente $-k$.

Le temps de demi-réaction est tel que à $t = \tau_{1/2}$, $[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3]_0}{2}$, en remplaçant dans l'équation

$$\text{précédente, on a } \frac{[\text{NH}_3]_0}{2} = [\text{NH}_3]_0 - k\tau_{1/2}, \text{ soit } \tau_{1/2} = \frac{[\text{NH}_3]_0}{2k}.$$

Réactions d'ordre 1

QCM et exercices

1 Pour la réaction $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$, la vitesse de la réaction est doublée quand on double la concentration en iodure. Quel est l'ordre de la réaction par rapport à l'ion iodure ?

- a. 0.
- b. 1.
- c. 2.
- d. 3.
- e. Il manque de données expérimentales pour pouvoir répondre à la question.

2 Parmi ces affirmations concernant les réactions du type $\text{A} \rightarrow \text{B}$, d'ordre global 1, lesquelles sont correctes ?

- a. La vitesse volumique de réaction est constante.
- b. La représentation de $[\text{A}] = f(t)$ est une droite.
- c. La représentation de $\ln [\text{A}] = f(t)$ est une droite.
- d. La représentation de $1/[\text{A}] = f(t)$ est une droite.
- e. Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en A.
- f. Le temps de demi-réaction est indépendant de la constante de vitesse k.

3 Pour la réaction de dismutation de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$, on donne les résultats expérimentaux suivants :

t(min)	0	5	15	30	40
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol · L ⁻¹)	0,083	0,068	0,0465	0,026	0,018

Parmi les propositions suivantes concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction est d'ordre 1.
- b. La réaction est d'ordre 2.
- c. $k = 0,038 \text{ min}^{-1}$.
- d. $k = 1,1 \text{ min}^{-1}$.
- e. $k = 1,1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- f. $k = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Réponses : 1. b. 2. c.e. 3. a.c.f.

Explications

On considère la réaction $A \rightarrow B$.

Par définition la vitesse volumique de réaction s'écrit $v = -d[A]/dt$.

Si la réaction admet un ordre, on peut écrire $v = k[A]^\alpha$ où k est la constante de vitesse de la réaction et α l'ordre par rapport à A. Dans les cas simples $\alpha = 1$ et $\alpha = 2$, il faut être capable de retrouver les lois d'évolution des concentrations en réactifs et produits.

Pour une réaction d'ordre 1, on a $\alpha = 1$, on a $v = -d[A]/dt$ et $v = k[A]$.

En identifiant les deux expressions, on obtient : $-d[A]/dt = k[A]$,

qui peut se mettre sous la forme : $d[A]/[A] = -k dt$.

En intégrant cette relation, on obtient $\ln [A] = -kt + C$ où C est la constante d'intégration déterminée grâce aux conditions aux limites.

En appelant $[A]_0$ la concentration initiale (à $t = 0$), on a $\ln [A]_0 = C$ soit :

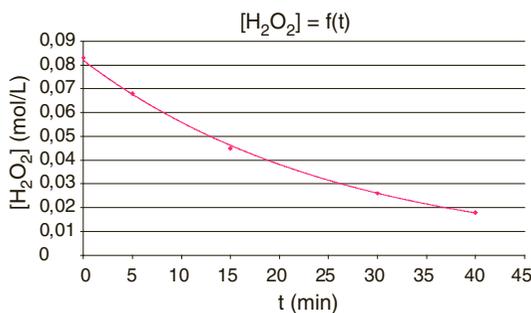
$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

On peut en déduire l'expression de $[A]$ au cours du temps : $[A] = [A]_0 e^{-kt}$.

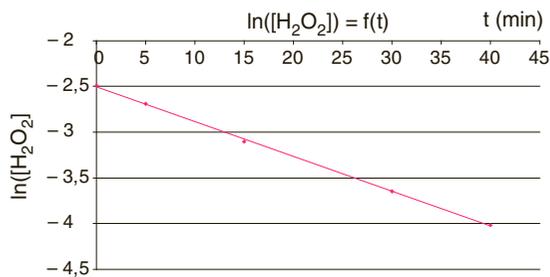
La relation $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$ permet de déterminer k expérimentalement. Pour une réaction d'ordre 1, en traçant $\ln [A] = f(t)$, on obtient une droite de pente $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\ln [A]_0$. Pour une réaction d'ordre 1, k s'exprime en s^{-1} .

La réaction de dismutation de l'eau oxygénée $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$, est d'ordre 1.

La concentration en H_2O_2 diminue de manière exponentielle selon la loi $[H_2O_2] = C_0 e^{-kt}$ où C_0 est la concentration initiale en H_2O_2 et k la constante de vitesse de la réaction.



$$[H_2O_2] = C_0 e^{-kt}$$



$$\ln [H_2O_2] = \ln C_0 - kt$$

$$k = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Le temps de demi-réaction se retrouve en utilisant la loi $[A] = [A]_0 e^{-kt}$.

À $t = \tau_{1/2}$, $[A] = [A]_0/2$. Soit $[A]_0/2 = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}}$ d'où $\tau_{1/2} = \ln 2/k$.

Pour une réaction d'ordre 1, $\tau_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en réactif.

Pour la réaction $a A \rightarrow B$, d'ordre 1 par rapport à A, on a $\ln [A] = \ln [A]_0 - akt$, $\ln [A] = f(t)$, est une droite de pente $-a k$.

Réactions d'ordre 2

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant les réactions du type $A \rightarrow B$, d'ordre global 2, lesquelles sont correctes ?

- a. La vitesse volumique de réaction est constante.
- b. La représentation de $[A] = f(t)$ est une droite.
- c. La représentation de $\ln [A] = f(t)$ est une droite.
- d. La représentation de $1/[A] = f(t)$ est une droite.
- e. Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en A.
- f. Le temps de demi-réaction est indépendant de la constante de vitesse k.

2 On suit la cinétique de la réaction :



On introduit les réactifs dans les proportions stœchiométriques et on mesure à différents temps, la concentration c en réactif restant dans le mélange réactionnel. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

t (min)	0	10	20	30	60	120
c (mol · L ⁻¹)	0,500	0,357	0,277	0,227	0,147	0,086

Parmi ces affirmations concernant cette réaction lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction est d'ordre 1.
- b. La réaction est d'ordre 2.
- c. $k = 0,0138 \text{ min}^{-1}$.
- d. $k = 0,0804 \text{ min}^{-1}$.
- e. $k = 0,0138 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- f. $k = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3 La réaction $3 \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2 \text{Cl}^-$ admet un ordre α par rapport à ClO^- . On mesure la concentration en ClO^- en fonction du temps à température constante.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

t (s)	1 000	3 000	10 000	20 000	40 000	100 000
$[\text{ClO}^-]$ (mol · L ⁻¹)	0,0122	0,0113	0,0089	0,0069	0,0047	0,0024

Déterminer α et la constante de vitesse k de la réaction.

Réponses : 1. d. 2. b.f. 3. $1/[\text{ClO}^-] = f(t)$ donne une droite, la réaction est d'ordre $\alpha = 2$, la pente de la droite vaut $3k$, soit $k = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Explications

On considère la réaction $A \rightarrow B$.

Par définition la vitesse volumique de réaction s'écrit $v = -d[A]/dt$.

Si la réaction admet un ordre on peut écrire $v = k[A]^\alpha$ où k est la constante de vitesse de la réaction et α l'ordre par rapport à A.

Pour une réaction d'ordre 2 par rapport à un seul réactif, on a $\alpha = 2$, soit $v = k[A]^2$.

En identifiant les deux expressions de la vitesse volumique, on obtient : $-d[A]/dt = k[A]^2$, qui peut se mettre sous la forme : $-d[A]/[A]^2 = k dt$.

En intégrant cette relation, on obtient $1/[A] = kt + C$ où C est la constante d'intégration déterminée grâce aux conditions aux limites.

En appelant $[A]_0$ la concentration initiale (à $t = 0$), on a $1/[A]_0 = C$ soit :

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

On peut en déduire l'expression de $[A]$ au cours du temps : $[A] = [A]_0/(1 + kt[A]_0)$.

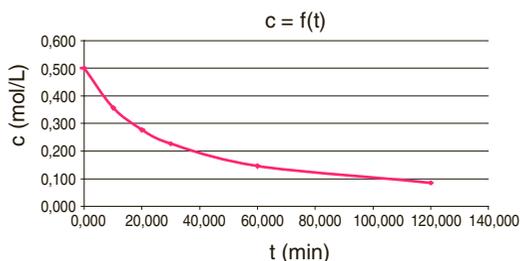
La relation $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$ permet de déterminer k expérimentalement. Pour une réaction d'ordre 2, en traçant $1/[A] = f(t)$, on obtient une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $1/[A]_0$. k s'exprime alors en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction dépend de la concentration, on trouve $\tau_{1/2} = 1/(k[A]_0)$.

Pour la réaction $aA \rightarrow B$, d'ordre 2 par rapport à A, on a $1/[A] = 1/[A]_0 + akt$, $1/[A] = f(t)$ est une droite de pente a .

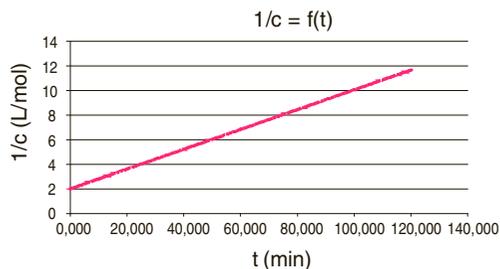
Pour la réaction $A + B \rightarrow C$, d'ordre 1 par rapport à A et 1 par rapport à B, on partant de réactifs en proportions stœchiométriques, on a pour toute valeur de t , $[A] = [B]$, et on retrouve la loi $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$ ou $1/[B] = 1/[B]_0 + kt$.

La réaction $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{Cl}^-$ est d'ordre 1 par rapport à chacun des deux réactifs, la réaction est d'ordre global 2 ($\text{S}_\text{N}2$). La concentration c en réactifs – si ces derniers sont introduits en proportions stœchiométriques – suit donc une loi de décroissance hyperbolique : $c = c_0/(1 + c_0kt)$ où c_0 est la concentration initiale réactif et k la constante de vitesse de la réaction. La courbe $1/c = f(t)$ est une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $1/c_0$.



$$c = c_0/(1 + c_0kt)$$

$$c = 0,50/(1 + c_0kt)$$



$$1/c = 1/c_0 + kt$$

$$k = 8,04 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$= 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Autres facteurs cinétiques

QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant l'influence de la température, lesquelles sont correctes ?

- a. D'après la loi d'Arrhenius, la constante de vitesse k augmente quand la température augmente.
- b. D'après la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation E_a augmente quand la température augmente.
- c. D'après la loi d'Arrhenius, le facteur pré-exponentiel \mathcal{A} augmente quand la température augmente.
- d. D'après la loi d'Arrhenius, la vitesse de réaction diminue quand la température augmente.

2 Parmi les affirmations suivantes concernant l'emploi d'un catalyseur, lesquelles sont correctes ?

- a. Un catalyseur permet d'augmenter la vitesse de réaction.
- b. Le catalyseur est consommé lors de la réaction.
- c. Le catalyseur est régénéré en fin de réaction.
- d. Un catalyseur déplace l'équilibre vers la formation des produits.
- e. Un catalyseur modifie le profil réactionnel de la réaction.

3 On donne pour la réaction de pyrolyse de l'éthanal $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$, la valeur de la constante de la réaction pour différentes températures.

T (K)	700	730	760	790	810	840	940	1 000
k (L/mol/s)	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Parmi les affirmations suivantes concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?

- a. La loi d'Arrhenius n'est pas vérifiée pour cette réaction.
- b. La fonction $\ln k = f(1/T)$ est une droite.
- c. L'énergie d'activation est l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln k = f(1/T)$.
- d. L'énergie d'activation vaut environ $E_a = 181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- e. L'énergie d'activation vaut environ $E_a = 22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4 La réaction $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$ est d'ordre 1 par rapport au dérivés bromé et d'ordre zéro par rapport aux ions HO^- .

Le temps de demi-réaction a été déterminé pour deux températures différentes dans des conditions identiques : à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{1/2} = 12,5$ heures, à $T' = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau'_{1/2} = 56$ min.

Calculer l'énergie d'activation E_a de la réaction.

Réponses : 1. a. 2. a.c.e. 3. b.d. 4. $E_a = 83,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Explications

L'immense majorité des réactions se fait plus rapidement quand la température augmente. C'est ce qui justifie le chauffage des mélanges réactionnels pour initier les réactions, le refroidissement brutal des réactions que l'on veut stopper (trempe), la conservation des aliments au frais ...

La constante de réaction est liée à la température par la loi d'Arrhenius qui traduit l'augmentation de k avec T : $k(T) = \mathcal{A} e^{-E_a/RT}$ ou $\ln k(T) = \ln \mathcal{A} - E_a/RT$. T est la température en kelvin, R la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, \mathcal{A} est le facteur pré-exponentiel (qui s'exprime dans la même unité que k), E_a est l'énergie d'activation en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, c'est la barrière d'énergie potentielle que le système doit fournir pour passer des réactifs aux produits.

En traçant $\ln k(T) = f(1/T)$, on obtient une droite de pente $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln \mathcal{A}$.

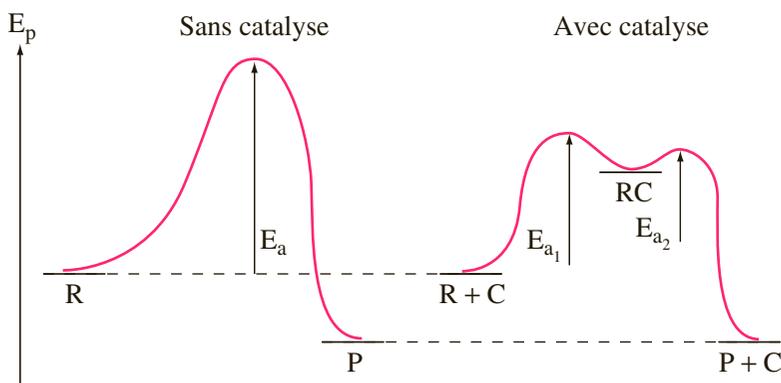
À partir des valeurs k_1 et k_2 des constante de vitesse pour deux températures T_1 et T_2 , on peut calculer E_a et \mathcal{A} . On peut montrer que $E_a = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$.

Un autre paramètre permettant d'augmenter la vitesse de réaction est l'utilisation d'un catalyseur. Un catalyseur possède les propriétés suivantes :

- Il est régénéré à la fin de la réaction, il n'apparaît pas dans le bilan de la réaction.
- Il subit une transformation temporaire, mais ne subit pas de modification permanente.
- Il accélère une réaction thermodynamiquement possible mais ne rend pas possible une réaction thermodynamiquement impossible.

Le catalyseur remplace une étape d'énergie d'activation élevée par deux ou plusieurs étapes de plus faible énergie d'activation.

Pour la réaction $R \rightarrow P$, on peut représenter les profils d'énergie potentielle suivants :



On distingue deux types de catalyse en fonction de l'état physique du catalyseur :

- Lorsque le catalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase, la catalyse est dite **homogène**.
- Lorsque le catalyseur appartient à une phase différente des réactifs, la catalyse est dite **hétérogène** : c'est une catalyse de surface, la vitesse de réaction est d'autant plus grande que la surface est importante.

QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant les mécanismes réactionnels, lesquelles sont correctes ?

- a. Un acte élémentaire est un processus ne faisant intervenir qu'un seul intermédiaire réactionnel.
- b. Un intermédiaire réactionnel n'apparaît pas dans le bilan de la réaction.
- c. La molécularité d'un acte élémentaire est souvent élevée.
- d. Le mécanisme réactionnel d'une réaction, est l'ensemble des actes élémentaires successifs qui conduisent à l'équation bilan.

2 Parmi les réactions suivantes, lesquelles ne sont certainement pas des processus élémentaires ?

- a. $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$.
- b. $\text{CH}_3^{\cdot} + \text{Br}^{\cdot} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}$.
- c. $2 \text{H}^{\cdot} + 2 \text{O}^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$.
- d. $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$.

3 Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. L'ordre global un acte élémentaire est égal à sa molécularité.
- b. La vitesse du processus élémentaire $\text{Br}^{\cdot} + \text{Br}^{\cdot} \rightarrow \text{Br}_2$ s'écrit $v = k[\text{Br}_2]$.
- c. La vitesse du processus élémentaire $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^{\cdot}$ s'écrit $v = k[\text{H}_2]$.
- d. Un acte élémentaire admet toujours un ordre.

Réponses : 1. b.d. 2. a.c.d. 3. a.c.d.

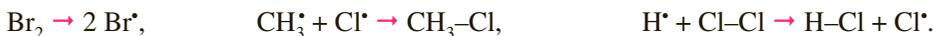
Explications

L'équation-bilan donne une relation de proportionnalité entre les espèces qui réagissent et celles qui se forment mais elle ne rend pas compte de ce qu'il se passe au niveau moléculaire.

La transformation macroscopique résulte de la succession d'actes simples appelés **actes ou processus élémentaires**, il s'agit de réactions se déroulant au niveau moléculaire en une seule étape, sans formation d'espèces intermédiaires.

C'est toujours une étape simple, la formation d'une liaison, la rupture d'une liaison, éventuellement une rupture et une formation simultanée. Un acte élémentaire met en jeu un petit nombre d'espèces.

Les réactions suivantes peuvent être des actes élémentaires :



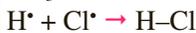
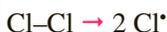
Mais $\text{CH}_3\text{-H} + \text{Cl-Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-Cl} + \text{H-Cl}$ est trop complexe pour s'effectuer en une seule étape au niveau microscopique.

Un acte élémentaire représente ce qui se passe réellement au niveau microscopique entre les molécules, les coefficients stœchiométriques ne peuvent être qu'entiers.

On appelle **molécularité** d'un acte élémentaire le nombre d'entités participant en tant que réactifs à cet acte. Elle est toujours faible : souvent 2, parfois 1 rarement 3, elle est égale à la somme des coefficients stœchiométriques affectés aux réactifs.

Donner le **mécanisme réactionnel** d'une réaction, c'est déterminer les actes élémentaires successifs qui conduisent à l'équation bilan.

Pour la réaction $\text{CH}_3\text{-H} + \text{Cl-Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-Cl} + \text{H-Cl}$, on peut imaginer les actes élémentaires suivants :



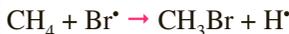
Une réaction se déroulant en plusieurs actes élémentaires fait intervenir des espèces qui ne figurent ni parmi les réactifs ni parmi les produits mais sont présents dans le milieu pendant la réaction, ces espèces sont appelés **intermédiaires réactionnels**.

Dans le mécanisme précédent, Cl^\bullet et H^\bullet sont des intermédiaires réactionnels.

Un acte élémentaire admet toujours un ordre simple. Pour un acte élémentaire, l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son coefficient stœchiométrique, l'ordre global est égal à la molécularité.

Ceci n'est vrai que pour un acte élémentaire, ce n'est pas le cas de l'équation bilan totale.

On peut donc toujours donner l'expression de la vitesse d'un acte élémentaire en fonction de la concentration en réactif.



$$v = k[\text{Br}^\bullet]^2.$$

$$v = k[\text{H}_2].$$

$$v = k[\text{CH}_4][\text{Br}^\bullet].$$

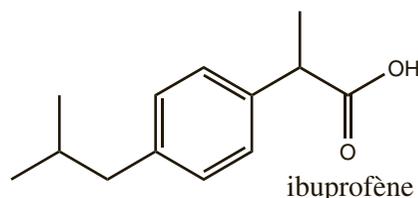
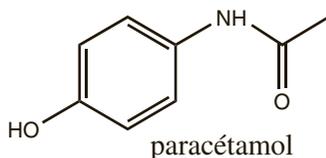
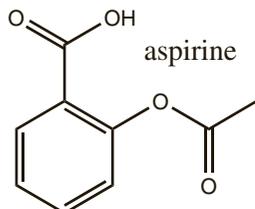
Partie 2

Chimie organique

Les grandes familles de molécules organiques

QCM et exercices

1 Les formules chimiques de trois antalgiques sont données ci-dessous.



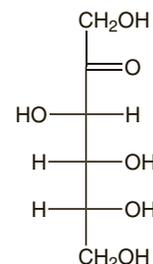
Parmi ces affirmations concernant ces trois molécules, lesquelles sont correctes ?

- a. L'aspirine possède une fonction ester.
- b. Le paracétamol possède une fonction cétone.
- c. L'aspirine possède deux fonctions acide carboxylique.
- d. Les trois antalgiques possèdent au moins une fonction acide carboxylique.
- e. Les trois antalgiques possèdent au moins une fonction cétone.
- f. Aucun des trois antalgiques ne possède de fonction cétone.

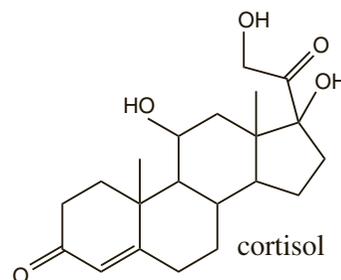
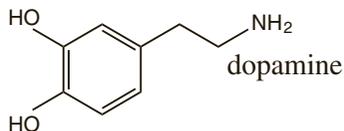
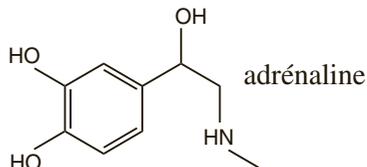
2 Le fructose est représenté ci-contre.

Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- a. Le fructose possède une fonction aldéhyde.
- b. Le fructose possède une fonction cétone.
- c. Le fructose possède une fonction acide carboxylique.
- d. Le fructose possède cinq fonctions alcool primaire.
- e. Le fructose possède trois fonctions alcool secondaire.
- f. Le fructose possède deux fonctions alcool tertiaire.



3 Trois hormones sont représentées ci-dessous.



Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- a. Chaque hormone possède un noyau benzénique.
- b. Le cortisol possède deux fonctions cétone.
- c. L'adrénaline possède une fonction amide.
- d. L'adrénaline et la dopamine possèdent une fonction amine.
- e. La dopamine possède une fonction amine primaire.

Nomenclature systématique

QCM et exercices

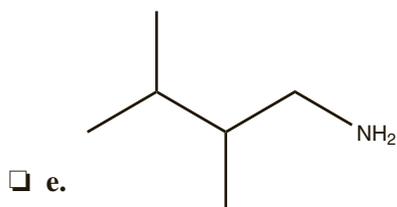
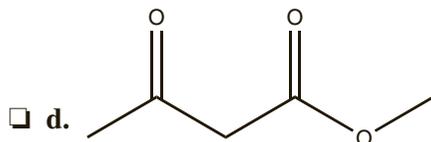
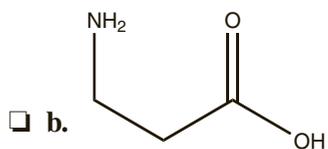
1 Parmi les affirmations suivantes concernant les règles de nomenclature systématique, lesquelles sont correctes ?

- a. Le nom d'un hydrocarbure linéaire saturé porte la terminaison « ane ».
- b. Le nom d'un hydrocarbure possédant une liaison triple porte la terminaison « éne ».
- c. Le nom d'une molécule possédant un groupe carbonyle en position centrale porte la terminaison « one ».
- d. Le nom d'une molécule possédant un groupe carbonyle en position terminale porte la terminaison « hyde ».

2 Parmi les noms ci-dessous, lesquels sont conformes aux règles de nomenclature systématique ?

- a. 2-éthylpentane.
- b. 2-hydroxybutan-4-al.
- c. éthanoate de propyle.
- d. 3-méthylhexan-1-one.
- e. 3-oxobutanal.

3 Nommer les molécules suivantes.



Réponses : 1. a.c. 2. c. e. 3. a. 7-hydroxyheptan-2-one, b. acide 3-aminopropanoïque, c. éthanal, d. 3-oxobutanoate de méthyle, e. 2,3-diméthylbutan-1-amine.

Explications

Le nom systématique d'une molécule doit contenir toute l'information concernant sa structure :

- Le nombre d'atomes de carbone contenus dans la chaîne carbonée principale est indiqué par un préfixe (1^{er} tableau).
- La famille chimique (définie par la présence de certains groupes d'atomes) est indiquée par une terminaison (2^e tableau).
- Les ramifications ou fonctions secondaires sont indiquées par un préfixe éventuellement précédé d'un indice de position (2^e tableau).

Nombre de C	Préfixe	Nombre de C	Préfixe
1	Méthan	6	Hexan
2	Éthan	7	Heptan
3	Propan	8	Octan
4	Butan	9	Nonan
5	Pentan	10	Décan

Famille	Terminaison	Préfixe (fonction secondaire)
Alcane	-e	
Alcène	(an)-ène	
Alcyne	(an)-yne	

1	Amine primaire	-amine	Amino
2	Alcool	-ol	Hydroxy
3	Cétone	-one	Oxo
4	Aldéhyde	-al	Oxo
5	Nitrile	-nitrile	Cyano
6	Amide	-amide	Carboxamido
7	Ester	-oate d' -yle	Carboalkoxy
8	Acide carboxylique	acide -oïque	Carboxy

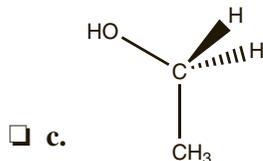
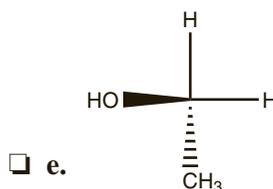
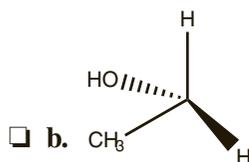
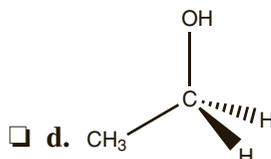
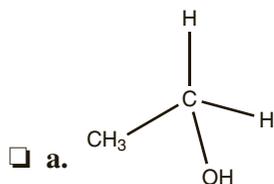
Il faut être vigilant à bien repérer la chaîne carbonée la plus longue comportant la fonction principale et à la numéroter en partant d'une extrémité de manière à ce que le carbone portant la fonction prioritaire porte le plus petit numéro.

Quand une molécule possède plusieurs fonctions, celle qui donne la terminaison du nom et la numérotation de la chaîne carbonée est la fonction la plus oxydée, on parle de fonction prioritaire. Les fonctions secondaires sont traitées comme les ramifications : on les indique par un préfixe précédé d'un indice de position (les fonctions 1 à 8 sont classées par ordre de priorité croissante).

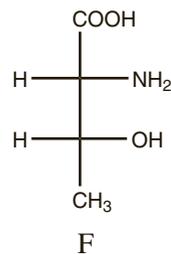
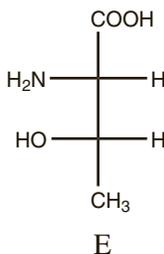
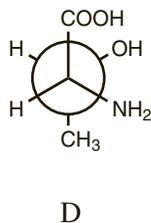
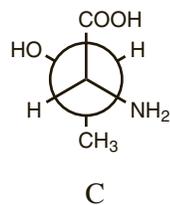
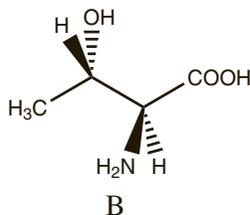
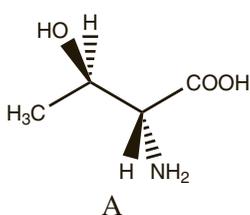
Le nom des ramifications s'obtient à partir du nom de l'alcane de même nombre de carbone en remplaçant la terminaison « ane » par « yle ».

QCM et exercices

1 Parmi ces représentations, lesquelles respectent les conventions de Cram ?



2 On considère les représentations de la thréonine ci-dessous :



Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

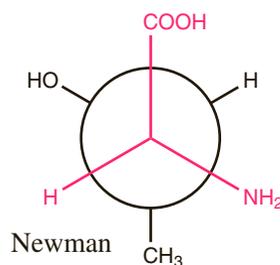
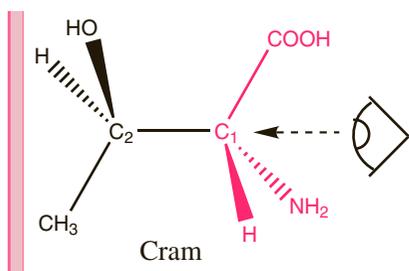
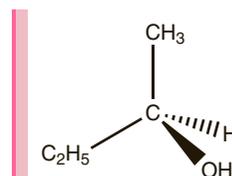
- a. C est la représentation exacte de A en projection de Newman.
- b. D est la représentation exacte de B en projection de Newman.
- c. F est la représentation exacte de A en projection de Fischer.
- d. E est la représentation exacte de B en projection de Fischer.
- e. E est la représentation exacte de C en projection de Fischer.

Réponses : 1. c.d. 2. a.c.d.

Explications

Les chimistes disposent de plusieurs représentations pour rendre compte de la structure spatiale des molécules.

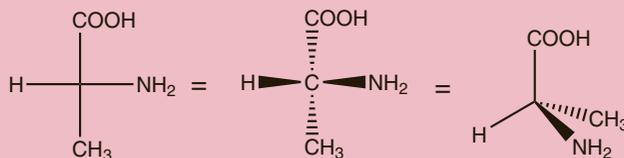
- La **représentation de Cram** utilise les conventions suivantes :
 - Un trait plein représente une liaison dans le plan de la feuille.
 - Un triangle noir représente une liaison en avant du plan.
 - Un triangle hachuré représente une liaison en arrière du plan.
- Pour passer de la représentation de Cram à **projection de Newman**, on regarde la molécule dans l'axe de la liaison entre 2 carbones voisins et on projette dans un plan frontal.



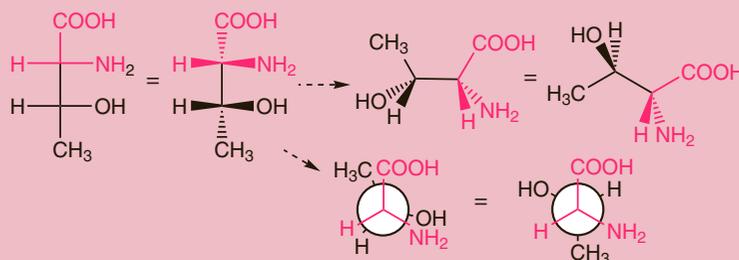
L'atome de devant est représenté par un cercle, les liaisons sont représentées par des segments issus du centre du cercle.

L'atome de derrière est masqué, les liaisons sont représentées par des segments qui s'arrêtent à la périphérie du cercle.

- La **représentation de Fischer** est particulièrement utilisée pour les oses et les acides aminés. La molécule est construite en forme de croix, le carbone central est situé au point d'intersection. Les lignes horizontales pointent vers l'avant, les lignes verticales vers l'arrière. La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement, la fonction la plus oxydée vers le haut :



En Fischer, la molécule est représentée en conformation éclipsée.



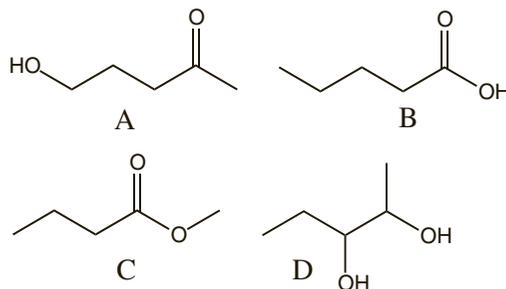
QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant la notion d'isomérisation, lesquelles sont correctes ?

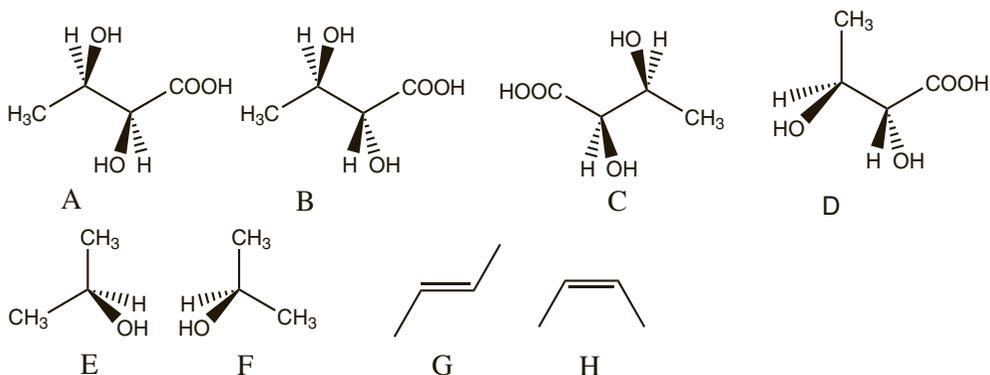
- a. Deux isomères ont même formule brute.
- b. Deux isomères ont même formule semi-développée.
- c. Deux isomères de fonction possèdent les mêmes fonctions.
- d. Deux isomères de position possèdent les mêmes fonctions.
- e. Deux isomères de chaîne ont la même structure carbonée.

2 On considère les molécules suivantes : Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. A, B, C et D sont isomères.
- b. A et B sont isomères de position.
- c. A et B sont isomères de fonction.
- d. A et B sont isomères de chaîne.
- e. C et D sont isomères de chaîne.



3 On considère les molécules suivantes :

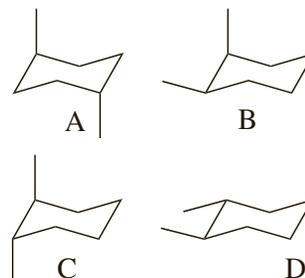


Quels sont les couples de stéréoisomères de configuration ?

- a. A et B.
- b. B et C.
- c. C et D.
- d. E et F.
- e. G et H.

4 On considère les molécules suivantes : Parmi ces affirmations lesquelles sont correctes ?

- a. A et B sont des conformères.
- b. A et B sont stéréoisomères de configuration.
- c. C et D sont des conformères.
- d. C et D sont stéréoisomères de configuration.
- e. Dans un milieu à température ambiante, C et D coexistent et D est plus abondant que C.



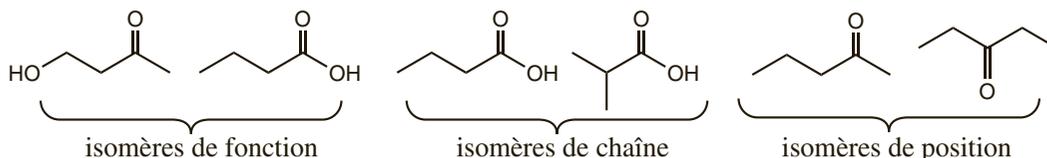
Réponses : 1. a.d. 2. c. 3. a.b.e. 4. c.e.

Explications

Deux molécules constituées des mêmes atomes, ayant donc la même formule brute, peuvent être différentes, on parle alors d'isomérisation. Il existe plusieurs types d'isomères :

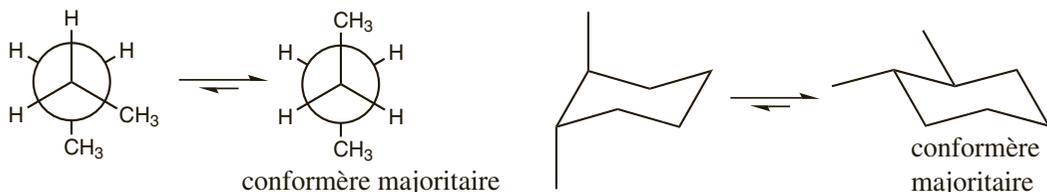
1) Deux **isomères de constitution** ont la même formule brute mais des enchaînements d'atomes différents, ils n'ont donc pas la même formule semi-développée ou topologique. On distingue trois types d'isomères de constitution :

- Deux **isomères de chaîne** ont des chaînes carbonées différentes, ils diffèrent par l'enchaînement des atomes de carbone.
- Deux **isomères de position** ont les mêmes fonctions organiques situées à des positions différentes sur la chaîne.
- Deux **isomères de fonction** ont des fonctions organiques différentes.



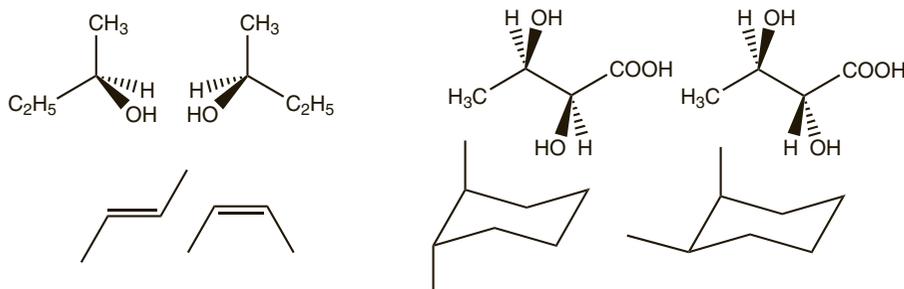
2) Deux **stéréoisomères** ont le même enchaînement d'atomes, ils ont donc la même formule semi-développée mais diffèrent par l'arrangement des atomes dans l'espace. On distingue deux types de stéréoisomères :

- Les **stéréoisomères de conformation** ou **conformères** qui découlent l'un de l'autre par rotation autour de liaisons simples. Le passage d'une structure à l'autre nécessite le passage d'une petite barrière d'énergie potentielle. À température ambiante, deux conformères ne sont généralement pas isolables. Dans le milieu, le conformère le plus stable est le plus abondant.



- Les **stéréoisomères de configuration**, pour lesquels le passage d'une structure à l'autre nécessite la rupture d'une liaison, ce qui nécessite de franchir une grande barrière d'énergie potentielle. À température ambiante, deux stéréoisomères de configuration sont généralement isolables.

4 couples de stéréoisomères de configuration :



Classement des substituants : règles C.I.P.

QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant les règles de priorité des substituants, lesquelles sont correctes ?

- a. La priorité du groupement augmente avec la masse molaire totale du groupement.
- b. La priorité du groupement augmente avec le numéro atomique Z de l'atome du substituant lié au carbone central.
- c. Un groupement possédant une liaison multiple l'emporte toujours sur les autres groupements.
- d. À un rang donné, il suffit d'un atome de plus grand numéro atomique pour que le groupement soit prioritaire.

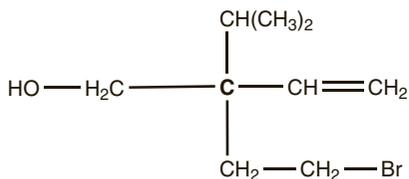
2 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- a. D'après les règles C.I.P., $-C$ est prioritaire sur $-H$.
- b. D'après les règles C.I.P., $-D$ est prioritaire sur $-H$.
- c. D'après les règles C.I.P., $-D$ est prioritaire sur $-C$.
- d. D'après les règles C.I.P., $-CH_2OH$ est prioritaire sur $-CH_3$.
- e. D'après les règles C.I.P., $-CH_2OH$ est prioritaire sur $-C(CH_3)_3$.

3 Classer les groupements suivants par ordre de priorité croissante.

- a. $\text{---}CH(CH_3)_2$.
- b. $\text{---}CH_2\text{---}CH_2\text{---}Br$.
- c. $\text{---}OH$.
- d. $\text{---}CH=CH_2$.
- e. $\text{---}CH_2\text{---}OH$.
- f. $\text{---}C\equiv CH$.

4 Pour la molécule suivante, classer les quatre substituants liés au carbone central par ordre de priorité.



Réponses : 1. b.d. 2. a.b.d.e. 3. b. < d. < a. < f. < e. < c. 4. Voir cours

Explications

Les règles permettant de classer les substituants par ordre de priorité sont connues sous le nom de règles de Cahn, Ingold et Prelog.

- **Règle 1 :** la priorité des groupements augmente avec le numéro atomique Z de l'atome du substituant lié au carbone central.

$-I > -OCH_3 > -CH_3 > -H$ car $Z(H) = 1$, $Z(C) = 6$, $Z(O) = 8$ et $Z(I) = 53$.

Le signe $>$ se dit « prioritaire sur ».

- **Règle 2 :** pour deux atomes isotopes, la priorité augmente avec la masse.

$-D > -H$ car, s'ils ont le même numéro atomique, D à une masse plus élevée que H .

- **Règle 3 :** si l'atome central est lié à 2 atomes identiques, on regarde les substituants au rang suivant.

$-CH_2OH > -CH_2-CH_3$. Les deux groupements sont liés à l'atome central par un atome de carbone, on regarde donc à quoi sont liés ces atomes de carbone (rang 2) : H, H, O l'emporte sur H, H, C .

Attention, on ne va au rang 2 que s'il y a indétermination au rang 1 : le groupement $-Cl$ est prioritaire sur le groupement $-CH_2Br$.

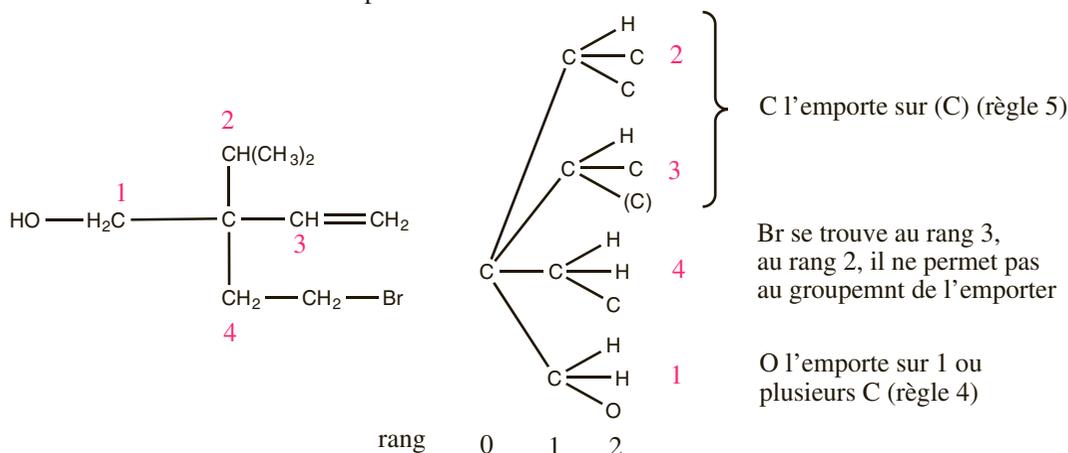
Même si Br a un numéro atomique supérieur à celui de Cl , au rang 1, le groupement $-CH_2Br$ est lié au carbone central par un atome de carbone qui n'est pas prioritaire face à Cl .

- **Règle 4 :** à un rang donné, il suffit d'un atome de plus grand numéro atomique pour que le groupement soit prioritaire.

$-CH_2OH > -C(CH_3)_3$ car O à un numéro atomique plus élevé que C (et ce bien qu'il y ait trois C).

- **Règle 5 :** une liaison multiple avec un atome est considérée comme autant de liaisons simples avec cet atome. Un carbone doublement lié à un oxygène sera considéré comme s'il était lié par deux liaisons simples à l'oxygène, le deuxième oxygène est appelé « réplique » et se note entre parenthèses. Si on a à comparer un atome et sa réplique, c'est l'atome qui l'emporte.

Pour classer plusieurs groupements un peu complexes liés à un carbone central, on peut utiliser un « arbre » comme l'illustre l'exemple suivant :



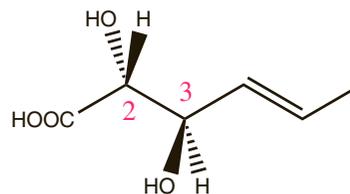
Configuration Z/E des alcènes et configuration

QCM et exercices

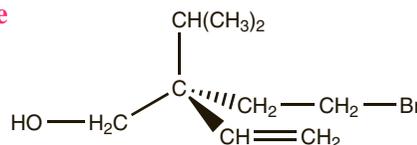
1 Soit la molécule suivante :

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

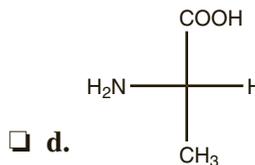
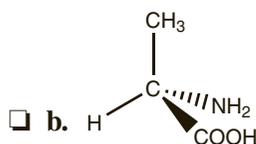
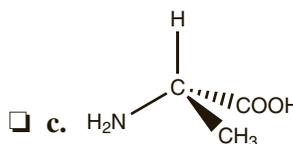
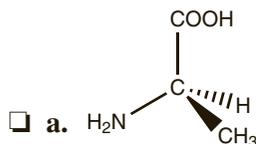
- a. Le carbone 2 est de configuration absolue R.
- b. Le carbone 2 est de configuration absolue S.
- c. Le carbone 3 est de configuration absolue R.
- d. Le carbone 3 est de configuration absolue S.
- e. La double liaison est de configuration Z.
- f. La double liaison est de configuration E.



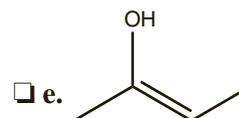
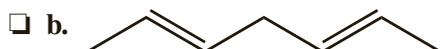
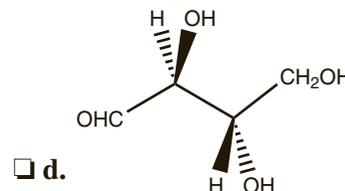
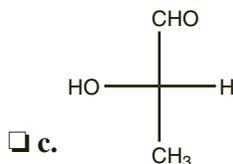
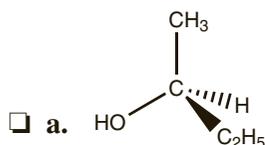
2 Déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique de la molécule suivante :



3 Parmi les représentations suivantes, lesquelles correspondent à l'acide (2S)-2-amino-propanoïque.



4 Pour les molécules suivantes, déterminer la configuration Z ou E des doubles liaisons et la configuration absolue R ou S des carbones asymétriques.



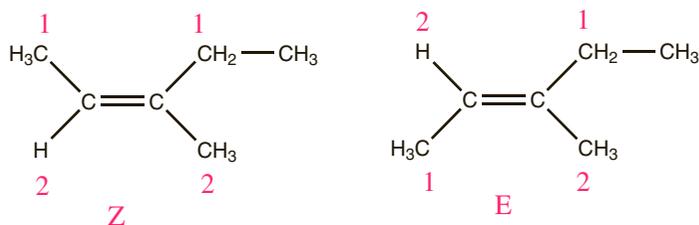
Réponses : 1. a.c.f. 2. R. 3. c.d. 4. a.S., b.E E., c.S., d.S S., e.Z.

Explications

1) Configuration Z/E autour d'une double liaison carbone-carbone.

Un alcène portant deux groupements différents sur chacun des deux atomes de carbone de la double liaison existe sous forme de deux stéréoisomères de configuration. Pour distinguer ces deux molécules, on classe les deux substituants portés par chaque carbone selon les règles C.I.P. Si les deux groupements prioritaires sont du même côté, la molécule est nommée Z (*zusammen* = ensemble en allemand), si les deux groupements prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, la molécule est nommée E (*entgegen* = opposé en allemand).

Ce sont les deux groupements prioritaires qu'il faut considérer et non les deux groupements identiques.



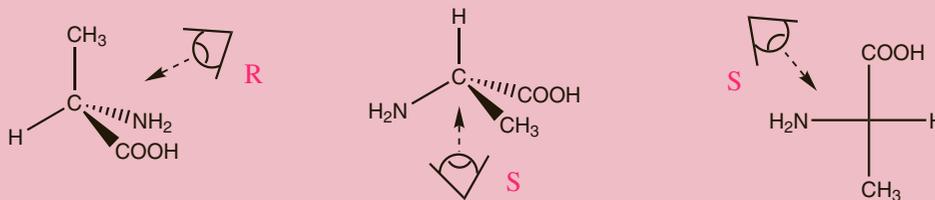
2) Configuration absolue d'un carbone asymétrique.

Un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à 4 substituants différents, les substituants peuvent alors s'arranger de deux et seulement deux manières différentes. Pour distinguer ces deux configurations, on procède de la façon suivante :

- On numérote les 4 substituants du carbone asymétrique en utilisant les règles de Cahn, Ingold et Prélog.
- On regarde la molécule selon l'axe C*-4, le substituant de plus faible priorité derrière.
- Si la séquence 1,2,3 est vue dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est R (rectus) sinon, elle est S (sinister).



Il faut bien prendre soin de regarder la molécule avec le groupement de plus faible priorité à l'arrière. En Cram, la détermination de la configuration absolue est assez aisée quand celui-ci se trouve sur la liaison vers l'arrière, il faudra être vigilant quand ce n'est pas le cas. Quand le groupement de plus faible priorité est placé sur l'une des liaisons dans le plan (trait plein), il pourra être intéressant de redessiner la molécule. Attention : en représentation de Fischer, l'hydrogène est toujours sur une liaison horizontale, donc vers l'avant.

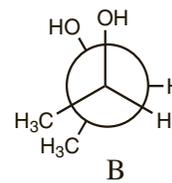
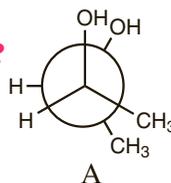


QCM et exercices

1 On considère les molécules suivantes :

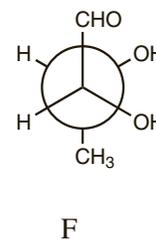
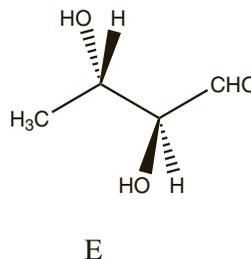
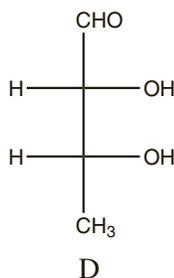
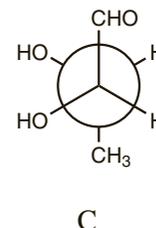
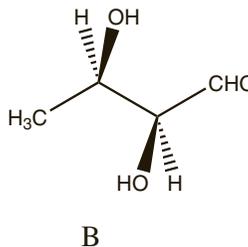
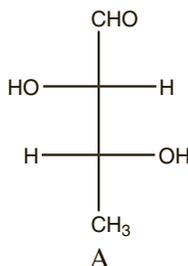
Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. A est de configuration érythro.
- b. B est de configuration thréo.
- c. A et B sont identiques.
- d. A est le composé méso.



2 On considère les molécules suivantes :

Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

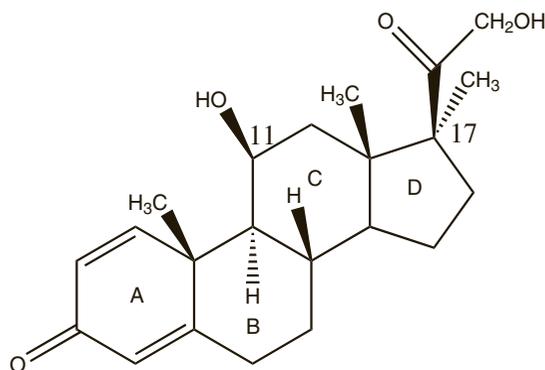


- a. A appartient à la série L.
- b. C est de configuration thréo.
- c. F est de configuration érythro.
- d. A et B sont deux représentations du même composé.
- e. D et F sont deux représentations du même composé.

3 L'anti-inflammatoire suivant possède quatre cycles accolés A B, C et D :

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

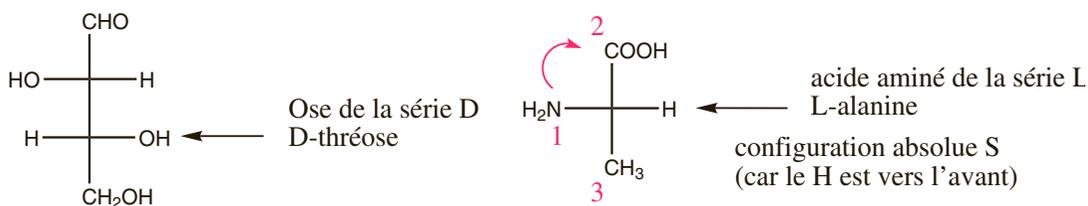
- a. La jonction des cycles B et C est de type trans.
- b. L'interconversion chaise/chaise des cycles B et C est impossible.
- c. Les groupes OH et CH₃ portés par les carbones C₁₁ et C₁₇ sont en configuration cis.



Réponses : 1. a.c.d. 2. b.d. 3. a.b.

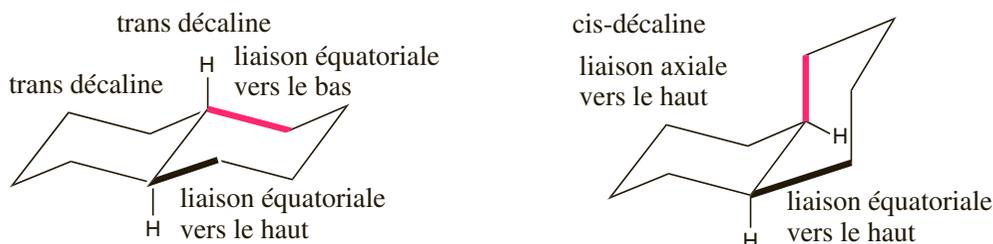
Explications

- La **nomenclature D/L** est souvent utilisée pour les oses et acides aminés. Elle s'appuie sur la représentation de Fischer. Si le stéréocentre de numéro le plus élevé est représenté en Fischer avec la fonction $-OH$ ou $-NH_2$ vers la gauche, l'ose ou l'acide aminé appartient à la série L si la fonction est à droite, il appartient à la série D.



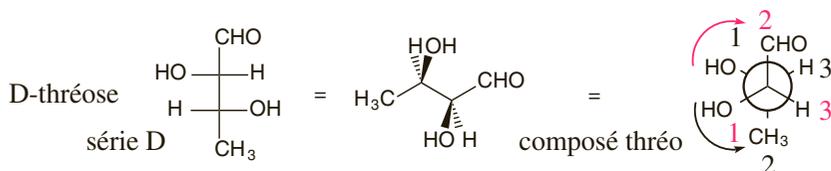
- La **nomenclature cis-trans** a été longtemps utilisée dans le cas des dérivés éthyléniques, elle est aujourd'hui remplacée par la nomenclature Z/E. On la rencontre encore dans les composés cycliques substitués. Elle repose sur la position relative des substituants : si les deux substituants sont du même côté du plan moyen du cycle, on parle de stéréoisomères cis ; si les deux substituants sont de part et d'autre du plan moyen du cycle, on parle de stéréoisomères trans.

Cette nomenclature est, en particulier, utilisée pour deux cycles accolés. On peut en effet avoir entre ces deux cycles, une jonction cis et une jonction trans.



L'interconversion chaise-chaise est possible pour deux cycles accolés en conformation cis mais pas en trans.

- La **nomenclature erythro-thréo** est une nomenclature ancienne mais encore utilisée. Elle est utilisable dans le cas particulier d'une molécule comportant deux carbones asymétriques, chacun de ces deux carbones portant au moins deux substituants identiques deux à deux. On s'appuie, pour distinguer les diastéréoisomères thréo et erythro, sur la représentation de Newman et on regarde comment « tournent » les substituants avec les règles habituelles de priorité : si les substituants « tournent » dans le même sens on dit que le composé est erythro, si les substituants « tournent » en sens inverse on dit que le composé est thréo.



Chiralité – activité optique

QCM et exercices

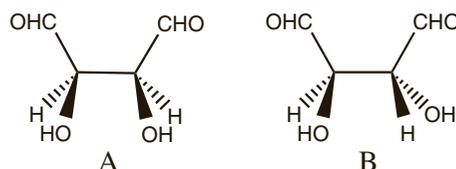
1 Parmi les affirmations suivantes, concernant la notion de chiralité, lesquelles sont correctes ?

- a. La main est un objet chiral.
- b. Une molécule chirale possède un plan de symétrie.
- c. Une molécule est chirale si et seulement si elle possède un ou plusieurs carbones asymétriques.
- d. Une solution obtenue en dissolvant une molécule chirale dans un solvant achiral a la propriété de dévier la lumière.
- e. Une solution obtenue en dissolvant une molécule chirale dans un solvant achiral est optiquement active.

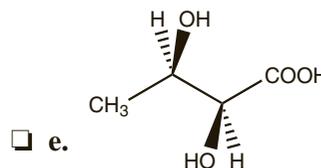
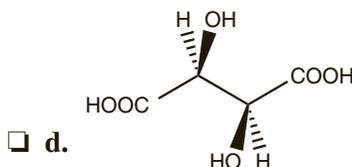
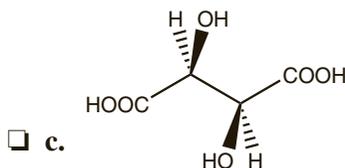
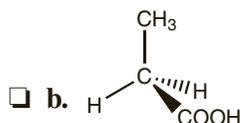
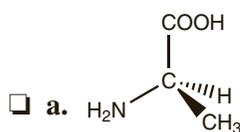
2 Soient les molécules suivantes :

Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- a. A est chirale.
- b. B est chirale.
- c. A possède un plan de symétrie.
- d. B possède un plan de symétrie.
- e. A est optiquement active.
- f. B est optiquement active.
- g. B est l'image de A dans un miroir plan.



3 Parmi les molécules suivantes, lesquelles sont chirales ?



4 Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- a. Le pouvoir rotatoire d'une solution est proportionnel à la concentration en molécule chirale.
- b. Si le pouvoir rotatoire est positif, la substance est dextrogyre.
- c. Une molécule possédant un seul carbone asymétrique de configuration absolue R est dextrogyre.
- d. Les acides aminés de la série L sont lévogyres.

Réponses : 1. a.e. 2. b.c.f. 3. a.c.e. 4. a.b.

Explications

Un objet **chiral** est un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. Le mot chiralité vient du grec *cheir* qui signifie main. En effet, l'image dans un miroir de la main droite est la main gauche et les deux mains droite et gauche sont différentes (on peut dire qu'elles ne sont pas superposables). La main est un objet chiral.

Cette notion de chiralité s'applique aux molécules. Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image dans un miroir plan.

- L'absence de plan ou d'axe de symétrie est une condition à la chiralité.

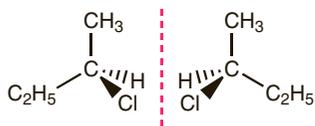


Main gauche

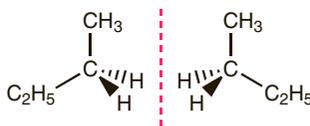


Main droite

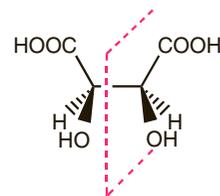
Miroir



Absence de plan ou d'axe de symétrie la molécule et son image sont non superposables : **molécules chirales**



Le plan de la feuille est un plan de symétrie. la molécule et son image sont identiques : **molécules achirales**



Il existe un plan de symétrie : molécule **achirale** (méso)

La présence de carbones asymétriques n'est ni une condition nécessaire, ni une condition suffisante à la chiralité : il existe des molécules chirales ne possédant pas de carbone asymétrique et des molécules possédant plusieurs carbones asymétriques et pourtant achirales.

- Une conséquence de la chiralité est l'**activité optique** : une molécule chirale en solution dans un solvant achiral à la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement. Une telle substance est dite optiquement active.

Attention, ce n'est pas le rayon lumineux qui est dévié, c'est le plan de polarisation qui tourne.

Lorsqu'une lumière polarisée rectilignement traverse une cuve de longueur l contenant une molécule chirale en solution dans un solvant achiral à la concentration massique t , le plan de polarisation est dévié d'un angle α appelé pouvoir rotatoire. La valeur de α est donnée par la **loi de Biot** : $\alpha = [\alpha]_D t l$
 α est le **pouvoir rotatoire** en $^\circ$ (rad), t le titre (ou concentration) massique en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), l la longueur de la cuve en dm (m) et $[\alpha]_D$ le **pouvoir rotatoire spécifique** de la substance en $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ ($\text{rad} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^2$). Une substance qui dévie le plan de polarisation vers la droite pour un observateur regardant la source (par convention $\alpha > 0$) est dite **dextrogyre**, une substance qui dévie le plan de polarisation vers la gauche ($\alpha < 0$) est dite **lévogyre**.

Le pouvoir rotatoire spécifique est une grandeur caractéristique de la substance, il dépend de la température et de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

La chiralité est une condition nécessaire et suffisante à l'activité optique autrement dit : une molécule est optiquement active si et seulement si elle est chirale.

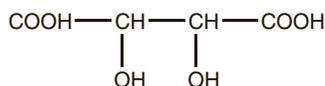
Il n'existe aucune relation entre le signe du pouvoir rotatoire et la configuration absolue du ou des éventuels carbones asymétriques de la molécule ou la série en Fischer.

Stéréoisomérisation de configuration

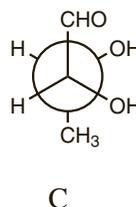
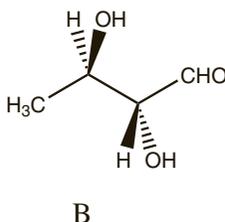
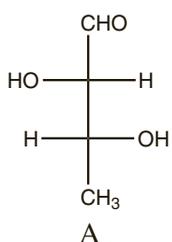
QCM et exercices

1 Combien de stéréoisomère(s) de configuration possède la molécule suivante :

- a. 1.
- b. 2.
- c. 3.
- d. 4.



2 On considère les molécules suivantes :



Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. A et B sont stéréoisomères de configuration.
- b. A et B sont énantiomères.
- c. A et C sont diastéréoisomères.
- d. B et C sont diastéréoisomères.

3 Parmi ces affirmations concernant les propriétés des stéréoisomères de configuration, lesquelles sont correctes ?

- a. Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques identiques.
- b. Deux énantiomères ont même température de fusion.
- c. Deux diastéréoisomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques identiques.
- d. Deux diastéréoisomères ont même température de fusion.

4 Parmi ces affirmations concernant les propriétés des stéréoisomères de configuration, lesquelles sont correctes ?

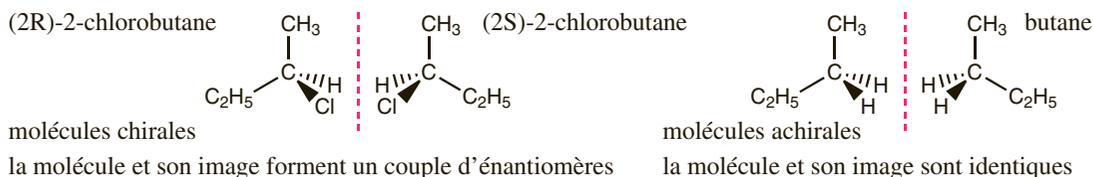
- a. Deux énantiomères sont séparables par les méthodes de séparation classiques (distillation, chromatographie...).
- b. Deux diastéréoisomères sont séparables par les méthodes de séparation classiques (distillation, chromatographie...).
- c. En faisant réagir un mélange racémique avec un composé chiral énantiopur, on obtient, un couple de diastéréoisomères.
- d. En faisant réagir un mélange racémique avec un composé chiral énantiopur, on obtient, deux composés que l'on peut aisément séparer.

Réponses : 1. c. 2. a.d. 3. b. 4. b.c.d.

Explications

Deux stéréoisomères de configuration ont le même enchaînement d'atomes et diffèrent par l'arrangement des atomes dans l'espace. Le passage d'une structure à l'autre nécessite la rupture d'une liaison. On distingue deux types de stéréoisomères de configuration : les énantiomères et les diastéréoisomères.

- Deux **énantiomères** sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables. Seules les molécules chirales existent sous forme de deux énantiomères.



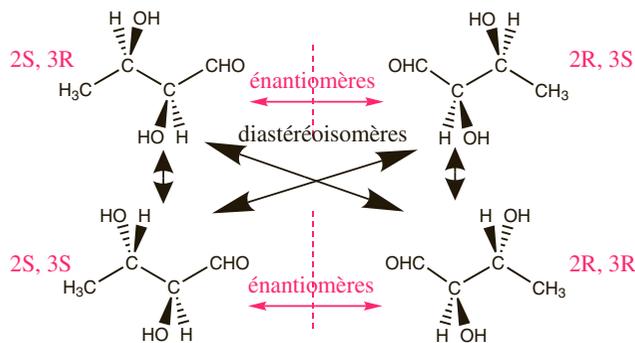
Deux énantiomères possèdent les mêmes propriétés physiques et chimiques (température de fusion, couleur, solubilité, indice de réfraction, réactivité vis-à-vis d'un substrat achiral ...) à l'exception de leurs pouvoirs rotatoires spécifiques qui sont opposés.

Les composés chiraux se rencontrent souvent sous forme de **mélange racémique**, c'est-à-dire sous forme d'un mélange équimolaire de leur deux énantiomères. Un tel mélange est optiquement inactif. La séparation des deux énantiomères à partir d'un mélange racémique s'appelle **dédoublment**. Ce procédé est rendu délicat par le fait que les deux énantiomères possèdent les mêmes propriétés. Une solution consiste à faire réagir le deux énantiomères du mélange racémique avec un composé chiral que l'on possède sous forme d'un seul énantiomère. On obtient, par cette méthode un couple de diastéréoisomères, séparables.

- Deux **diastéréoisomères** sont deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères.

Le (E) et le (Z)-but-2-ène ont la même formule semi-développée, ils diffèrent par l'arrangement de leurs atomes dans l'espace. Pour passer de l'un à l'autre il faut rompre une liaison, il s'agit de stéréoisomères de configuration, ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir, donc pas énantiomères, ce sont des diastéréoisomères.

Une molécule possédant n carbones asymétriques peut posséder jusqu'à 2^n stéréoisomères de configuration (chacun des n carbones pouvant être R ou S). Une molécule chirale possède un seul énantiomère, les autres structures sont des diastéréoisomères.



Attention certaines structures peuvent être achirales malgré la présence de carbones asymétriques ce qui diminue le nombre de stéréoisomères.

Des diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes ce qui les rend aisément séparables (distillation, recristallisation, chromatographie).

Le phénomène de mésomérie

QCM et exercices

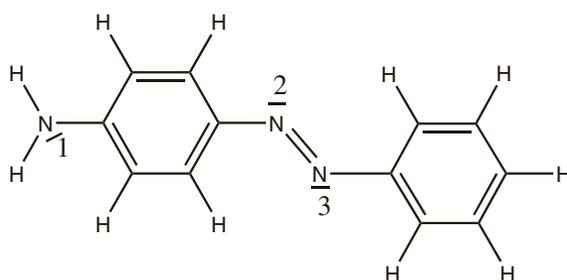
1 Parmi les affirmations suivantes concernant les molécules présentant un phénomène de délocalisation, lesquelles sont correctes :

- a. Ce phénomène existe quand une liaison multiple est conjuguée à une autre liaison multiple, à un doublet non liant ou à une case quantique vide.
- b. L'existence d'un phénomène de délocalisation déstabilise la molécule.
- c. Il existe un équilibre entre les différentes formes limites.
- d. Seuls les électrons des orbitales perpendiculaires au plan des liaisons sigma sont délocalisables.

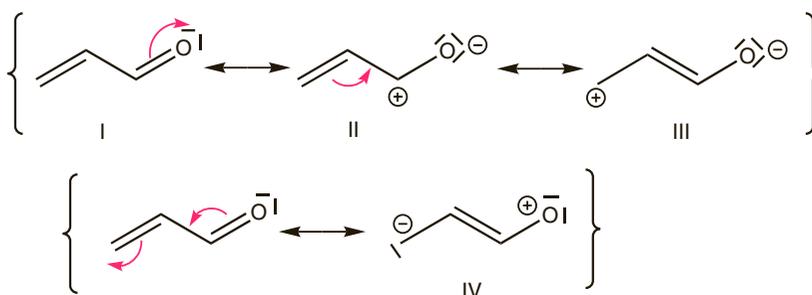
2 On considère la molécule suivante :

Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. La molécule est plane.
- b. Le doublet de l'azote 1 est délocalisable.
- c. Le doublet de l'azote 2 est délocalisable.
- d. Le doublet de l'azote 3 est délocalisable.



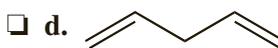
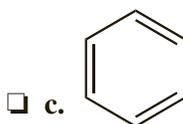
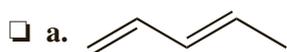
3 On considère les formules mésomères limites suivantes pour la molécule d'acroléine :



Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. I a plus de poids que III.
- b. II a plus de poids que III.
- c. I a plus de poids que II.
- d. III et IV ont le même poids.

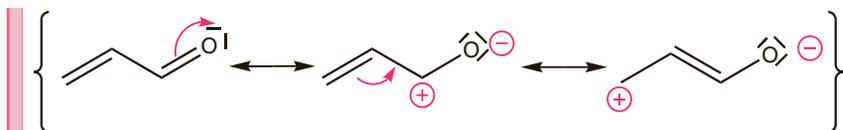
4 Parmi les espèces suivantes, lesquelles présentent un phénomène de conjugaison ?



Réponses : 1. a.d. 2. a.b. 3. a.c. 4. a.b.c.

Explications

Pour certaines molécules, plusieurs schémas de Lewis différents peuvent être écrits et un seul d'entre eux ne suffit pas à rendre compte de la réalité. Les différentes formules de Lewis d'une même molécule s'appellent **formules mésomères limites**. Usuellement, les formules mésomères limites s'écrivent entre accolades, elles sont séparées par une double flèche et on représente le flux fictif d'électrons permettant de passer de l'un à l'autre.



Aucune de ces trois formes ne décrit à elle seule la réalité, les trois structures sont complémentaires pour rendre compte de la structure réelle de la molécule.

Parmi les différentes formules mésomères limite, certaines ont plus de poids, c'est-à-dire qu'elles contribuent davantage à la représentation de la réalité de la molécule. Le respect de la règle de l'octet, l'éloignement des charges et le respect de l'électronégativité des atomes pour le positionnement des charges permettent de déterminer les formules limites ayant le plus de poids.

Pour la molécule précédente, la formule neutre pour laquelle la règle de l'octet est vérifiée pour chaque atome est celle qui a le plus de poids (c'est généralement elle qu'on utilisera pour représenter la molécule), parmi les formes chargées, la seconde a plus de poids parce que les charges sont plus éloignées. Ici les charges respectent l'électronégativité des atomes, ce n'est pas le cas de la structure  qui a donc très peu de poids.

L'existence de plusieurs formules mésomères limite traduit un phénomène de délocalisation des électrons. Ce phénomène existe quand une liaison multiple est conjuguée à une autre liaison multiple, à un doublet non liant ou à une case quantique vide.

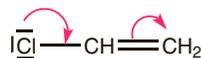
Système conjugué π - π

deux liaisons π séparées par une liaison σ .



Système conjugué π -

une liaison π et un doublet non liant séparés par une liaison σ .



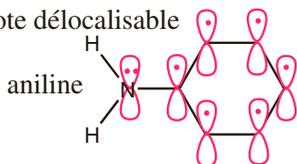
Système conjugué π -case vide

une liaison π et une case vide séparées par une liaison σ

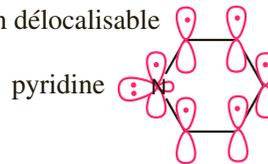


Pour que la délocalisation soit possible, il faut que les électrons se trouvent dans des orbitales parallèles entre elles, perpendiculaires au plan de la molécule. Ceci explique que les systèmes conjugués soient plans. D'autres part, lorsque le parallélisme d'une orbitale avec le reste du système conjugué est impossible, les électrons de cette orbitale ne sont pas délocalisés, ils restent localisés sur l'atome. Seuls les électrons des orbitales p pures, perpendiculaires au plan des liaisons sigma sont délocalisables.

doublet de l'azote délocalisable



doublet de l'azote non délocalisable



L'existence d'un phénomène de délocalisation confère à la molécule une grande stabilité.

Additions électrophiles sur les alcènes (1)

QCM et exercices

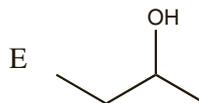
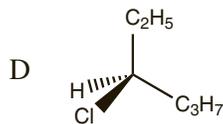
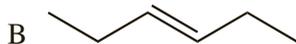
1 Parmi les affirmations suivantes concernant l'hydratation du propène (addition d'eau) en milieu acide, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction conduit à un alcane.
- b. La réaction conduit à un alcool.
- c. La réaction est stéréospécifique.
- d. La réaction est régiosélective.
- e. On forme majoritairement le composé le plus stable.

2 Parmi les affirmations suivantes concernant la réaction entre le but-1-ène et le chlorure d'hydrogène, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction conduit majoritairement au 1-chlorobutane.
- b. La réaction conduit majoritairement au 2-chlorobutane.
- c. Les deux énantiomères du 2-chlorobutane sont formés en proportions inégales.
- d. Les deux énantiomères du 2-chlorobutane sont formés en proportions égales.
- e. La réaction est énantiosélective.

3 On considère les molécules suivantes :



Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. L'hydratation de A en milieu acide conduit majoritairement à E.
- b. La réaction entre A et le bromure d'hydrogène conduit majoritairement à C.
- c. La réaction entre B et le chlorure d'hydrogène conduit exclusivement à D.
- d. La réaction entre B et le chlorure d'hydrogène est régiosélective.

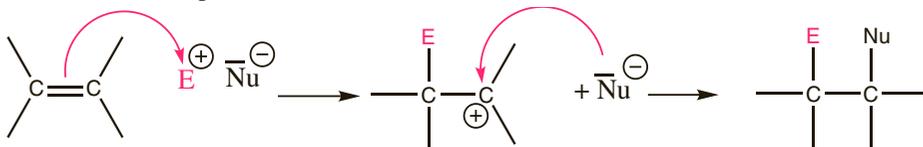
Réponses : 1. b.d. 2. b.d. 3. a.

Explications

Un alcène est un hydrocarbure à chaîne ouverte possédant une double liaison carbone-carbone. La formule brute d'un alcène est C_nH_{2n} .

La réactivité des alcènes est essentiellement gouvernée par la nucléophilie de la double liaison, susceptible de subir des additions électrophiles.

Le mécanisme de l'addition électrophile consiste en l'attaque de l'électrophile conduisant à un carbocation puis à la fixation du nucléophile sur le carbocation.

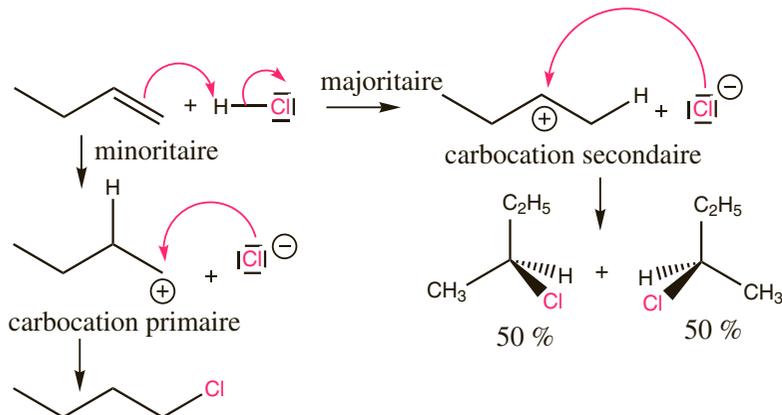


La formation d'un intermédiaire réactionnel carbocationique entraîne une régiosélectivité dans le cas d'un alcène dissymétrique, en effet l'électrophile se fixe majoritairement sur l'atome de carbone le moins substitué, ce qui conduit au carbocation le plus stable, c'est-à-dire le plus substitué, c'est la **règle de Markovnikov**.

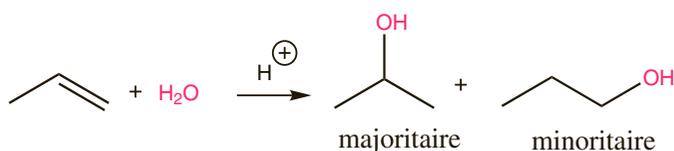
On ne forme pas le composé le plus stable, mais celui qui passe par l'intermédiaire le plus bas en énergie.

En raison de la géométrie plane du carbocation, l'attaque du nucléophile se fait avec la même probabilité sur chacune de ses deux faces, la réaction n'est pas stéréosélective.

- L'addition d'halogénures d'hydrogène (HCl, HBr, HI) conduit à la formation d'un dérivé monohalogéné. L'électrophile est H^+ , le nucléophile X^- .



- L'addition d'eau (ou hydratation) conduit à un alcool. La réaction se fait en milieu acide. Le mécanisme consiste en la fixation d'un proton, conduisant à un carbocation puis à la fixation sur le carbocation d'une molécule d'eau et enfin en l'élimination d'un proton. La règle de Markovnikov s'applique : l'hydratation d'un alcène dissymétrique conduit majoritairement à la formation de l'alcool le plus substitué.



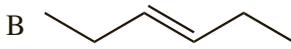
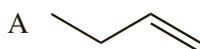
Additions électrophiles sur les alcènes (2)

QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant la dibromation du but-2-ène par action de Br_2 , lesquelles sont correctes ?

- a. Il s'agit d'une addition électrophile.
- b. Le nucléophile Br^- attaque les deux faces du carbocation plan avec la même probabilité.
- c. L'addition de Br_2 sur le (E)-but-2-ène fournit quasiment exclusivement le (2R, 3S)-2,3-dibromobutane.
- d. L'action de Br_2 sur le (E)-but-2-ène conduit à un mélange racémique.
- e. L'action de Br_2 sur le (Z)-but-2-ène est stéréospécifique.
- f. L'action de Br_2 sur le (Z)-but-2-ène est régiosélective.

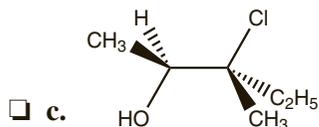
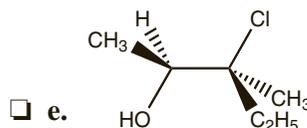
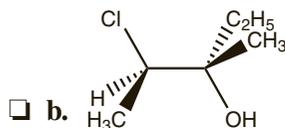
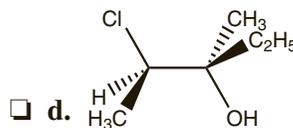
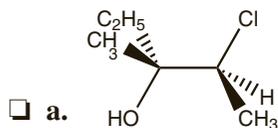
2 On considère la dibromation des alcènes suivants :



Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction entre A et le dibrome conduit à un mélange racémique.
- b. La réaction entre B et le dibrome conduit à un mélange racémique.
- c. La réaction entre C et le dibrome conduit à un mélange racémique.
- d. La réaction entre B et le dibrome conduit exclusivement au (3R, 4S)-3,4-dibromohexane.

3 On traite le (E)-3-méthylpent-2-ène par l'acide hypochloreux HClO . Parmi les chlorhydrines suivantes, lesquelles obtient-on ?

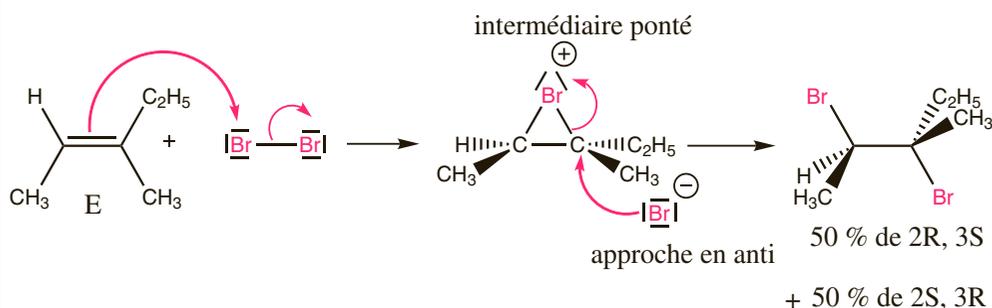


Réponses : 1. a.c.e. 2. a.c.d. 3. a.b.c.

Explications

Contrairement aux additions d'halogénures d'hydrogène ou d'eau, certaines additions présentent une stéréosélectivité.

- L'addition d'un dihalogène X_2 (Cl_2 , Br_2 , I_2) sur un alcène conduit à la formation d'un dérivé dihalogéné. L'électrophile est X^+ , le nucléophile X^- . On observe une sélectivité de type anti s'expliquant par la formation d'un intermédiaire ponté.

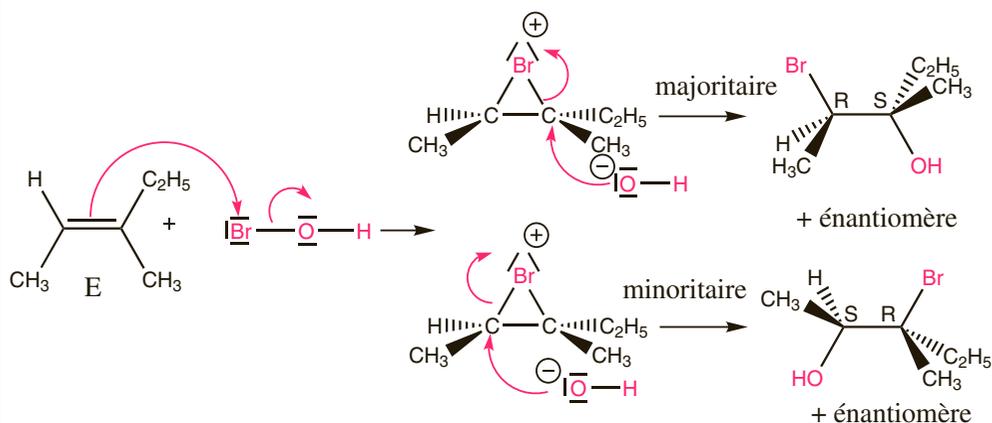


Lors de la réaction entre le (E)-3-méthyl-pent-2-ène et le dibrome, parmi les quatre stéréoisomères du 2,3-dibromo-3-méthyl-pentane a priori envisageables, seuls deux se forment. La réaction est stéréosélective. En partant de l'alcène Z on forme un mélange racémique de (2R, 3R) et (2S, 3S). La réaction est stéréospécifique.

Un atome de brome se fixe sur chacun des atomes de carbone de la double liaison, un seul isomère peut se former, il n'y a pas de régiosélectivité.

- L'addition de l'acide hypochloreux ou hypobromeux sur un alcène conduit respectivement à une chlorhydrine ou à une bromhydrine. L'électrophile est X^+ , le nucléophile HO^- . On observe la même stéréosélectivité que pour la réaction précédente, l'ion HO^- attaque l'ion ponté en anti de l'atome d'halogène.

La réaction est en plus régiosélective, HO^- se fixe majoritairement sur l'atome de carbone le plus substitué.

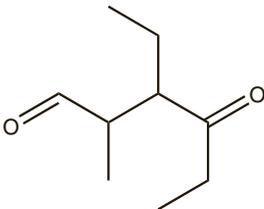
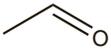
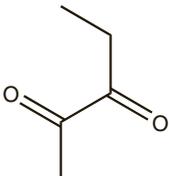


QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant l'hydrogénation catalytique des alcènes, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction nécessite une catalyse acide.
- b. L'hydrogénation catalytique du (Z)-but-2-ène conduit à un mélange racémique.
- c. L'hydrogénation catalytique du (Z)-3,4-diméthylhept-3-ène conduit à la formation exclusive du (3R, 4S) 3,4-diméthylheptane.
- d. L'hydrogénation catalytique du (Z)-3,4-diméthylhept-3-ène conduit à la formation d'un mélange des quatre stéréoisomères de configuration du 3,4-diméthylheptane.
- e. L'hydrogénation catalytique du (E)-3,4-diméthylhept-3-ène conduit à la formation d'un mélange racémique.

2 Parmi les composés suivants, lesquels sont obtenus par ozonolyse du 4,5-diéthyl-3-méthyl-octa-1,5-diène ?

- a. 
- b. 
- c. $\text{CH}_2=\text{O}$
- d. 
- e. 

3 Parmi les affirmations suivantes concernant l'époxydation du but-2-ène, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction nécessite l'utilisation d'un peroxyacide de type RCOOOH .
- b. L'époxydation du (Z)-but-2-ène conduit à un mélange racémique.
- c. L'époxydation du (E)-but-2-ène conduit à un mélange racémique.
- d. L'époxydation du (Z)-but-2-ène conduit à un composé méso.
- e. L'époxydation du (E)-but-2-ène conduit à un composé unique.
- f. L'époxydation du (Z)-but-2-ène est stéréospécifique.

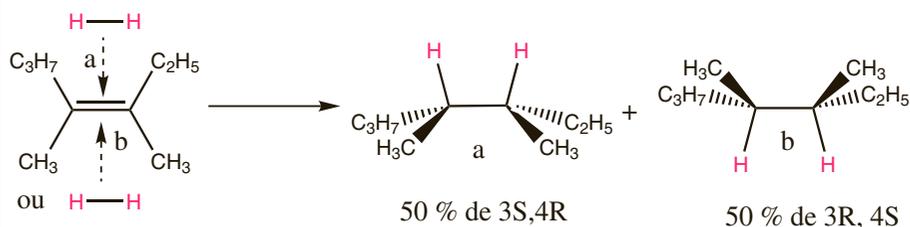
Réponses : 1. e. 2. a.b.c. 3. a.c.d.f.

Explications

La liaison π est plus faible qu'une liaison simple σ ceci rend possible des réactions d'addition ou d'oxydation :

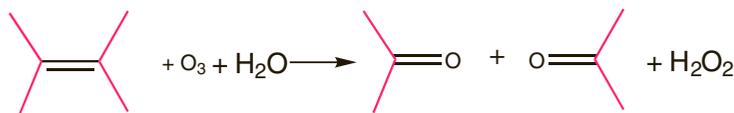
- L'addition de dihydrogène sur un alcène conduit à la formation d'un alcane. La réaction nécessite l'emploi d'un catalyseur (métal ou oxyde métallique : Ni, Pd, PtO₂...). La réaction se fait à la surface du catalyseur solide, ce qui impose une approche syn des deux hydrogènes sur l'alcène. Par conséquent, l'hydrogénation d'un alcène dissymétrique est stéréospécifique.

L'hydrogénation catalytique du (Z)-3,4-diméthylhept-3-ène conduit à la formation de seulement deux des quatre stéréoisomères possibles du 3,4-diméthylheptane.

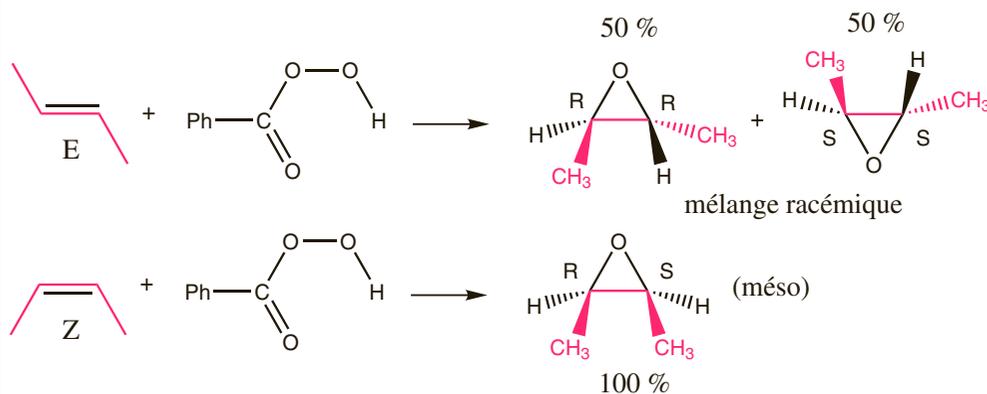


Pour former les stéréoisomères (3R, 4R) et (3S, 4S) il faut partir de l'alcène (E).

- L'ozonolyse est la coupure oxydante de la double liaison carbone-carbone par action de l'ozone O₃ en milieu réducteur (Zn ou H₂).



- L'époxydation est l'action d'un peracide R-CO-O-OH sur un alcène, la réaction conduit à la formation d'un époxyde (ou oxacyclopropane). Le pont oxygéné se fixe avec la même probabilité de part et d'autre de l'alcène plan. La stéréochimie de l'alcène de départ est conservée.



L'ouverture des époxydes en milieu neutre ou alcalin est assimilée à une S_N2, elle est sensible à l'encombrement, le nucléophile attaque sur le carbone le moins encombré : la réaction est régiosélective et l'attaque se fait en anti : la réaction est stéréospécifique.

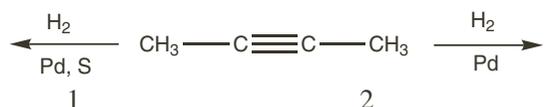
Les alcynes

QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant la réactivité des alcynes, lesquelles sont correctes ?

- a. La triple liaison peut subir des additions électrophiles.
- b. La triple liaison est plus réactive que la double liaison.
- c. Le H terminal d'un alcyne vrai présente un caractère acide.
- d. Dans les conditions usuelles, l'action d'un halogénure d'hydrogène sur un alcyne conduit à une double addition et à la formation d'une simple liaison.

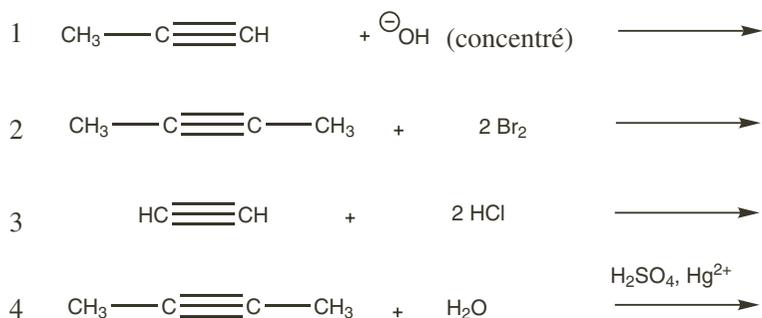
2 On considère les transformations suivantes :



Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction 1 conduit à un alcane.
- b. La réaction 2 conduit à un alcane.
- c. Le catalyseur soufré permet de s'arrêter à l'alcène.
- d. La réaction 1 conduit au (Z)-but-2-ène.
- e. La réaction 1 conduit au (E)-but-2-ène.

3 On considère les transformations suivantes :



Parmi ces affirmations concernant les produits obtenus, lesquelles sont correctes ?

- a. La transformation 1 conduit à l'anion $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C}^\ominus$.
- b. La transformation 2 conduit au 2,3-dibromobutane.
- c. La transformation 3 conduit majoritairement au 1,2-dichloroéthane.
- d. La transformation 3 conduit majoritairement au 1,1-dichloroéthane.
- e. La transformation 4 conduit à un alcool.

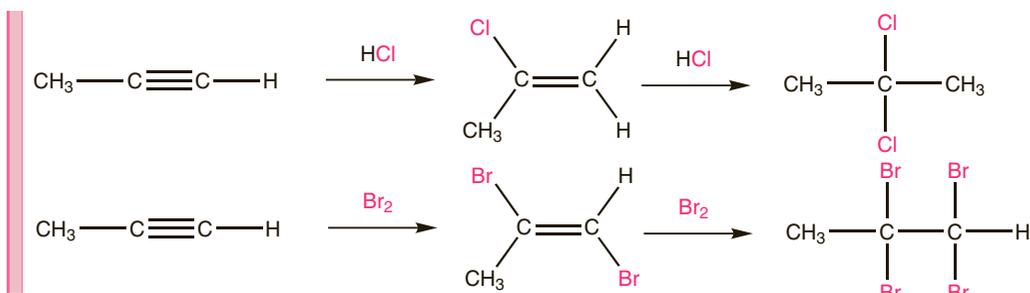
Réponses : 1. a.c.d. 2. b.c.d. 3. d.

Explications

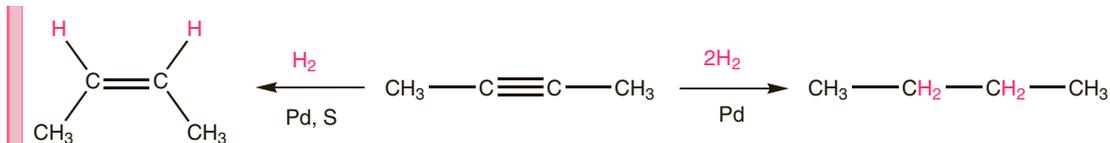
Un **alcyne** est un hydrocarbure à chaîne ouverte possédant une triple liaison carbone-carbone. La formule brute d'un alcène est C_nH_{2n-2} .

La triple liaison présente dans l'ensemble une réactivité comparable à celle de la double liaison : cette double insaturation peut subir des réactions d'addition, bien qu'elle soit un peu moins sensible à l'attaque des électrophiles.

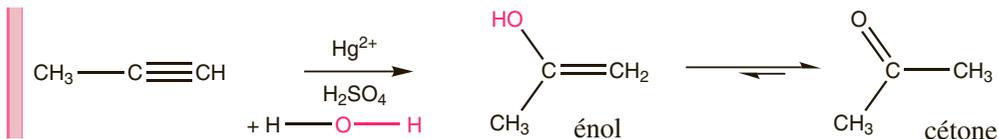
Très souvent, donc, une première addition électrophile, conduisant à une double liaison se poursuit par une seconde addition électrophile, conduisant à une simple liaison. C'est le cas avec les dihalogènes et avec les halogénures d'hydrogène. Pour cette deuxième réaction, si l'alcène est dissymétrique, la réaction est régiosélective : les deux atomes d'halogène se fixent majoritairement sur le carbone le plus substitué.



L'hydrogénation catalytique en présence d'un catalyseur usuel (nickel ou platine) conduit à l'alcane. Il est possible de s'arrêter à l'alcène en utilisant un catalyseur désactivé (on dit aussi empoisonné), par exemple du palladium, traité par du soufre. L'addition est stéréosélective de type syn.



L'hydratation des alcynes se fait sous catalyse acide en présence d'ions mercuriques (Hg^{2+}), on obtient un énoïl qui se transpose spontanément en dérivé carbonyle.



Les **alcynes vrais** (un des atomes de carbone triplement lié porte un hydrogène) ont une réactivité propre, liée à l'acidité de l'hydrogène terminal. L'action d'une base forte comme l'amidure de sodium NaNH_2 ou d'un composé organométallique tel CH_3MgBr permet de déprotonner un alcyne vrai :



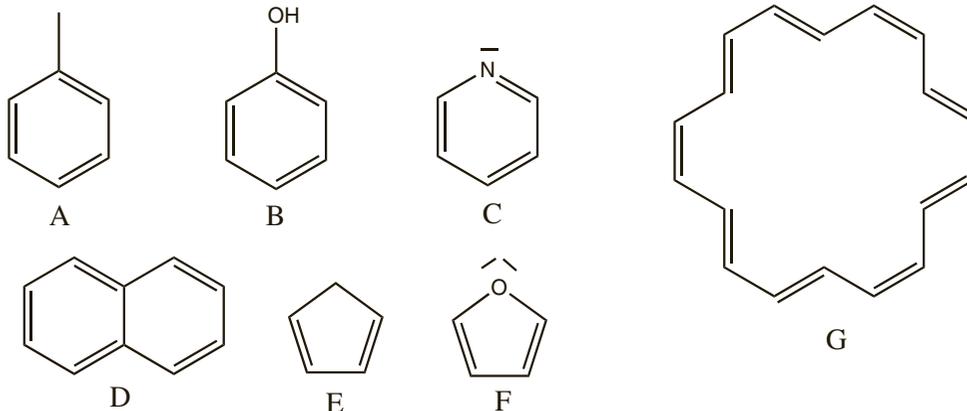
La déprotonation peut également se faire par action d'un métal alcalin :



Ces carbanions sont des intermédiaires de synthèse intéressants, le carbone nucléophile peut en effet réagir dans des réactions d'additions nucléophiles ou de substitution nucléophiles permettant ainsi de créer des liaisons carbone-carbone et d'allonger des chaînes carbonées.

QCM et exercices

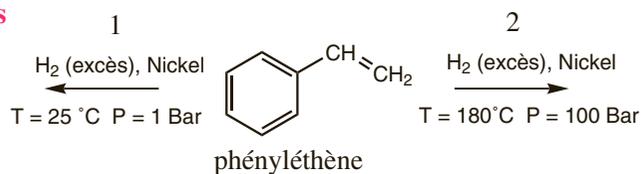
1 On considère les molécules suivantes :



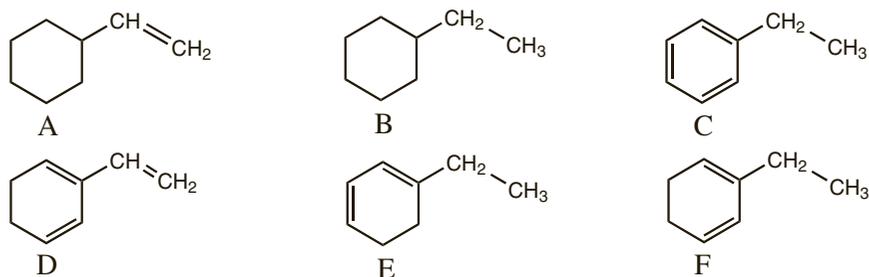
Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- a. A est le benzène.
- b. A est un composé aromatique.
- c. E est un composé aromatique.
- d. G est un composé aromatique.
- e. A, B et C sont des composés benzéniques.
- f. E est le seul composé non aromatique.
- g. G est le seul composé non aromatique.

2 On considère les transformations suivantes :



Et les composés suivants :



Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

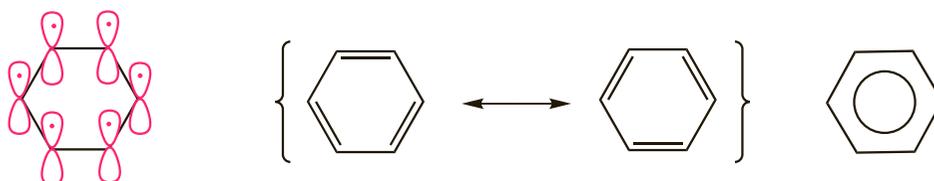
- a. La transformation 1 conduit au composé D.
- b. La transformation 1 conduit au composé A.
- c. La transformation 1 conduit au composé C.
- d. La transformation 2 conduit aux composés E et F.
- e. La transformation 2 conduit au composé B.

Réponses : 1. b.d.f. 2. c.e.

Explications

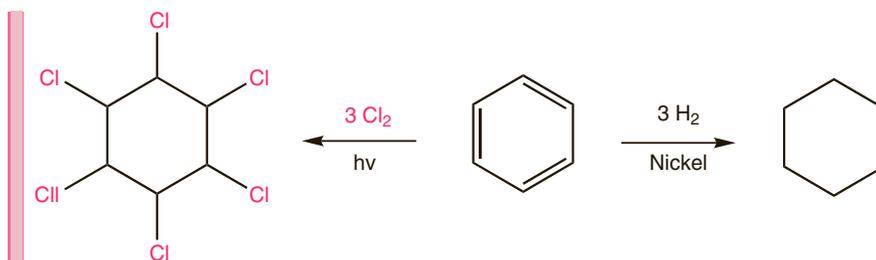
Historiquement, le terme « aromatique » désignait des substances possédant une odeur caractéristique, souvent agréable. Aujourd'hui, on nomme aromatiques les systèmes cycliques plans à $(2n + 2)$ électrons Π délocalisés (avec n entier positif ou nul), cette délocalisation leur confère une très grande stabilité.

Le composé le plus connu de la famille des composés aromatiques est le benzène, hydrocarbure de formule brute C_6H_6 . C'est une molécule plane, hexagonale. Sa structure peut être expliquées par le modèle des orbitales hybrides : les six atomes de carbones sont hybridés sp^2 et les six électrons situés dans les six orbitales p pures sont délocalisés sur l'ensemble du cycle.

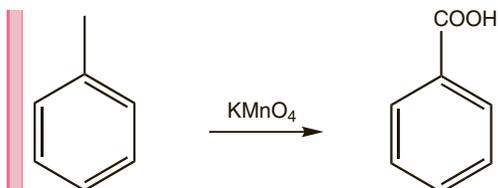


Les composés benzéniques sont des molécules possédant au moins un cycle benzénique.

Le caractère aromatique conférant à la molécule une très grande stabilité, sa disparition n'est pas favorable, la réactivité du cycle benzénique diffère donc de celle des alcènes, les réactions d'addition sont en particulier beaucoup plus difficiles sur les « doubles liaisons » d'un cycle benzénique que sur une double liaison isolée. Les réactions d'additions sont possibles mais dans des conditions beaucoup plus dures que celle permettant les additions sur les alcènes, toutes les insaturations du cycle disparaissent alors.



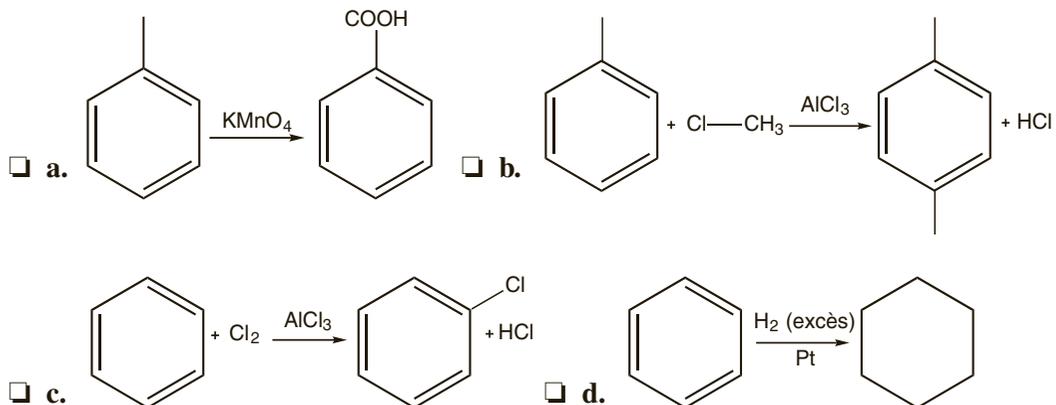
Le noyau benzénique est résistant aux oxydants usuels, en revanche s'il porte un groupe alkyle, la chaîne carbonée est coupée derrière le premier atome de carbone – et ce quelque soit sa longueur – pour donner une fonction acide carboxylique :



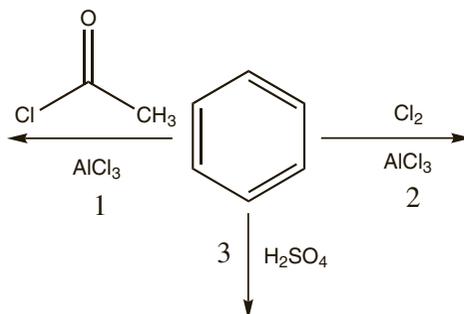
Substitutions électrophiles aromatiques

QCM et exercices

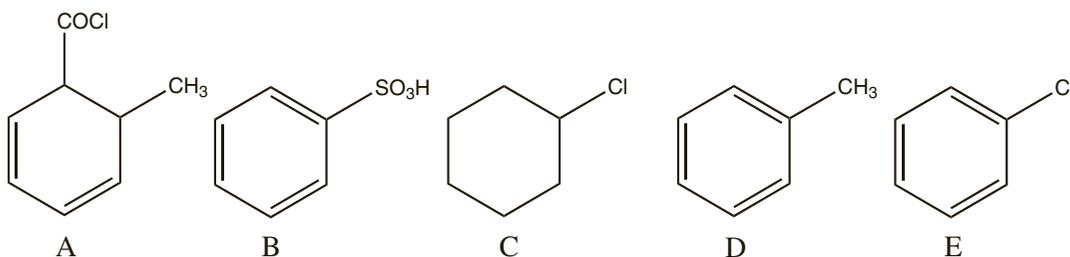
1 Parmi les réactions suivantes, lesquelles sont des substitutions électrophiles aromatiques ?



2 On considère les transformations suivantes :



Et les composés suivants :



Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

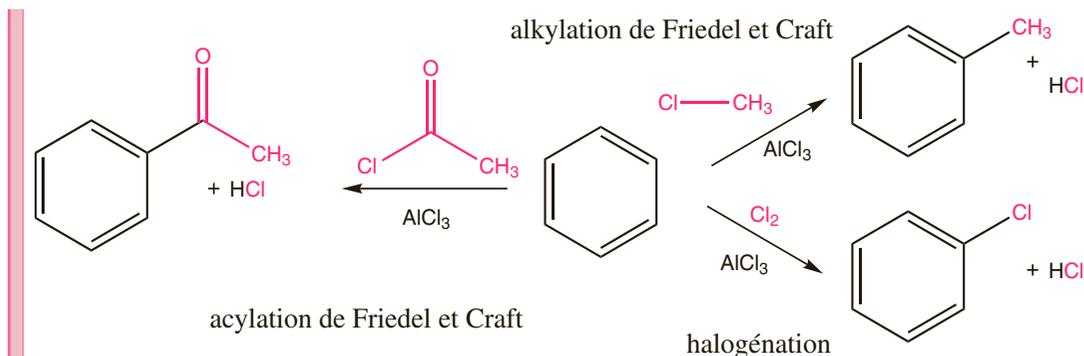
- a. La transformation 1 conduit au composé A.
 b. La transformation 1 conduit au composé D.
 c. La transformation 2 conduit au composé C.
 d. La transformation 2 conduit au composé E.
 e. La transformation 3 conduit au composé B.

Réponses : 1. b.c. 2. d.e.

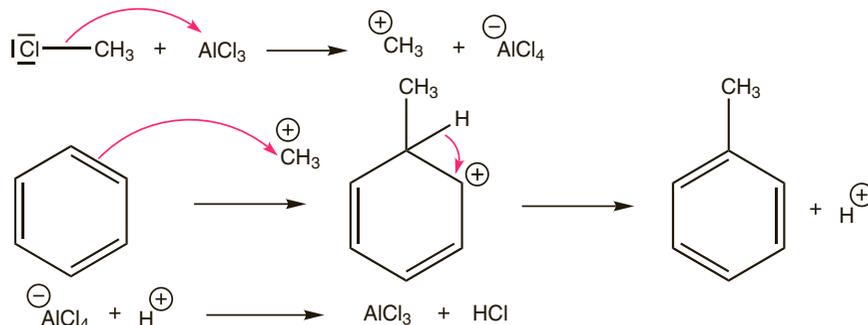
Explications

Les réactions d'addition sur les cycles benzéniques sont difficiles mais les réactions de substitution, qui conservent le caractère aromatique du cycle, sont nombreuses et aisées. Elles consistent à remplacer un H du cycle par un autre substituant.

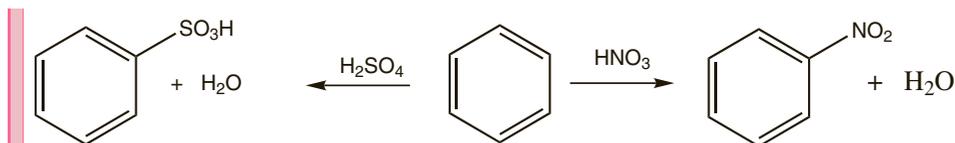
- L'alkylation de Friedel et Craft, l'acylation de Friedel et Craft et l'halogénéation consistent à faire entrer sur le cycle respectivement un groupe alkyle $-R$, un groupe acyle $-CO-R$ ou un halogène.



Le mécanisme est commun aux trois réactions : le chlorure d'aluminium est un catalyseur, il facilite la formation de l'électrophile (CH_3^+ , CH_3-CO^+ ou Cl^+), l'électrophile se fixe sur le cycle puis un proton est éliminé.



- La nitration permet l'introduction d'un groupe $-NO_2$. La sulfonation l'introduction d'un groupe $-SO_3H$. L'électrophile est respectivement l'ion NO_2^+ et l'ion $-SO_3H^+$.



- La sulfonation est réversible et sert essentiellement à protéger un site, en milieu acide dilué, à chaud, on déprotège ce site.

Substitutions électrophiles aromatiques

QCM et exercices

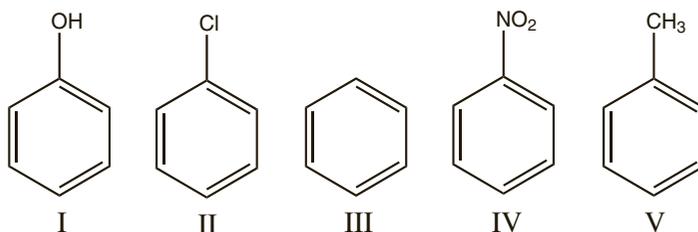
1 Parmi les affirmations suivantes concernant le phénol, lesquelles sont correctes ?

- a. Les formules mésomères limites du phénol font apparaître des charges positives sur les carbones en ortho et para du groupement –OH.
- b. Les formules mésomères limites du phénol font apparaître des charges négatives sur les carbones en méta du groupement –OH.
- c. Le groupement –OH est mésomère donneur.
- d. Le groupement –OH oriente en ortho, para.
- e. Le phénol est moins réactif que le benzène vis-à-vis d'un électrophile.

2 On traite l'acide benzoïque Ph–COOH par le dibrome en présence de chlorure d'aluminium. Où se fixe majoritairement l'atome de brome ?

- a. En ortho du groupement –COOH.
- b. En méta du groupement –COOH.
- c. En para du groupement –COOH.
- d. En ortho et para du groupement –COOH.
- e. En ortho, méta et para du groupement –COOH dans les mêmes proportions.
- f. En ortho, méta et para du groupement –COOH dans les proportions 2 : 2 : 1.

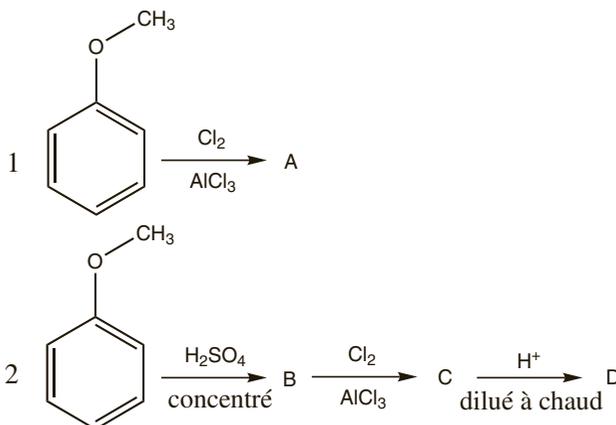
3 Classer les composés benzéniques suivants par ordre de réactivité croissante vis-à-vis d'un électrophile ?



4 On considère les séquences réactionnelles suivantes :

Parmi ces affirmations concernant les produits formés, lesquelles sont correctes ?

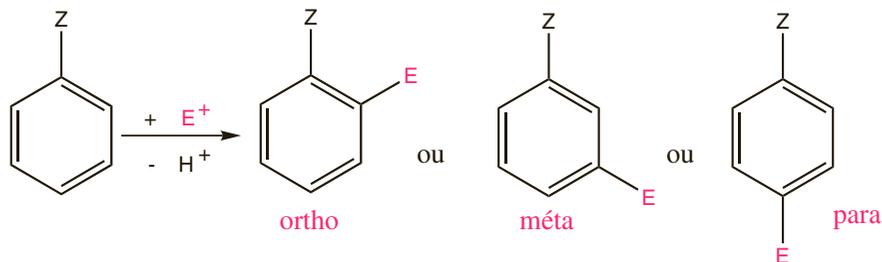
- a. A et D sont identiques.
- b. La séquence réactionnelle 1 conduit au composé méta.
- c. La sulfonation permet d'augmenter la réactivité du cycle vis-à-vis de Cl⁺.
- d. La séquence réactionnelle 2 conduit au composé méta.
- e. A et D sont isomères de position.



Réponses : 1. c.d. 2. b. 3. IV, II, III, V, I. 4. d.e.

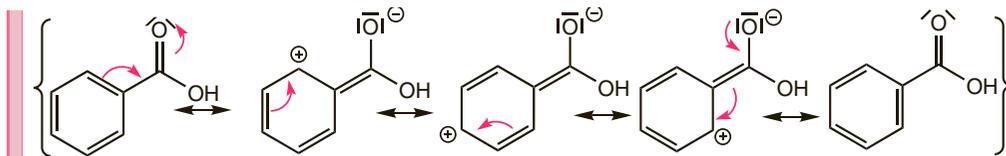
Explications

Lorsque le composé qui subit la substitution électrophile aromatique possède déjà un substituant, il se pose un problème de régiosélectivité. En effet, la substitution électrophile aromatique peut a priori conduire à trois isomères de position.

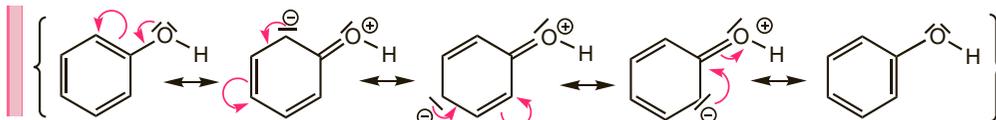


L'orientation dépend de l'effet électronique du groupement $-Z$ déjà présent (et non de celui de l'électrophile entrant). Pour les groupements à effet mésomère, cette orientation s'explique en écrivant les formules mésomères limites.

- Pour un groupement mésomère attracteur ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$), la présence de charge positive en ortho et para du groupement présent sur certaines formes mésomères limites traduit un déficit en électron sur ces carbones qui seront particulièrement peu réactifs vis-à-vis d'un électrophile, ce dernier se fixera donc sur le carbone méta.



- Pour un groupement mésomère donneur ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$), la présence de charge négative en ortho et para du groupement présent sur certaines formes mésomères limites traduit un excès d'électrons sur ces carbones qui seront particulièrement réactifs vis-à-vis d'un électrophile, ce dernier se fixera donc sur les carbones ortho et para, préférentiellement en para.



Les groupements à effets inductifs donnent les mêmes résultats : les groupements inductifs donneurs orientent en ortho, para et les groupements inductifs attracteurs orientent en méta. Ces règles sont connues sous le nom de règles de Holleman.

La réactivité du cycle benzénique vis-à-vis d'un électrophile dépend du groupement présent sur ce cycle : un groupement donneur (effet inductif ou mésomère) enrichit le cycle en électrons : le cycle est donc plus réactif vis à vis de l'électrophile : on dit qu'un groupement donneur active le cycle, un groupement attracteur appauvrit le cycle en électrons : le cycle est donc moins réactif vis à vis de l'électrophile : on dit qu'un groupement attracteur désactive le cycle.

Les groupements halogènes qui possèdent un effet + M et un fort effet - I orientent en ortho, para mais désactive le cycle.

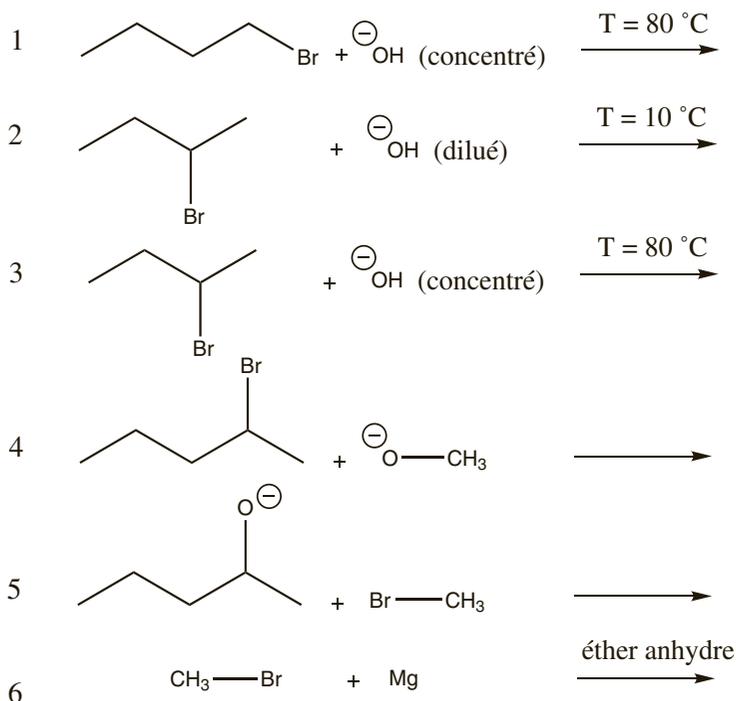
Réactivité des dérivés monohalogénés

QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant la réactivité des dérivés monohalogénés, lesquelles sont correctes ?

- a. La liaison carbone halogène est polaire.
- b. Le carbone portant l'halogène est nucléophile.
- c. L'action de la potasse ($K^+ + HO^-$) sur le chloropropane peut conduire à un alcool ou à un alcane.
- d. Une β -élimination sur le 3-bromopentane peut conduire au pent-1-ène et au pent-2-ène.
- e. Une β -élimination sur le 2-chlorobutane conduit majoritairement au but-2-ène.

2 On considère les transformations suivantes :



Parmi ces affirmations concernant les produits obtenus, lesquelles sont correctes ?

- a. La transformation 1 conduit majoritairement au but-1-ène.
- b. La transformation 2 conduit majoritairement au but-1-ène.
- c. La transformation 3 conduit majoritairement au but-1-ène.
- d. Les transformations 4 et 5 conduisent majoritairement au même éther oxyde.
- e. La transformation 6 conduit majoritairement au méthane.

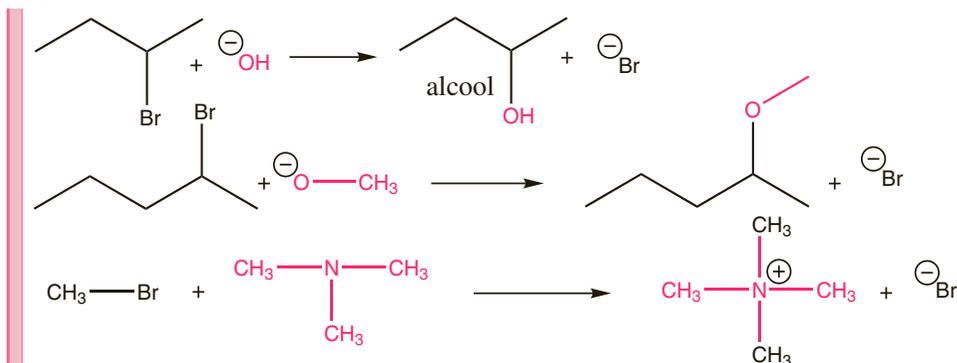
Réponses : 1. a.e. 2. a. d.

Explications

Un **dérivé monohalogéné** est une molécule comportant une liaison simple carbone halogène C–X. Les halogènes sont les éléments de l'avant dernière colonne de la classification périodique : fluor, chlore, brome, iode (F, Cl, Br, I). Les halogènes étant plus électronégatifs que le carbone, la liaison carbone halogène est polaire. Le carbone lié à l'halogène est déficient en électron, il est électrophile. Ces dérivés peuvent subir plusieurs types de réactions.

• Réactions de substitution nucléophile.

La substitution nucléophile consiste à remplacer l'halogène par un groupe nucléophile, c'est-à-dire disposant de doublets non liants. Le bilan est : $R-X + Nu^- \rightarrow R-Nu + X^-$.

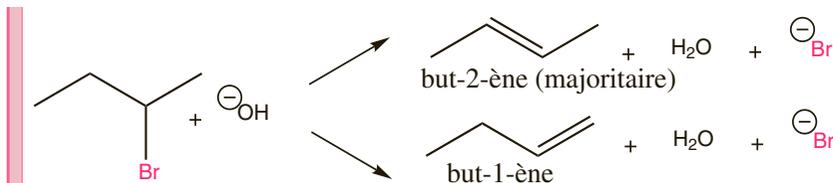


• Réactions d'élimination.

L'élimination consiste au départ de l'halogène accompagné d'un hydrogène en β , sous l'effet d'une base. Elle conduit à la formation d'un alcène.

Le bilan est : $H-CH_2-CH_2-X + B^- \rightarrow CH_2=CH_2 + BH + X^-$.

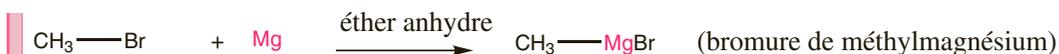
S'il existe plusieurs hydrogènes en β différents, plusieurs alcènes isomères peuvent se former, la réaction est régiosélective : d'après la règle de Zaitsev, elle conduit majoritairement à l'alcène le plus stable, c'est-à-dire le plus substitué.



La plupart des nucléophiles étant basique et la plupart des bases étant nucléophile, la substitution est souvent en compétition avec l'élimination. Certain paramètres expérimentaux permettent d'orienter la réaction. Pour favoriser la substitution, on utilise un nucléophile peu basique, dilué, à faible température et dans un solvant aprotique. Pour favoriser l'élimination, on utilise une base peu nucléophile, concentrée, à haute température et dans un solvant protique.

• Formation d'organométalliques.

Les organométalliques sont des composés qui possèdent une liaison carbone-métal. Les métaux étant des composés électropositifs, l'atome de carbone est riche en électron, il a donc un caractère nucléophile. Ces composés sont très réactifs, ils n'existent pas à l'état naturel. Les plus étudiés sont les organomagnésiens ou Réactifs de Grignard, obtenus par action directe du magnésium sur un dérivé monohalogéné, sous atmosphère inerte et en milieu anhydre.



QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant le mécanisme de substitution nucléophile monomoléculaire, lesquelles sont correctes ?

- a. Le mécanisme SN_1 fait intervenir un intermédiaire carbocationique.
- b. Le mécanisme SN_1 se déroule en une seule étape élémentaire.
- c. Les dérivés monohalogénés primaires suivent généralement un mécanisme de type SN_1 .
- d. Dans un mécanisme SN_1 , la vitesse de réaction double quand on double la concentration en l'un ou l'autre des réactifs.

2 Parmi les affirmations suivantes concernant le mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire, lesquelles sont correctes ?

- a. Le mécanisme SN_2 fait intervenir un intermédiaire carbocationique.
- b. Le mécanisme SN_2 se déroule en une seule étape élémentaire.
- c. Les dérivés monohalogénés primaires suivent généralement un mécanisme de type SN_2 .
- d. Dans un mécanisme SN_2 , la vitesse de réaction double quand on double la concentration en l'un ou l'autre des réactifs.

3 On traite le (2R)-2-chlorobutane par les ions HO^- , on obtient un alcool. On constate qu'en doublant la concentration en HO^- , la vitesse de réaction est doublée. Parmi les affirmations suivantes concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?

- a. La réaction suit un mécanisme de type SN_1 .
- b. On obtient un mélange racémique.
- c. La solution obtenue est optiquement active.
- d. On obtient 100 % de (2R)-butan-2-ol.
- e. On obtient 100 % de (2S)-butan-2-ol.
- f. On obtient 50 % de (2R)-butan-2-ol et 50 % de (2S)-butan-2-ol.

4 On traite le (2S)-2-bromopropan-1-ol par les ions CN^- , la réaction suit un mécanisme SN_2 . Parmi les affirmations suivantes concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?

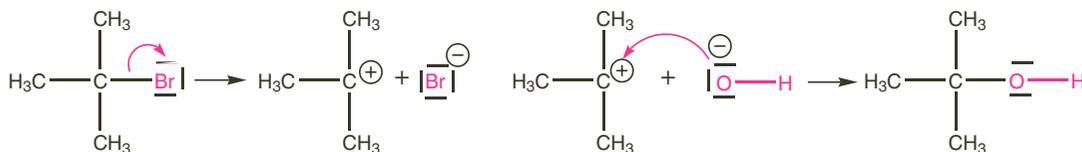
- a. On obtient un mélange racémique.
- b. La molécule obtenue est achirale.
- c. La molécule obtenue possède un carbone asymétrique de configuration absolue R.
- d. La molécule obtenue possède un carbone asymétrique de configuration absolue S.

Réponses : 1. a. 2. b.c.d. 3. c.e. 4. d.

Explications

La réaction de substitution nucléophile peut se faire selon deux mécanismes appelés SN_1 et SN_2 .

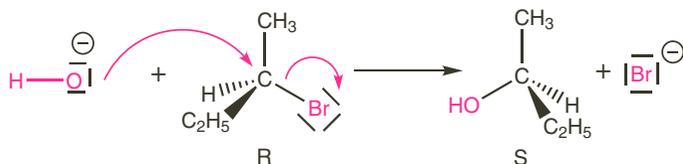
- La SN_1 ou substitution nucléophile monomoléculaire se déroule en deux étapes : le départ de l'halogène conduit à la formation d'un carbocation puis le nucléophile s'attache au carbocation formé. Les dérivés monohalogénés tertiaires suivent généralement ce mécanisme :



L'étape cinétiquement déterminante est la première, la vitesse de la réaction est donc $v = k_1[(CH_3)_3Br]$, c'est une réaction d'ordre 1, la concentration en nucléophile n'influence pas la vitesse de réaction.

Le mécanisme de la SN_1 fait intervenir un intermédiaire carbocationique plan, le nucléophile attaque, le carbocation avec la même probabilité sur chacune de ces faces. Si le carbone portant l'halogène est asymétrique, on observera donc une racémisation, c'est-à-dire la formation d'un mélange racémique.

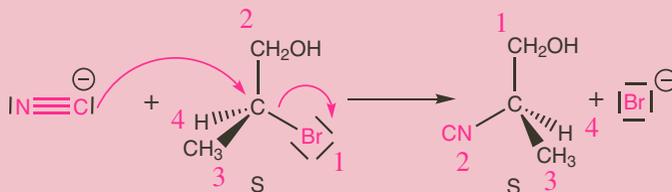
- La SN_2 ou substitution nucléophile bimoléculaire se déroule en une seule étape (un acte élémentaire) : le départ de l'halogène et l'approche du nucléophile sont simultanés, la molécularité de l'acte est de deux d'où le terme bimoléculaire. Les dérivés primaires et souvent les dérivés secondaires suivent ce mécanisme.



La réaction est un acte élémentaire, sa vitesse est $v = k[CH_3-CHBr-CH_2-CH_3][HO^-]$, les concentrations en dérivé monohalogéné et en nucléophile interviennent toutes les deux dans la vitesse de réaction.

L'approche du nucléophile, simultanée avec le départ du nucléofuge impose une attaque dorsale : le nucléophile attaque le carbone électrophile en anti de l'halogène. La réaction est stéréospécifique : on observe une inversion de géométrie au niveau du centre fonctionnel.

Attention quand le nucléophile et le nucléofuge n'ont pas la même priorité selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog, cela ne se traduit pas par une inversion de configuration absolue.



QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant le mécanisme d'élimination monomoléculaire, lesquelles sont correctes ?

- a. Le mécanisme E_1 fait intervenir un intermédiaire carbocationique.
- b. Le mécanisme E_1 se déroule en une seule étape élémentaire.
- c. Les dérivés monohalogénés primaires suivent généralement un mécanisme de type E_1 .
- d. Dans un mécanisme E_1 , la vitesse de réaction double quand on double la concentration en l'un ou l'autre des réactifs.

2 Parmi les affirmations suivantes concernant le mécanisme d'élimination bimoléculaire, lesquelles sont correctes ?

- a. Le mécanisme E_2 fait intervenir un intermédiaire carbocationique.
- b. Le mécanisme E_2 se déroule en une seule étape élémentaire.
- c. Les dérivés monohalogénés primaires suivent généralement un mécanisme de type E_2 .
- d. Dans un mécanisme E_2 , la vitesse de réaction double quand on double la concentration en l'un ou l'autre des réactifs.

3 On traite les différents stéréoisomères de configuration du 3-bromo-3,4-diméthylhexane par les ions HO^- , à température élevée, on obtient un alcène. La réaction se déroule selon un mécanisme E_2 . Parmi les affirmations suivantes concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?

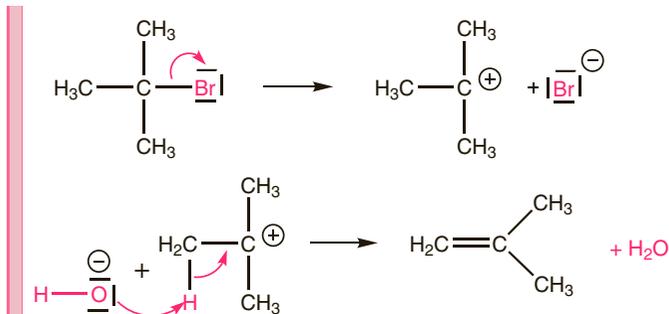
- a. On forme majoritairement le 3,4-diméthylhex-2-ène.
- b. Le stéréoisomère (3R, 4S) conduit au (E)-3,4-diméthylhex-3-ène.
- c. Le stéréoisomère (3R, 4R) conduit au (E)-3,4-diméthylhex-3-ène.
- d. Le stéréoisomère (3S, 4S) conduit au (Z)-3,4-diméthylhex-3-ène.
- e. Le stéréoisomère (3S, 4R) conduit au (Z)-3,4-diméthylhex-3-ène.
- f. Chacun des stéréoisomères conduit aux mêmes proportions de Z et E 3,4-diméthylhex-3-ène.

Réponses : 1. a. 2. b.c.d. 3. b.d. 4. c.e.

Explications

La réaction d'élimination peut se faire selon deux mécanismes appelés E_1 et E_2 .

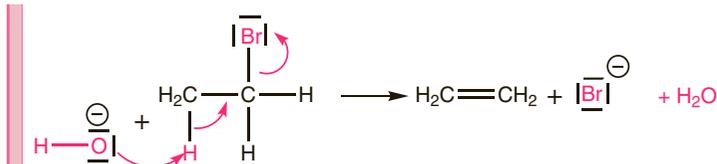
- La E_1 ou élimination monomoléculaire se déroule en deux étapes : le départ de l'halogène conduit à la formation d'un carbocation puis départ d'un hydrogène en β sous l'effet d'une base conduit à l'alcène. Les dérivés monohalogénés tertiaires suivent généralement ce mécanisme :



L'étape cinétiquement déterminante est la première, la vitesse de la réaction est donc $v = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$, c'est une réaction d'ordre 1, la concentration en base n'influence pas la vitesse de réaction.

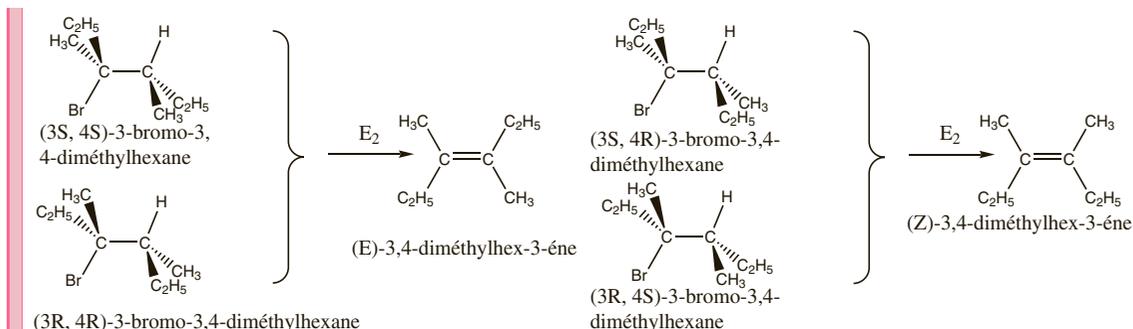
La réaction E_1 n'est pas stéréosélective en raison de la possibilité de rotation interne qui existe dans le carbocation.

- La E_2 ou élimination bimoléculaire se déroule en une seule étape (un acte élémentaire) : le départ de l'halogène et de l'hydrogène et la formation de la liaison double sont simultanés. Les dérivés primaires et souvent les dérivés secondaires suivent ce mécanisme.



La réaction est un acte élémentaire, sa vitesse est $v = k[\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}][\text{HO}^-]$, les concentrations en dérivé monohalogéné et en base interviennent toutes les deux dans la vitesse de réaction.

Le mécanisme de la E_2 fait intervenir un état de transition où l'halogène et l'hydrogène sortant sont en anti parallèle : la réaction est stéréospécifique de type anti.



QCM et exercices

1 Parmi les affirmations suivantes concernant la réactivité des alcools, lesquelles sont correctes ?

- a. La liaison carbone-oxygène est polaire.
- b. Le carbone portant l'oxygène est nucléophile.
- c. L'oxygène de l'alcool est un site électrophile.
- d. L'oxygène de l'alcool est un site basique.
- e. Les alcools sont des acides faibles dans l'eau.

2 Parmi les affirmations suivantes concernant les réactions mettant en jeu des alcools, lesquelles sont correctes ?

- a. L'action de la soude sur un alcool permet la formation d'un alcoolate.
- b. La formation d'un alcoolate peut se faire par action d'un métal réducteur sur un alcool.
- c. La réduction d'un alcool primaire conduit à un aldéhyde.
- d. L'oxydation d'un alcool secondaire par le dichromate de potassium conduit à un acide carboxylique.

3 On considère les transformations suivantes :



Parmi ces affirmations concernant les produits obtenus, lesquelles sont correctes ?

- a. La transformation 1 conduit au 1-méthylcyclohex-1-ène.
- b. Les transformations 1 et 2 conduisent au même composé.
- c. La transformation 1 suit un mécanisme E₂.
- d. Les transformations 1 et 2 mettent en jeu le caractère électrophile du carbone de l'alcool.
- e. La transformation 2 conduit à un mélange racémique.

4 Parmi les affirmations suivantes concernant la synthèse de Williamson des éther-oxydes, lesquelles sont correctes ?

- a. La déprotonation de l'alcool permet d'accentuer sa nucléophilie et donc d'augmenter sa réactivité vis-à-vis du dérivé monohalogéné.
- b. La formation de l'alcoolate peut se faire par action de la soude sur l'alcool.
- c. Il s'agit d'une élimination.
- d. Un alcool tertiaire donnera un mécanisme monomoléculaire.

Réponses : 1. a.d. 2. b. 3. a.e. 4. a.

Explications

Un alcool est une molécule comportant une fonction hydroxyle $-O-H$ liée à un carbone tétraédrique lui-même lié à des atomes de carbone ou d'hydrogène. La formule générale d'un alcool est $C_nH_{2n+1}OH$.

Dans un phénol, le groupe $-O-H$ est lié à un carbone trigonal d'un cycle benzénique.

Les alcools possèdent une réactivité très diversifiée : les doublets de l'oxygène en font une espèce basique et nucléophile, le H labile en fait une espèce acide. L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, la liaison C-O est polaire. Le carbone lié à l'oxygène est déficient en électron, il est électrophile. Enfin la fonction alcool peut subir des oxydations. Les phénols ont une réactivité particulière liée à délocalisation d'un des doublets de l'oxygène sur le cycle benzénique.

- **Réactions mettant en jeu le caractère électrophile du carbone fonctionnel de l'alcool.**

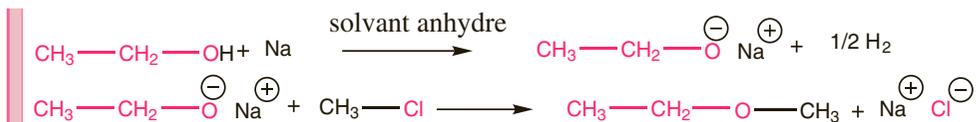
Comme les dérivés monohalogénés, les alcools peuvent subir des réactions de substitution nucléophile et des réactions d'éliminations, les mécanismes sont les mêmes, ils dépendent de la classe de l'alcool : les alcools primaires suivent des mécanismes bimoléculaires, les alcools tertiaires suivent des mécanismes monomoléculaires.

La déshydratation d'un alcool se fait en milieu acide, pour éviter la compétition avec une substitution, on utilise un acide associé à un contre ion peu nucléophile (H_2SO_4 plutôt que HCl qui conduit plutôt à la substitution du groupement $-OH$ par Cl^-).

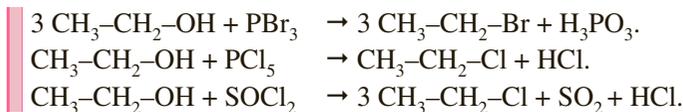
- **Réactions mettant en jeu le caractère nucléophile de l'alcool.**

Les doublets non liants de l'oxygène en font un site nucléophile. Ce caractère est mis en jeu dans de nombreuses réactions (voir plus loin pour l'estérification, la formation des acétals ...). Le caractère nucléophile de l'oxygène peut être accentué par la déprotonation de l'alcool, ce qui conduit à un alcoolate. Ceci peut se faire par action d'un métal réducteur ou d'une base très forte, par exemple un amidure. Ces réactions doivent avoir lieu en milieu anhydre puisque l'alcoolate est une base forte.

La synthèse de Williamson des éthers-oxydes s'appuie sur cette méthode, il s'agit de faire réagir l'alcoolate avec un dérivé monohalogéné. La réaction est une substitution nucléophile. Le mécanisme SN_1 ou SN_2 dépend de la classe du dérivé monohalogéné.



L'action d'un alcool sur un dérivé d'acide inorganique est une méthode couramment employée pour former un dérivé monohalogéné. C'est encore le caractère nucléophile de l'alcool qui est mis en jeu.



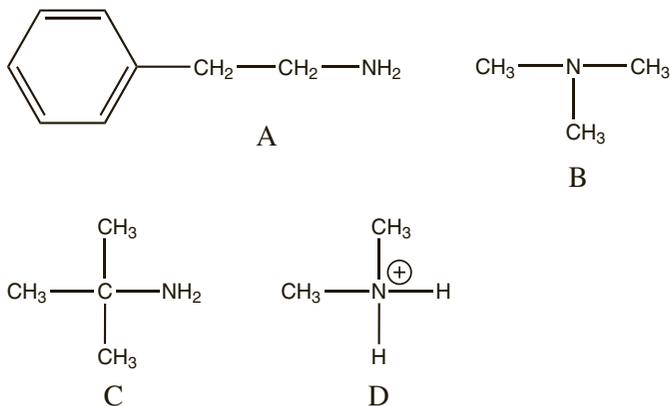
- **Oxydations.**

En présence des oxydants usuels, les alcools primaires sont oxydés en aldéhydes qui, étant très oxydables, sont ensuite transformés en acides carboxyliques, les alcools secondaires sont oxydés en cétones, les alcools tertiaires qui ne possèdent pas d'hydrogène sur le carbone fonctionnel ne sont pas oxydés.

Les amines – propriétés acido-basiques

QCM et exercices

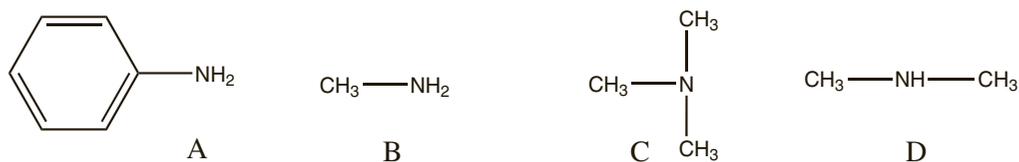
1 On considère les espèces suivantes :



Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. A est une amine primaire.
- b. B est une amine secondaire.
- c. C est une amine tertiaire.
- d. A est une amine aromatique.
- e. D est un ion ammonium quaternaire.

2 On considère les amines suivantes :



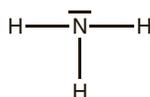
Parmi ces affirmations concernant les propriétés acido-basiques de ces amines, lesquelles sont correctes ?

- a. D est un acide faible dans l'eau.
- b. B est une base faible dans l'eau.
- c. C possède un caractère acide.
- d. C est plus basique que A.
- e. B est plus acide que A.

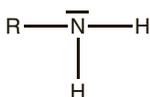
Réponses : 1. a. 2. b.d.

Explications

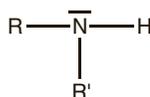
Les amines sont les molécules dérivant de l'ammoniac par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un groupe alkyle. La classe de l'amine est définie en fonction du degré de substitution de l'azote.



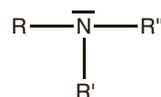
ammoniac



amine primaire



amine secondaire



amine tertiaire

La réactivité des amines est déterminée par la présence de l'atome d'azote, élément électronégatif ($\chi(\text{N}) = 3,0$ dans l'échelle de Pauling) et porteur d'un doublet non liant.

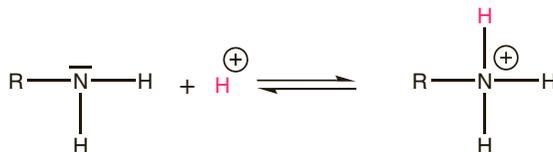
Le doublet non liant de l'azote en fait un site nucléophile et basique.

Les amines primaires et secondaires présentent un caractère acide, la liaison N-H, polaire, peut se rompre pour libérer un proton (elles sont protiques).

Contrairement à la liaison C-O des alcools, la liaison C-N, bien que polaire, n'est pratiquement jamais rompue.

- **Basicité des amines.**

La présence de doublet sur l'azote permettant la capture d'un proton est responsable du caractère basique des amines primaires, secondaires et tertiaires :



Le couple ion ammonium/amine est un couple acide faible/base faible.

$$\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

$$\text{pK}_a((\text{CH}_3)_3\text{NH}^+/(\text{CH}_3)_3\text{N}) = 9,8$$

$$\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{-NH}_3^+/\text{CH}_3\text{-NH}_2) = 10,6$$

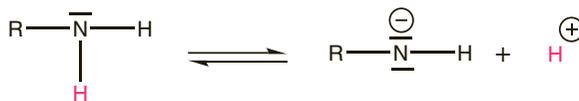
$$\text{pK}_a(\text{Ph-NH}_3^+/\text{Ph-NH}_2) = 4,6$$

$$\text{pK}_a((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+/(\text{CH}_3)_2\text{NH}) = 10,7$$

Dans le cas des alkylamines, le pK_a du couple dépend de la classe de l'amine, l'effet inductif donneur des groupes alkyles est partiellement compensé par les effets stériques et les effets de solvation. Les amines aromatiques sont moins basiques car le doublet libre de l'atome d'azote, délocalisé sur le cycle est moins disponible.

- **Acidité des amines primaires et secondaires.**

Pour les amines primaires et secondaires, la rupture de la liaison N-H rendue possible par la polarité de la liaison est responsable du caractère acide.



Le pK_a estimé dans l'eau de ce couple est environ 35 pour une alkylamine, 25 pour une amine aromatique, l'amine est donc un acide extrêmement faible (indifférent dans l'eau) et sa base conjuguée, l'ion amidure une base forte impossible à conserver en milieu aqueux.

Les amidures peuvent être obtenus en milieu anhydre par action d'une base plus forte (organométallique) ou par action d'un métal réducteur (Na).

QCM et exercices

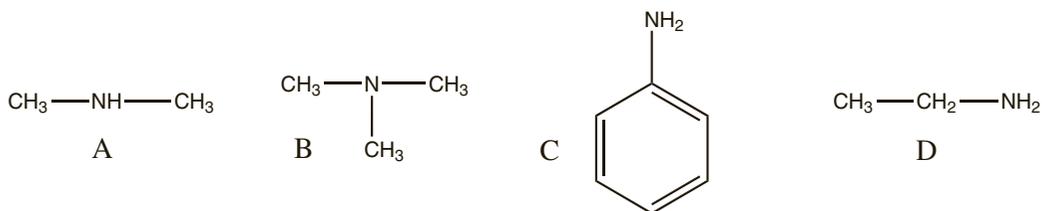
1 Parmi les composés suivants, lesquels sont susceptibles de se former par action de la méthylamine sur le chloroéthane ?

- a. $\text{CH}_3\text{-NH-C}_2\text{H}_5$.
 b. $(\text{CH}_3)_2\text{N-C}_2\text{H}_5$.
 c. $\text{CH}_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
 d. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.
 e. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.
 f. $^+\text{N}(\text{CH}_3)_4$.

2 Parmi les réactions suivantes, lesquelles mettent en jeu le caractère nucléophile des amines ?

- a. $\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-NH}_3^+ + \text{Br}^-$
 b. $\text{CH}_3\text{-Br} + \text{CH}_3\text{-NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-NH-CH}_3 + \text{HBr}$
 c. $\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{Na} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-NH}^- \text{Na}^+ + 1/2 \text{H}_2$
 d. $\text{CH}_3\text{-HN-CH}_3 + \text{HNO}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N-N=O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$

3 On considère les amines suivantes :



Parmi ces affirmations concernant l'action de l'acide nitreux sur ces amines, lesquelles sont correctes ?

- a. L'action de l'acide nitreux sur B conduit à un ion diazonium particulièrement stable.
 b. L'action de l'acide nitreux sur C conduit à un ion diazonium particulièrement stable.
 c. L'action de l'acide nitreux sur D conduit à un ion diazonium particulièrement stable.
 d. L'action de l'acide nitreux sur A conduit à une nitrosamine formant une deuxième phase.
 e. L'action de l'acide nitreux sur A conduit à un dégagement gazeux.
 f. L'action de l'acide nitreux sur B ne donne aucune manifestation visible.

Réponses : 1. a.c. 2. b.d. 3. b.d.f.

Explications

L'atome d'azote, électronégatif et porteur d'un doublet non liant, est un site nucléophile, susceptible de réagir avec les atomes de carbones électrophiles. Ce caractère nucléophile intervient dans de nombreuses réactions mettant en jeu les amines.

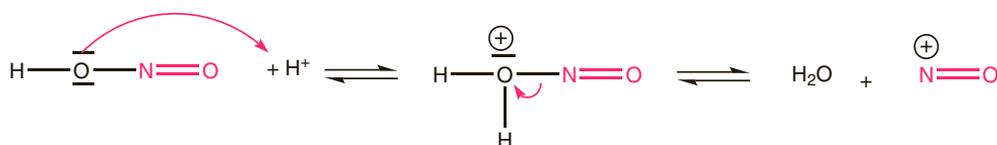
- L'alkylation des amines consiste en la fixation d'un groupe alkyle sur l'atome d'azote par action de l'amine sur un dérivé monohalogéné. La réaction conduit à la formation d'une amine de classe supérieure.



Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile, où le nucléophile est l'amine. Le mécanisme est une SN_1 ou une SN_2 selon la classe du dérivé monohalogéné.

L'amine obtenue étant encore nucléophile, elle peut, à son tour, réagir avec le dérivé monohalogéné et subir une nouvelle alkylation, on obtient donc généralement un mélange d'amines de différentes classes et le sel d'ammonium quaternaire. Pour limiter ces phénomènes de polyalkylation, on introduit l'amine en large excès par rapport au dérivé monohalogéné.

- La nitrosation est la réaction entre une amine et l'acide nitreux HNO_2 . Instable, celui-ci est préparé in situ par action de l'acide chlorhydrique à froid sur le nitrite de sodium selon $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ = \text{HNO}_2$. L'acide nitreux libère l'électrophile NO^+ :



Cette réaction est en outre une méthode pour distinguer les trois classes d'amines.

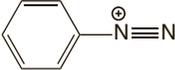
Avec une amine primaire, on obtient un ion diazonium :



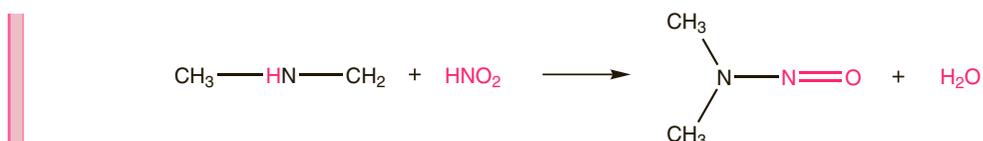
L'évolution de l'ion diazonium dépend de la nature du groupement R^- :

Les ions alkyldiazonium sont instables et se décomposent spontanément pour donner un alcool et du diazote selon $\text{H}_2\text{N---CH}_3 + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{---OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

On parle de désamination nitreuse. Le dégagement gazeux observé est caractéristique des amines primaires non benzéniques.

Les ions arènediazonium, tels que , stabilisés par délocalisation de la charge, ne se décomposent pas et peuvent être utilisés comme électrophile (souvent pour une SEAr sur un cycle benzénique activé).

Avec une amine secondaire, on forme une nitrosoamine :



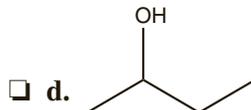
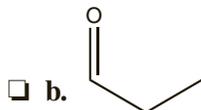
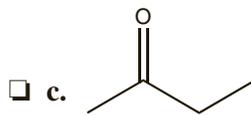
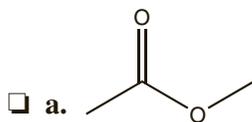
On observe l'apparition d'une deuxième phase, souvent jaune.

Avec une amine tertiaire, on n'observe aucune réaction visible.

Présentation des dérivés carbonyles

QCM et exercices

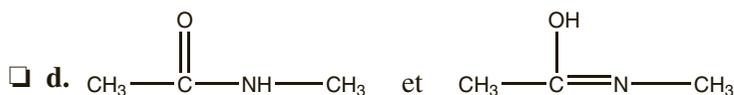
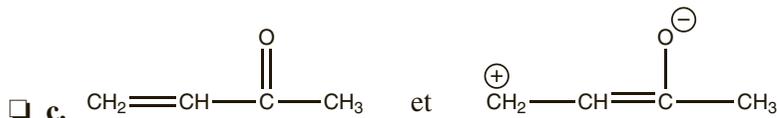
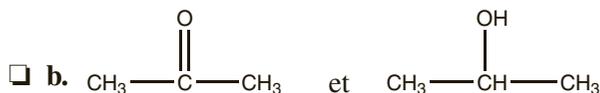
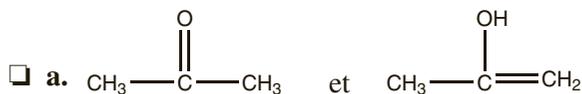
1 Parmi les composés suivants, lesquels appartiennent à la famille des dérivés carbonylés ?



2 Parmi les affirmations suivantes concernant réactivité des aldéhydes et des cétones, lesquelles sont correctes ?

- a. La liaison C=O est polaire.
- b. Le carbone du carbonyle est sensible à l'approche de réactifs électrophiles.
- c. Les dérivés carbonylés qui ont au moins un atome d'hydrogène en position α possèdent caractère acide.
- d. Le carbone du carbonyle est électrophile.
- e. Les cétones sont plus réactives que les aldéhydes vis-à-vis d'un réactif nucléophiles.

3 Parmi les couples suivants, lesquels sont des couples de tautomères ?



Réponses : 1. b.c. 2. a.c.d. 3. a.d.

Explications

On appelle dérivés carbonyles des molécules possédant une double liaison carbone-oxygène, et pour lesquelles le carbone fonctionnel est lié à des atomes de carbone ou d'hydrogène. Ce groupe fonctionnel est appelé groupe carbonyle.

Le terme « composés carbonyles » regroupe deux familles de molécules présentant de nombreuses analogies, les cétones et les aldéhydes. Le carbone fonctionnel d'une cétone est lié à deux atomes de carbones alors que le carbone fonctionnel d'un aldéhyde est lié à un atome de carbone et à un atome d'hydrogène (ou deux atomes d'hydrogène pour le méthanal).



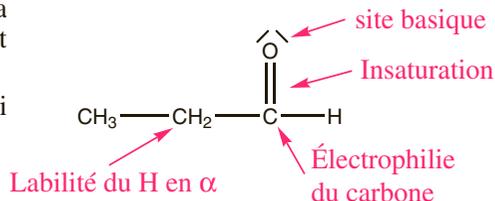
La réactivité des aldéhydes et des cétones est gouvernée par la polarité de la liaison carbone-oxygène :

L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, la liaison C=O est polaire, le carbone est électrophile et donc sensible à l'approche de nucléophile.

La liaison double C=O est une insaturation, ce qui permet des réactions d'addition.

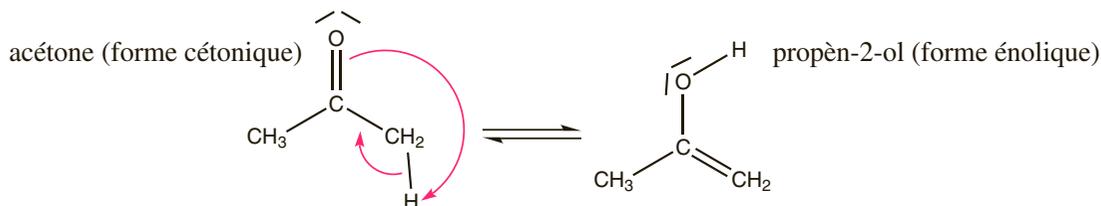
L'oxygène porteur de doublets et un site basique.

La polarité de la liaison C=O entraîne la polarisation des liaisons C-H en α , les dérivés carbonyles qui ont au moins un atome d'hydrogène en position α possèdent caractère acide.



En raison de l'effet inductif donneur (+ I) des groupements alkyles, qui atténue la charge positive sur le carbone, le carbone fonctionnel d'une cétone est moins électrophile que le celui d'un aldéhyde. L'aldéhyde est donc plus réactif que la cétone vis à vis d'un nucléophile.

Les aldéhydes et cétones possédant un hydrogène en α du groupe carbonyle existent également sous forme énolique. Il existe un équilibre entre les deux formes, appelé équilibre céto-énolique. L'équilibre céto-énolique est un exemple d'équilibre de tautomérie. La tautomérie est la relation existant entre deux isomères ne se distinguant que par la position d'un atome et la disposition des liaisons.

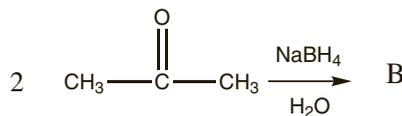
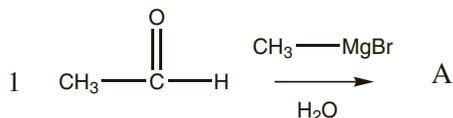


Il ne faut pas confondre tautomérie et mésomérie. Deux formes tautomères sont deux espèces existant réellement et passant continuellement d'une forme à l'autre. Il s'agit d'un véritable équilibre chimique. Des formes mésomères sont des formules limites d'une molécule présentant une délocalisation des ces électrons sur plusieurs atomes.

Additions nucléophiles

QCM et exercices

1 On considère les transformations suivantes :



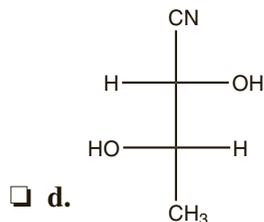
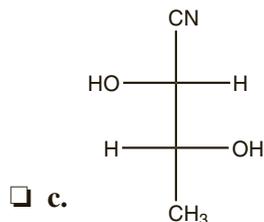
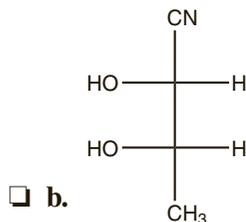
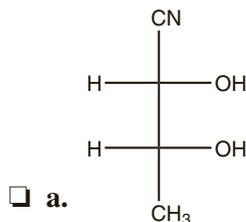
Parmi ces affirmations concernant les produits formés, lesquelles sont correctes ?

- a. A est un alcool primaire.
- b. B est un alcool secondaire.
- c. B est le 2-méthylpropan-2-ol.
- d. A et B sont identiques.

2 Parmi ces affirmations concernant l'addition d'hydrure ou d'organométalliques sur les dérivés carbonylés, lesquelles sont correctes ?

- a. L'action d'un hydrure sur un dérivé carbonylé conduit à un alcool secondaire.
- b. L'action du bromure de méthylmagnésium sur le propanal conduit au butan-1-ol.
- c. L'action du bromure de méthylmagnésium sur une cétone conduit à un alcool tertiaire.
- d. L'action de LiAlH_4 sur l'éthanal conduit à l'éthanol.

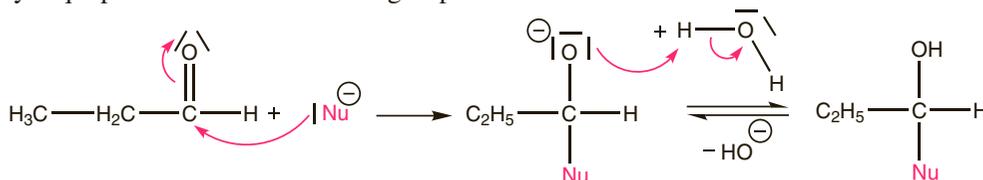
3 Quels composés obtient-on après addition des ions cyanure CN^- sur le D-glycéraldéhyde (2R-2-hydroxypropanal) ?



Réponses : 1. b.d. 2. c.d. 3. a.c.

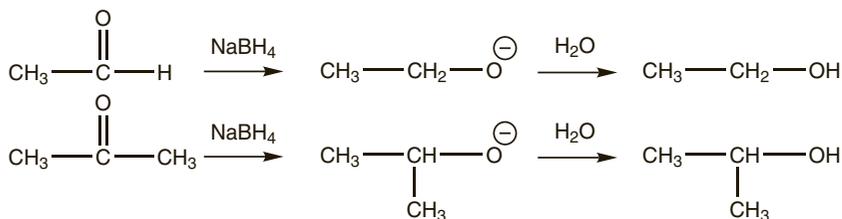
Explications

Le carbone électrophile est sensible à l'attaque de réactifs nucléophiles. En milieu basique, le mécanisme consiste en l'attaque du nucléophile sur le carbone du carbonyle, cette étape est suivie d'une hydrolyse qui permet la formation d'un groupe -OH .

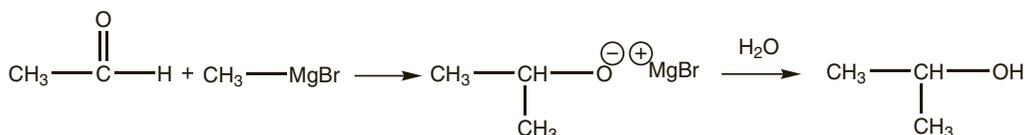


L'addition d'un nucléophile transforme le carbone trigonal et un carbone tétraédrique qui peut être asymétrique, le groupe carbonyle étant plan, en l'absence de centre asymétrique préexistant sur le dérivé carbonyle, on obtient un mélange racémique.

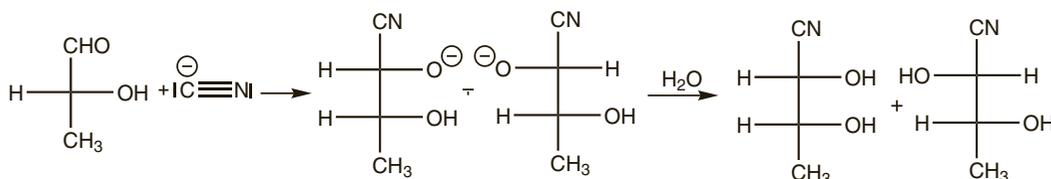
- L'action d'un hydrure métallique tel que LiH , NaBH_4 , LiAlH_4 ... sur un aldéhyde conduit, après hydrolyse à un alcool primaire. À partir d'une cétone, on obtient un alcool secondaire. Le nucléophile est « H^- ».



- L'action d'un organométallique sur un aldéhyde conduit, après hydrolyse à un alcool secondaire. À partir d'une cétone, on obtient un alcool tertiaire. Le nucléophile est « R^- ».



- L'action des ions cyanures CN^- conduit à la formation d'un cyanhydride. Cette réaction permet la formation d'une liaison carbone-carbone et ainsi l'allongement des chaînes carbonées. La fonction nitrile peut ensuite aisément être transformée en une autre fonction. Cette réaction est mise à profit dans la série de sucres.



En raison de la présence dans l'aldéhyde initial du carbone asymétrique, on obtient un mélange de diastéréoisomères dans des proportions inégales, la justification de cette stéréosélectivité dépasse le cadre de cet ouvrage.

Additions nucléophiles

QCM et exercices

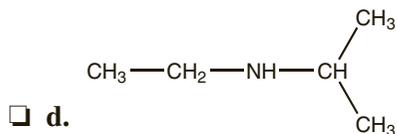
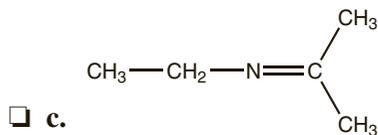
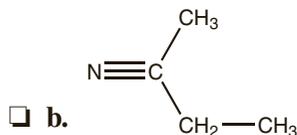
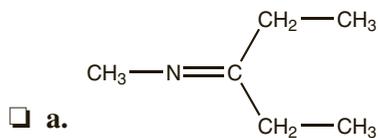
1 Parmi ces affirmations concernant les additions nucléophiles sur le groupe carbonyle en milieu acide, lesquelles sont correctes ?

- a. Le proton joue le rôle de catalyseur.
- b. La protonation de l'oxygène du carbonyle diminue l'électrophilie du carbone fonctionnel.
- c. L'action d'une amine sur une cétone conduit à un amide.
- d. L'action d'un alcool sur un aldéhyde conduit à un acide carboxylique.

2 On considère l'hémiacétalisation intramoléculaire du 5-hydroxypentanal en milieu acide. Parmi les affirmations suivantes concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?

- a. Il s'agit d'une addition nucléophile sur la fonction aldéhyde.
- b. On forme un hémiacétal cyclique.
- c. On forme le pentan-1,5-diol.
- d. Lors de la réaction, un centre asymétrique est créé.
- e. Le mélange obtenu est optiquement actif.
- f. On forme majoritairement le composé possédant un carbone asymétrique de configuration absolue R.

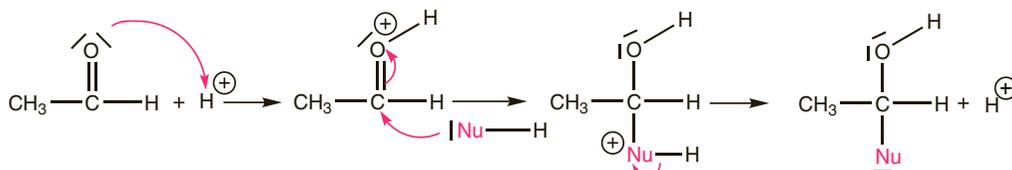
3 Quels composés obtient-on par réaction entre la propanone et l'éthylamine ?



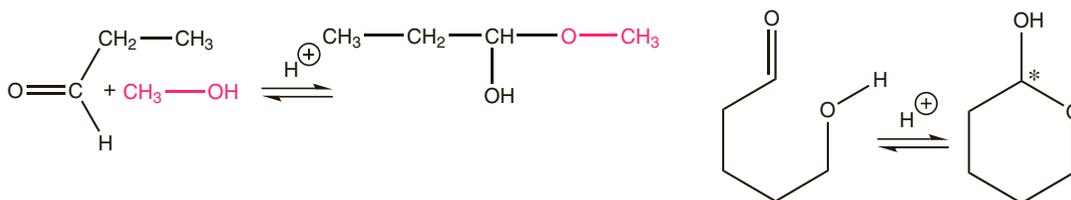
Réponses : 1. a. 2. a,b,d. 3. c.

Explications

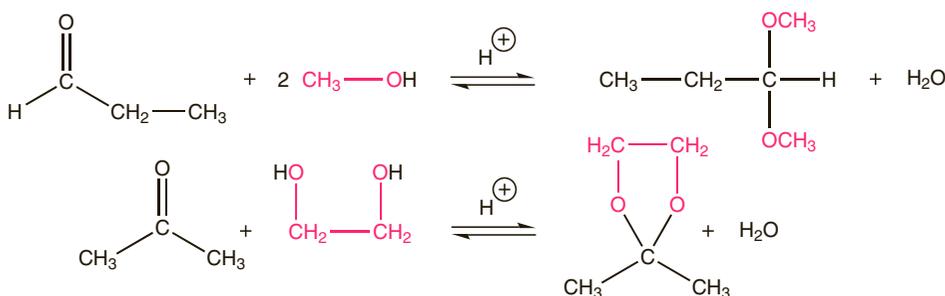
De nombreuses additions nucléophiles sont catalysées par les ions H^+ , on parle d'assistance électrophile. En effet, une protonation préalable de l'oxygène du carbonyle accentue l'électrophilie du carbone fonctionnel ce qui accroît sa réactivité vis à vis d'un réactif nucléophile.



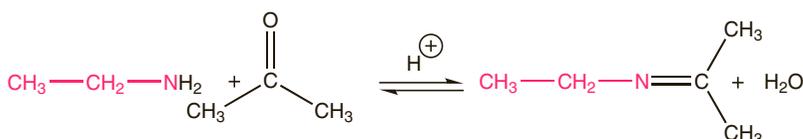
- L'action d'un alcool sur un aldéhyde ou une cétone conduit à la formation d'hémiacétal. Lorsque la fonction alcool et le groupe carbonyle appartiennent à la même molécule, on obtient un hémiacétal cyclique. Ce phénomène s'observe en particulier pour les sucres : la plupart des hexoses et pentoses existent essentiellement sous forme cyclique (souvent 5 ou 6 atomes). Le carbone asymétrique, crée lors de l'hémiacétalisation s'appelle carbone anomérique.



- En présence d'un excès d'alcool la réaction se poursuit jusqu'à l'élimination d'une molécule d'eau et la formation d'un acétal. L'action d'un diol conduit à un acétal cyclique, cette réaction réversible est mise en jeu pour protéger temporairement le groupe carbonyle. Les acétals sont faciles à mettre en place et à retirer, et inertes vis-à-vis de nombreux réactifs qui réagissent sur les dérivés carbonylés.



L'action d'un composé azotés de type $Z-NH_2$, se poursuit jusqu'à l'élimination d'une molécule d'eau et à la formation d'une liaison double $C=N$. En particulier avec une amine primaire, on obtient une imine.

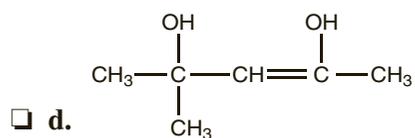
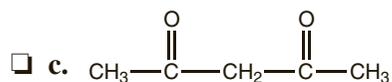
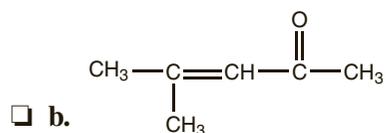
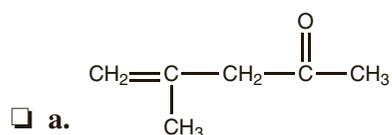


QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant le 3-hydroxybutanal, lesquelles sont correctes ?

- a. C'est un céto.
- b. Il est obtenu par aldolisation entre 2 molécules d'éthanal.
- c. Il est obtenu par aldolisation entre 2 molécules de propanal.
- d. Il est obtenu par céto-lisation entre 2 molécules d'acétone.

2 Quel composé obtient-on préférentiellement après crotonisation de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one ?



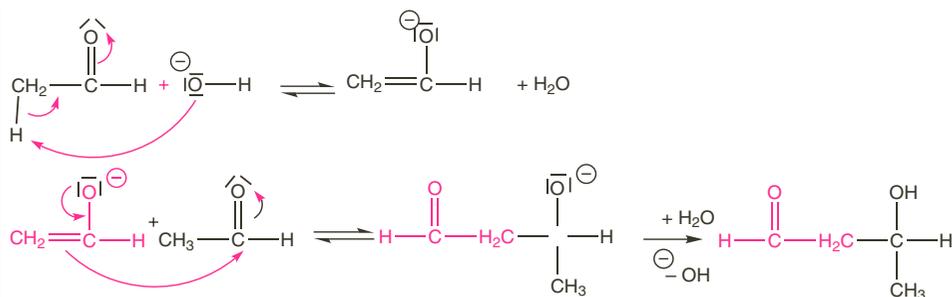
Réponses : 1. b. 2. b.

Explications

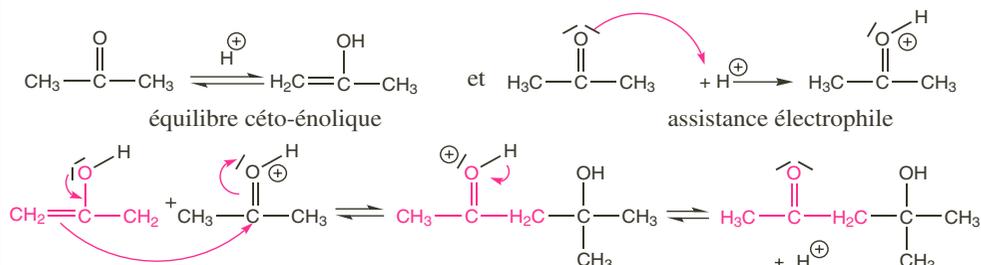
Les réactions d'aldolisation et céto-énolisation mettent en jeu l'acidité de l'hydrogène en α du groupe carbonyle et l'électrophilie du carbone fonctionnel.

L'équilibre céto-énolique permet la condensation d'un dérivé carbonyles sur un autre. L'aldolisation est la condensation de deux aldéhydes, elle conduit à un aldol, la céto-énolisation est la condensation de deux cétones, elle conduit à un céto-énol. La céto-énolisation est plus difficile que l'aldolisation. Ces réactions de condensation peuvent avoir lieu en milieu acide ou en milieu basique. La réaction est beaucoup plus rapide en milieu basique.

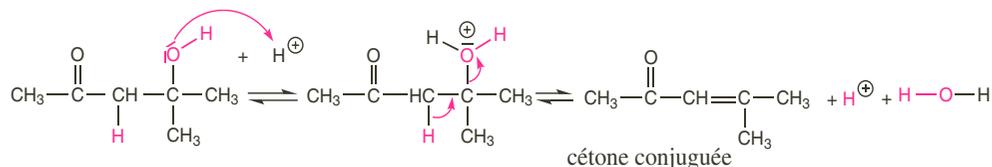
En milieu basique, le mécanisme fait intervenir un énolate, réactif nucléophile qui peut s'additionner sur le carbone fonctionnel d'un autre dérivé carbonylé. Le dernier équilibre acido-basique tire la réaction vers la formation de l'aldol.



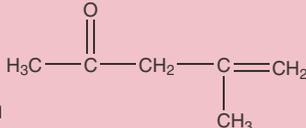
En milieu acide, l'énol se condense sur le dérivé carbonylé activé par une protonation préalable.



En milieu acide, les aldols et céto-énols se déshydratent facilement pour donner une énone, on parle alors de crotonisation.



La formation de l'alcène est régiosélective : on forme la cétone conjuguée, stabilisée par effet

mésomère et non . Si l'alcène peut présenter deux diastéréoisomères, le E, plus stable est majoritairement formé.

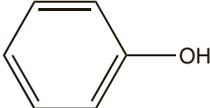
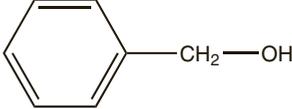
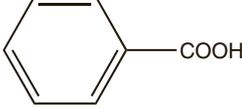
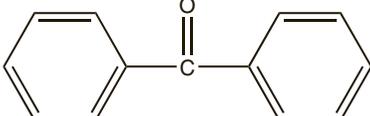
La déshydratation en milieu basique est possible mais nécessite des conditions très dures.

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations, concernant l'hydrogénation catalytique de la liaison double C=O d'un dérivé carbonilé, lesquelles sont correctes ?

- a. Cette réaction nécessite un catalyseur métallique.
- b. L'hydrogénation catalytique d'un aldéhyde conduit à un acide carboxylique.
- c. L'hydrogénation catalytique d'une cétone conduit à un alcool tertiaire.
- d. L'hydrogénation catalytique d'un dérivés carbonilé est plus facile que celle d'un alcène.

2 On traite le benzaldéhyde, Ph-CHO, par une solution de soude concentrée, quels composés obtient-on après hydrolyse en milieu acide ? :

- a. 
- b. 
- c. 
- d. 

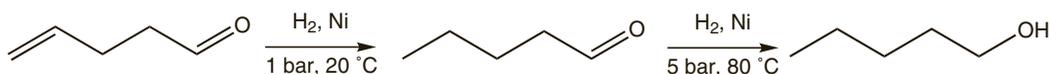
3 Parmi ces affirmations, concernant les test caractéristique des dérivés carbonylés, lesquelles sont correctes ?

- a. Les aldéhydes donnent avec les ions Ag^+ en présence d'ammoniac un dépôt d'argent métallique.
- b. Les cétones donnent avec les ions Ag^+ en présence d'ammoniac un dépôt d'argent métallique.
- c. La liqueur de Fehling oxyde les aldéhydes et donne un précipité rouge brique.
- d. La liqueur de Fehling oxyde les cétones et donne un précipité rouge brique.
- e. Le test à la 2,4-DNPH est positif avec les aldéhyde et négatif avec les cétones.

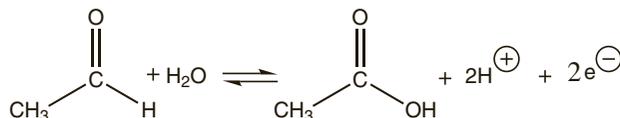
Réponses : 1. a. 2. b.c. 3. a.c.

Explications

- En présence d'un catalyseur, les aldéhydes et cétones peuvent subir une réaction d'hydrogénation comparable à l'hydrogénation catalytique des alcènes. Cette hydrogénation conduit à la formation d'un alcool primaire pour un aldéhyde et d'un alcool secondaire pour une cétone. Cette hydrogénation est un peu plus difficile que celle des alcènes et nécessite une température et une pression plus élevée. On peut ainsi réaliser des hydrogénations sélectives de doubles liaisons éthyléniques en présence d'un groupe carbonyle.



- Les aldéhydes peuvent, en présence d'un oxydant puissant, être oxydés en acides carboxyliques. La demi-équation électronique s'écrit :

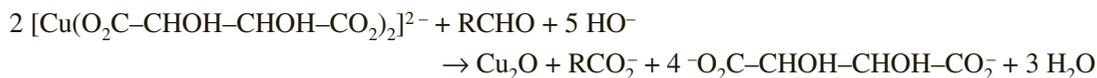


- Les cétones, qui ne possèdent pas d'hydrogène sur le carbone fonctionnel, ne sont pas oxydables. Les tests caractéristiques des aldéhydes mettent en jeu cette différence : traités par un oxydant, les aldéhydes réagissent, les cétones, non.

Le test de Tollens ou test du miroir d'Argent consiste à traiter l'aldéhyde par le nitrate d'argent en présence d'ammoniac, il se forme un complexe diamminoargent(I) qui oxyde l'aldéhyde : $2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{RCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{RCO}_2^- + \text{NH}_3 + 3 \text{NH}_4^+$.

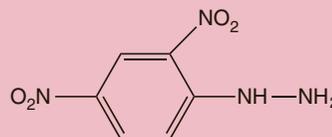
On observe l'apparition d'un dépôt d'argent sur les parois du tube à essais (« miroir d'argent »).

La liqueur de Fehling est une solution d'ions Cu^{2+} complexés par les ions tartrate ($^- \text{O}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2^-$). En milieu basique, ce complexe oxyde les aldéhydes.



On observe un précipité rouge brique lié à la formation de Cu_2O .

Le test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4 DNPH), met en jeu une réaction d'addition nucléophile et réagit positivement avec les aldéhydes et les cétones (formation d'un précipité jaune).



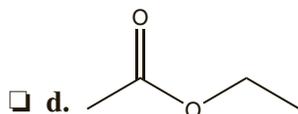
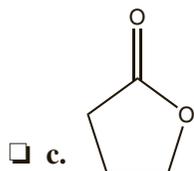
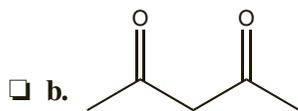
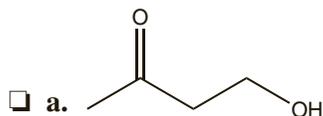
- La réaction de Cannizzaro est une dismutation, en milieu basique, d'un aldéhyde ne possédant pas d'hydrogène en α . Une molécule d'aldéhyde est réduite en alcool primaire alors qu'une autre molécule d'aldéhyde est oxydée en ion carboxylate.



Réactivité des dérivés d'acides carboxyliques

QCM et exercices

1 Parmi les molécules suivantes, lesquelles sont des dérivés d'acides carboxyliques ?



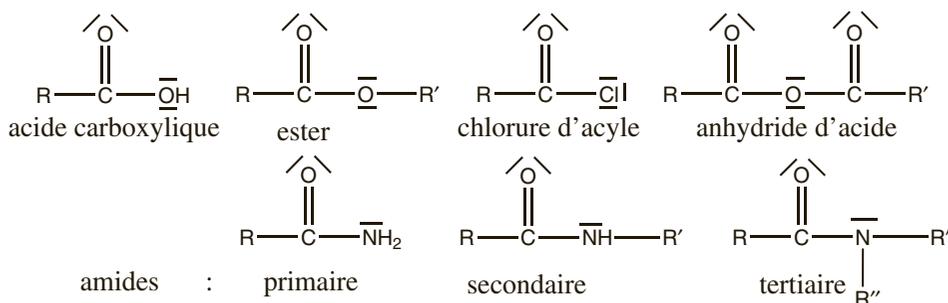
2 Parmi ces affirmations, concernant la réactivité des acides carboxyliques et dérivés d'acide, lesquelles sont correctes ?

- a. Le carbone fonctionnel est électrophile.
- b. Le carbone fonctionnel est sensible à l'approche d'un réactif électrophile.
- c. Les amides sont plus réactifs que les esters vis à vis d'un nucléophile.
- d. Les chlorure d'acyle sont plus réactifs que les esters vis à vis d'un nucléophile.
- e. Le caractère mésomère donneur du groupement $-Z$ accentue l'électrophilie du carbone fonctionnel de $R-COOZ$.

Réponses : 1. c.d.e. 2. a.d.

Explications

Les dérivés d'acides carboxyliques sont des molécules qui libèrent un acide carboxylique par hydrolyse. On distingue les composés suivants :



Les nitriles de formule $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$, seuls à ne pas répondre à la formule RCOZ , font également partie des dérivés d'acides.

Les esters cycliques s'appellent des lactones.

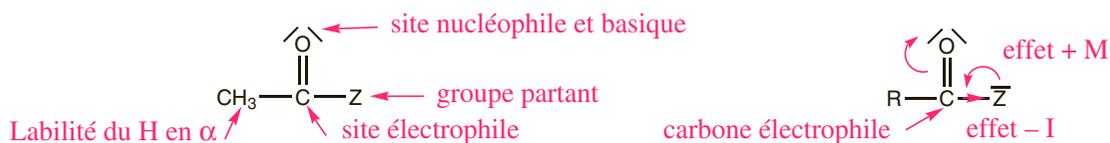
La réactivité des dérivés d'acide est gouvernée par la polarité de la liaison $\text{C}=\text{O}$.

L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, la liaison $\text{C}=\text{O}$ est polaire, le carbone est électrophile et donc sensible à l'approche de nucléophile.

La liaison double $\text{C}=\text{O}$ est une insaturation, ce qui permet des réactions d'addition. Le groupement $-\text{Z}$ est un bon groupe partant qui peut être ensuite éliminé.

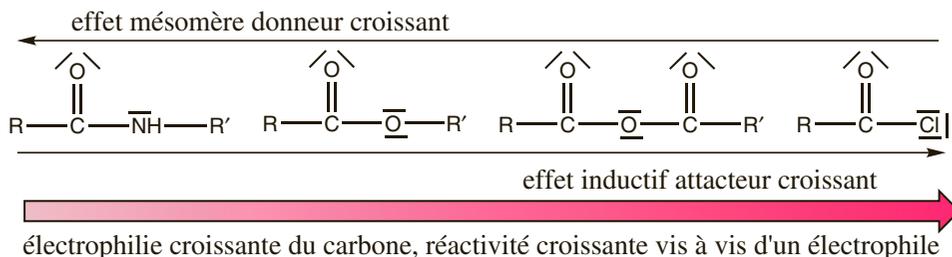
L'oxygène porteur de doublets est un site basique, il peut être protoné ce qui accentue l'électrophilie du carbone fonctionnel.

La polarité de la liaison $\text{C}=\text{O}$ entraîne la polarisation des liaisons $\text{C}-\text{H}$ en α , les dérivés d'acides qui ont au moins un atome d'hydrogène en position α possèdent caractère acide.



L'essentiel de la réactivité des dérivés d'acide est lié à l'électrophilie du carbone. Cette électrophilie est d'autant plus grande que le groupement $-\text{Z}$ est attracteur.

On observe donc la réactivité suivante :



Équilibre d'estérification et d'hydrolyse

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant la réaction entre l'hexan-3-ol et l'acide éthanóique, lesquelles sont correctes ?

- a. C'est une réaction d'hydrolyse.
- b. En milieu neutre, la réaction est lente et équilibrée.
- c. En milieu acide, la réaction est rapide et totale.
- d. On obtient un ester et une molécule d'éthanol.
- e. On forme de l'éthanoate de 1-éthylbutyle.
- f. En partant d'un mélange équimolaire, le rendement est environ 6 %.

2 Parmi ces affirmations concernant le mécanisme de la réaction entre un alcool et un acide carboxylique en milieu acide, lesquelles sont correctes ?

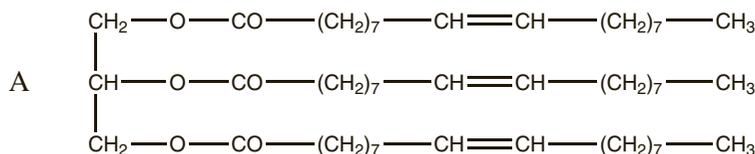
- a. Le proton joue le rôle de catalyseur.
- b. La protonation de l'oxygène doublement lié accentue la nucléophilie du carbone de l'acide.
- c. L'alcool joue le rôle de nucléophile.
- d. L'atome d'oxygène de l'alcool se retrouve dans la molécule d'eau.
- e. L'atome d'oxygène de l'alcool se retrouve dans l'ester.

3 Donner le mécanisme de l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle en milieu acide.

4 Parmi ces affirmations concernant la saponification des esters, lesquelles sont correctes ?

- a. Il s'agit de faire réagir l'ester avec de la soude ou de la potasse.
- b. La réaction est lente et équilibrée.
- c. On forme un acide carboxylique et un alcool.
- d. On forme un ion carboxylate et un alcool.
- e. Cette réaction est utilisée pour la fabrication des savons.

5 On traite la molécule A par de la soude en excès.



Parmi ces affirmations concernant cette réaction, lesquelles sont correctes ?

- a. A est un triester.
- b. On libère un triacide et 3 molécules d'alcool.
- c. La réaction est une saponification.
- d. La réaction produit du glycérol.
- e. L'un des produits de la réaction a des propriétés détergentes.

Réponses : 1. b.e. 2. a.c.e. 3. Mécanisme inverse de l'estérification en milieu acide.
4. a.d.e. 5. a.c.d.e.

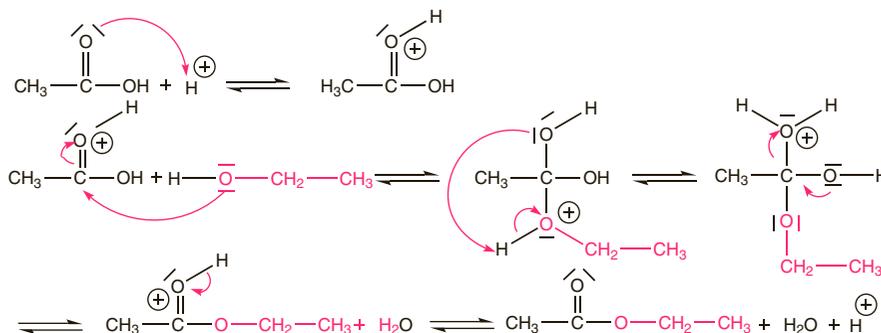
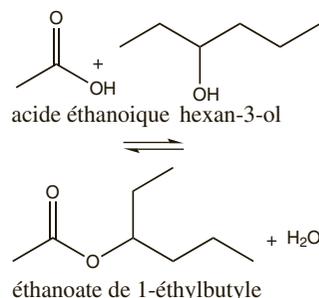
Explications

Les esters peuvent être obtenus par action directe d'un alcool sur un acide carboxylique, c'est la réaction d'estérification, la réaction libère une molécule d'eau.

Cette réaction est athermique, équilibrée, lente, catalysée par les ions H_3O^+ . Le rendement de l'estérification dépend essentiellement de la classe de l'alcool : 66% avec un alcool primaire, 60% avec un alcool secondaire, 6% avec un alcool tertiaire.

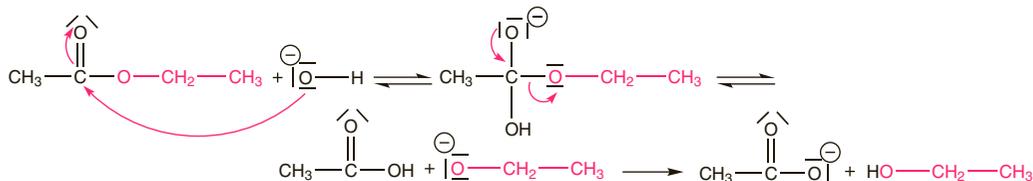
La catalyse acide accélère la réaction mais ne modifie pas l'état d'équilibre.

La réaction inverse s'appelle l'hydrolyse, elle conduit à la formation d'un alcool et d'un acide carboxylique. Les mécanismes de ces deux réactions sont les mêmes, lus en sens inverse :



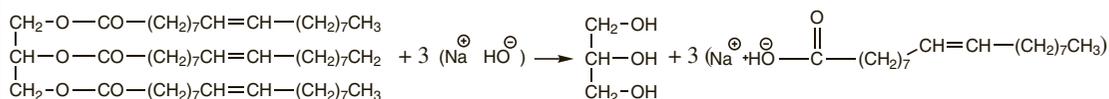
Selon le **principe de Le Chatelier**, l'introduction de l'un des réactifs en excès ou l'élimination d'eau au fur et à mesure de sa formation permet de déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester et d'augmenter le rendement.

L'hydrolyse d'un ester en milieu basique s'appelle la saponification, elle conduit quantitativement à l'alcool et à l'ion carboxylate.



La dernière étape (réaction acide base de grande constante d'équilibre) déplace toutes les étapes antérieures et rend la réaction totale.

La saponification des triglycérides (triesters du glycérol, constituants principaux des corps gras d'origine animale ou végétale) conduit au glycérol (propan-1,2,3-triol) à des carboxylates possédant des longues chaînes carbonées. Cette réaction est utilisée pour la fabrication des savons, les sels de sodium d'acides gras résultant de cette saponification possèdent en effets des propriétés détergentes.

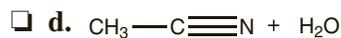
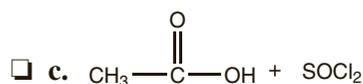
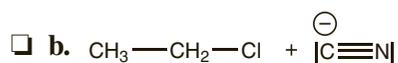
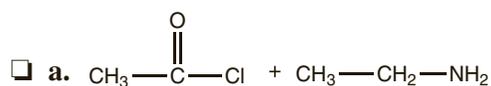


QCM et exercices

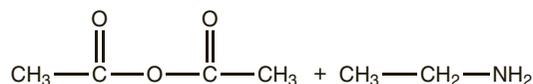
1 Parmi les réactifs suivants, lesquels peuvent être utilisés pour passer de l'acide carboxylique au chlorure d'acyle ?

- a. $\text{CH}_3\text{-Cl}$.
 b. SOCl_2 .
 c. P_4O_{10} .
 d. PCl_3 .

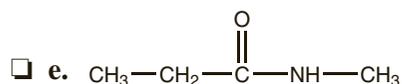
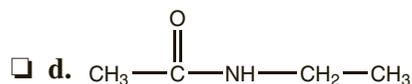
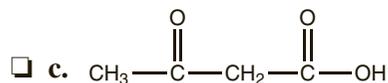
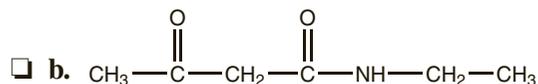
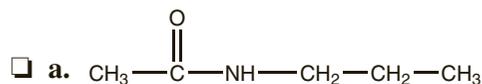
2 Parmi les réactions suivantes, lesquelles conduisent à la formation d'un amide ?



3 On considère la réaction suivante :



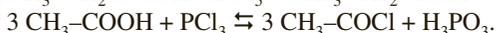
Quel(s) composé(s) obtient-on après cette réaction ?



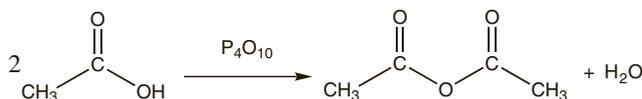
Réponses : 1. b.d. 2. a.d. 3. d.

Explications

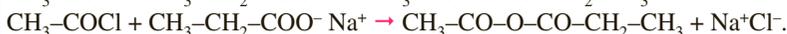
- Les chlorures d'acyle sont obtenus à partir des acides carboxyliques correspondants et d'agents chlorurants tels que le chlorure de thionyle SOCl_2 , le pentachlorure de phosphore PCl_5 ou le trichlorure de phosphore PCl_3 .



- Les anhydrides peuvent être obtenus par déshydratation directe d'un acide en présence de décaoxyde de tétraphosphore P_4O_{10} :



Pour préparer des anhydrides mixtes, on fait réagir un chlorure d'acyle et d'un acide carboxylique ou d'un carboxylate :



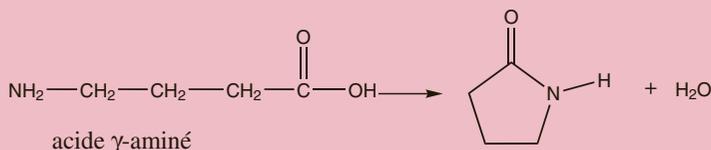
- La synthèse des amides par action de l'ammoniac ou d'une amine primaire ou secondaire sur l'acide carboxylique est gênée par la réaction acide faible base faible entre l'acide carboxylique et l'amine.



Pendant cette réaction est possible à haute température :

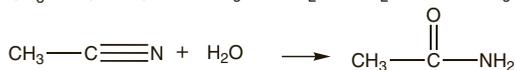
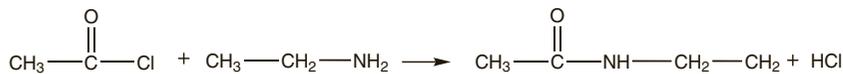


Quand la fonction acide carboxylique et la fonction amine qui réagissent appartiennent à la même molécule, on forme un amide cyclique ou lactame.



La liaison -CO-NH- qui lie les acides α -aminés constituant les protéines s'appelle liaison peptidique.

Les amides peuvent également être obtenus par action de l'ammoniac ou de l'amine sur un chlorure d'acyle, d'un anhydride ou d'un ester, ou encore par hydrolyse d'un nitrile.

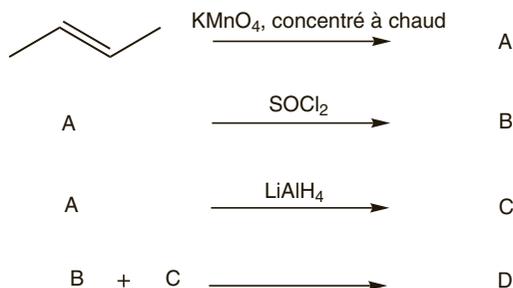


- Les nitriles sont essentiellement obtenus à partir d'un dérivé monohalogéné et de cyanure de potassium, il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile sur le dérivé monohalogéné :

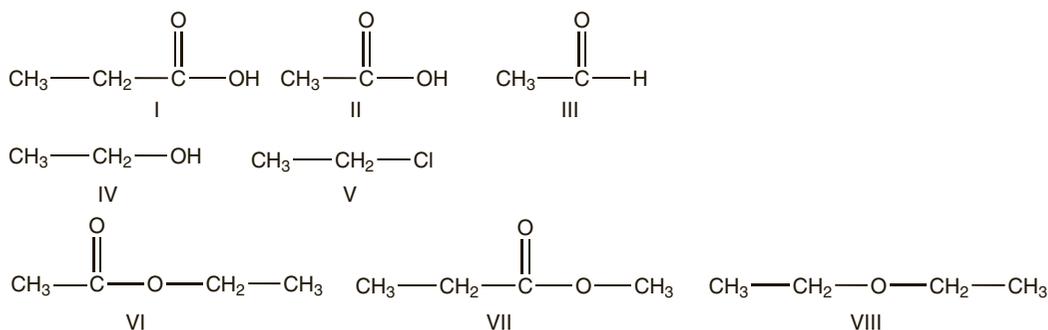


QCM et exercices

1 On considère la séquence réactionnelle suivante :



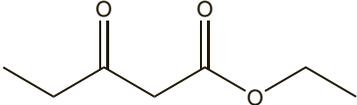
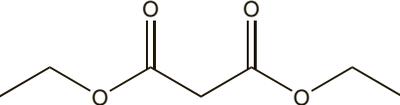
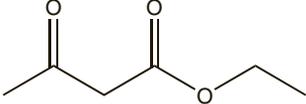
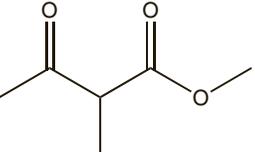
Et les molécules ci-dessous :



Parmi ces affirmations, lesquelles sont correctes ?

- a. A est le composé I. e. C est le composé IV.
 b. A est le composé II. f. D est le composé VI.
 c. A est le composé III. g. D est le composé VII.
 d. B est le composé V. h. D est le composé VIII.

2 Quel composé obtient-on lors de la condensation de deux molécules d'éthanoate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium suivie d'une hydrolyse ?

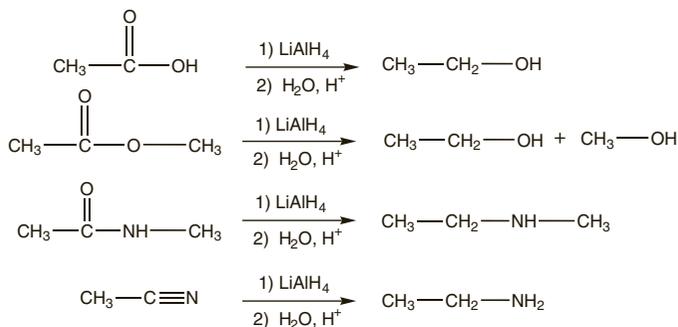
- a. 
 c. 
- b. 
 d. 

3 Écrire le bilan de la décarboxylation de l'acide malonique $\text{COOH—CH}_2\text{—COOH}$.

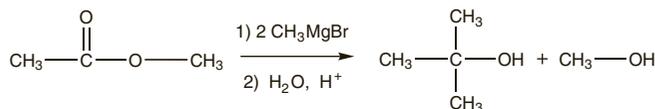
Réponses : 1. b.e.f. 2. b.

Explications

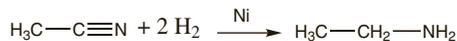
- L'hydruure de lithium aluminium réduit les acides et ester en alcool et les amides et nitriles en amine :



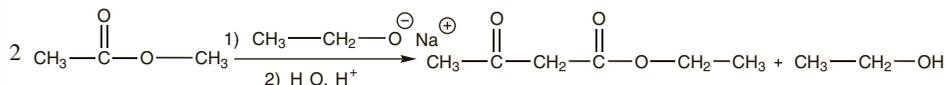
- Les organomagnésiens permettent de passer des esters aux alcools tertiaires :



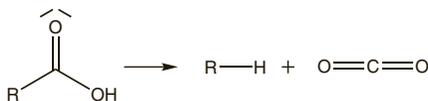
- L'hydrogénation catalytique d'un nitrile conduit à une amine :



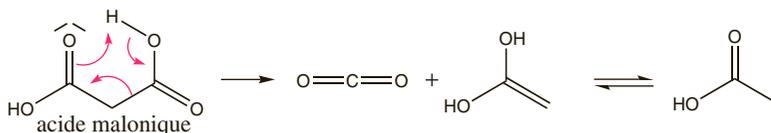
- Les esters possédant au moins un H en α peuvent subir des condensations (analogues aux aldolisations et cétoisations pour les dérivés carbonylés). Cette réaction requière l'utilisation d'une base forte.



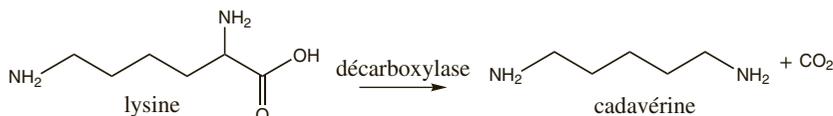
- Certains acides carboxyliques subissent en milieu acide ou en milieu basique une décarboxylation, c'est-à-dire une perte du groupe carboxyle sous forme d'une molécule de dioxyde de carbone.



Cette réaction est difficile pour les acides classiques mais beaucoup plus aisée pour des acides possédant en groupe carbonyle ou carboxyle en β .



La décarboxylation d'un acide aminé conduit à une amine. Catalysée par l'enzyme décarboxylase, cette réaction participe au phénomène de putréfaction.



Index

A
acétal 129
acide 31
 carboxylique 79, 135
 faible 31
 fort 31, 35
 gras 137
actes ou processus élémentaires 75
activité optique 93
acylation
 de Friedel et Craft 109
addition
 électrophile 99
 nucléophile 127, 129
alcène 79, 99
alcolisation 131
alcool 79, 119
alcoolate 119
alcyne 79, 105
aldéhyde 125, 129, 133
aldol 131
alkylation
 de Friedel et Craft 109
amide 79, 135, 139
amine 79, 121, 123
ampholyte 39
anhydride d'acide 135, 139
anode 57
arène 79
atome 3
autoprotolyse de l'eau 31

B
base 31
 faible 31
 forte 31, 35
benzène 107

C
carbone asymétrique 89
catalyseur 73
cathode 57
cétol 131
cétolisation 131
cétone 125, 129, 133
chaleur 15
chiral 93, 95
chlorure d'acyle 135, 139
cis 91
complexe 45
composés
 aromatiques 107
 benzéniques 107
configuration
 absolue 89
 Z/E 89
constante
 d'acidité 33, 37
 d'équilibre 27
 de basicité 33
 de vitesse de réaction 67
 globale de formation 45
crotonisation 131

D/L 91

délocalisation 97

demi-équivalence 43

demi-pile 57

dérivé

carbonylé 79, 125

halogéné 79

monohalogéné 113

dextrogyre 93

diastéréoisomères 95

dosage acido-basique 43

E₁ 117E₂ 117

effet d'ions communs 47

électrode 57

au calomel saturée 61

de référence 61

électrons 3

élimination 113, 117, 119

énantiomères 95

énergie

d'activation 73

de liaison 21

interne 15

enthalpie 15

de réaction 17

libre 25

standard de dissociation 21

standard de formation 19

entropie 23

molaire standard 23

époxydation 103

équivalence 43

erythro 91

ester 79, 135, 137

estérification 137

f.e.m 57

formule de Lewis 11

formules mésomères limites 97

hémiacétal 129

hydrogénation catalytique 103

I

indicateur acido-basique 43

intermédiaires réactionnels 75

isomères

de chaîne 85

de constitution 85

de fonction 85

de position 85

isotopes 3

L

lactones 135

lévogyre 93

ligands 45

loi

d'action de masse 27

d'Arrhenius 73

de Biot 93

de Nernst 59

de Van't Hoff 29

M

mécanisme réactionnel 75

mélange racémique 95

modèle de Bohr 4

molécularité 75

N

neutrons 3

nitration 109

nitriles 135, 139

nombre

d'oxydation 51

de masse 3

de spin 7

nombre quantique

magnétique 7

principal 7

nucléons 3

numéro atomique 3

O
 orbitales atomiques 7
 ordre de réaction 67
 organométalliques 113
 oxydant 51
 oxydation 51
 ozonolyse 103

P
 pile 57
 Daniell 57
 polyacide 39
 polybase 39
 polydentate 45
 potentiel standard d'oxydoréduction 51, 55
 pouvoir rotatoire spécifique 93, 95
 précipitation 49
 principe de Le Chatelier 29, 137
 produit de solubilité 47
 projection de Newman 83
 protons 3

Q
 quotient de réaction 27

R
 réactifs de Grignard 113
 réaction de formation 17
 réducteur 51
 réduction 51
 régiosélectivité 99, 101, 103, 105, 113, 131
 règle
 de Cahn, Ingold et Prelog 87
 de Holleman 111
 de Hund 9
 de Klechkovski 9
 de Markovnikov 99

de Pauli 9
 de Zaitsev 113
 représentation
 de Cram 83
 de Fischer 83, 91

S
 saponification 137
 SN_1 115
 SN_2 115
 solubilité 47
 solution
 saturée 47
 tampon 39
 stéréoisomères 85
 de configuration 95
 stéréosélectivité 101, 105
 stéréospécificité 101, 103, 115, 117
 substitution
 électrophile aromatique 109, 111
 nucléophile 113, 115, 119, 123
 sulfonation 109
 système conjugué 97

T
 tautomérie 125
 temps de demi-réaction 67
 thréo 91
 trans 91
 travail 15

V
 vitesse
 de disparition 65
 de formation 65
 volumique de réaction 67
 VSEPR 13

FICHES DE RÉVISION EN CHIMIE GÉNÉRALE ET ORGANIQUE

Rappels de cours, QCM et QROC corrigés

Cet ouvrage est destiné aux étudiants en première année de médecine (PCEM1), et pourra également être utile aux étudiants en première année de pharmacie (PH1).

Il vous aidera à **auto-évaluer votre niveau en chimie générale et organique**, et à en réviser les notions essentielles en vue du concours.

Chaque double-page du livre correspond à un thème du programme :

Le thème du programme

Les réponses aux QCM et exercices

Des QCM, des QROC et des exercices pour vous évaluer sur le thème

Un rappel de cours sur le thème, qui approfondit les réponses aux QCM et exercices

Des conseils méthodologiques pour bien réussir le concours

2 L'atome

QCM et exercices

1 Parmi ces affirmations concernant le noyau atomique, lesquelles sont correctes ?

- a. Le noyau est constitué de nucléons, particules chargées positivement.
- b. Par définition, le numéro atomique est le nombre d'électrons de l'atome.
- c. Le noyau est constitué de protons et d'électrons.
- d. Le nombre de masse est le nombre total de nucléons dans le noyau.
- e. Un noyau de numéro atomique Z et de nombre de masse A possède A - Z neutrons.
- f. Le numéro atomique Z est caractéristique de l'élément chimique.

2 Parmi ces affirmations concernant la structure de l'atome, lesquelles sont correctes ?

- a. L'atome est constitué d'un noyau neutre et d'électrons chargés négativement.
- b. La masse de l'atome est essentiellement concentrée dans le noyau.
- c. Dans un atome, il y a autant d'électrons que de protons dans le noyau.
- d. Un ion monovalent s'obtient à partir de l'atome par perte ou gain d'un ou plusieurs électrons.
- e. Les réactions chimiques affectent les noyaux des atomes.

3 Parmi les propositions ci-dessous, laquelle caractérise l'atome ^{63}Ni ?

- a. 28 protons, 28 neutrons, 31 électrons.
- b. 28 protons, 31 neutrons, 28 électrons.
- c. 59 protons, 28 neutrons, 59 électrons.
- d. 28 protons, 31 neutrons, 31 électrons.
- e. 59 protons, 28 neutrons, 31 électrons.

4 Parmi ces affirmations concernant les isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl du chlore, lesquelles sont correctes ?

- a. L'isotope ^{35}Cl possède 17 protons.
- b. L'isotope ^{35}Cl possède 35 neutrons.
- c. Les deux isotopes ont le même nombre de protons.
- d. Les deux isotopes ont le même nombre de neutrons.
- e. Les deux isotopes n'ont pas les mêmes propriétés chimiques.

5 Dans la nature, l'abondance isotopique du chlore 35 est 75 % et celle du chlore 37 est 25 %. Calculer la masse molaire moléculaire de l'élément chlore.

1

Réponses : 1. a.e.f. 2. b.c.d. 3. b. 4. a.c. 5. 35,5 g · mol⁻¹.

Explications

L'atome est formé d'un noyau central chargé positivement et d'électrons chargés négativement en mouvement autour du noyau.

La structure de l'atome est lacunaire. Le noyau, dont le diamètre est de l'ordre de 10⁻¹⁴ m, concentre l'essentiel de la masse: les électrons, ponctuels, ont donc la masse et pratiquement négligeable, gravitent dans un volume de rayon de l'ordre de grandeur d'un Angström (10⁻¹⁰ m).

Le noyau est constitué de **nucléons** :

- les **protons** chargés positivement (e = 1,6 · 10⁻¹⁹ coulombs),
- les **neutrons**, neutres.

Le **numéro atomique** ou nombre de charges Z est le nombre de protons dans le noyau. Le noyau porte une charge positive +Z. Le **numéro atomique** est caractéristique de l'élément chimique: Z = 6 correspond au carbone, Z = 17 au chlore, Z = 92 à l'uranium... On connaît plus de 110 éléments chimiques dans la nature.

Le **nombre de masse** A est le nombre total de nucléons dans le noyau.

Le noyau comporte donc A - Z neutrons.

Deux **isotopes** (étymologiquement « même place » dans la classification) sont deux atomes de même numéro atomique mais de nombre de masse différent. Ils appartiennent au même élément chimique et ont les mêmes propriétés chimiques.

Par exemple: ^{35}Cl et ^{37}Cl sont deux isotopes de l'élément chlore.

La **masse molaire atomique** moyenne d'un élément s'obtient en faisant la moyenne des masses atomiques des différents isotopes affectés de leur abondance isotopique.

Dans la nature, le chlore 35 est présent à 75 % et le chlore 37 à 25 %, la masse molaire moyenne du chlore est 0,75 × 35 + 0,25 × 37 = 35,5 g · mol⁻¹.

Les **électrons** gravitent autour du noyau. Chaque électron porte une charge - e.

Un atome est neutre, il comporte donc autant de charges positives que de charges négatives, soit autant d'électrons que de protons.

Il ne faut pas dire que Z est le nombre d'électrons, ce n'est pas la définition et ce n'est pas un pour l'atome.

Les **ions monovalents** sont formés à partir de l'atome par perte ou gain d'un ou plusieurs électrons. L'atome de chlore contient 17 protons, il est neutre, il contient donc 17 électrons.

L'ion chlorure Cl⁻ est obtenu à partir de l'atome de chlore par gain d'un électron. Il possède 18 électrons alors que son noyau contient toujours 17 protons. Il porte une charge négative.

En chimie, les réactions s'affectent que les électrons des atomes, mais les nucléons intervenant, le nombre des nucléons n'est pas modifié, il y a donc conservation des éléments chimiques. La modification du noyau atomique relève de la physique nucléaire.