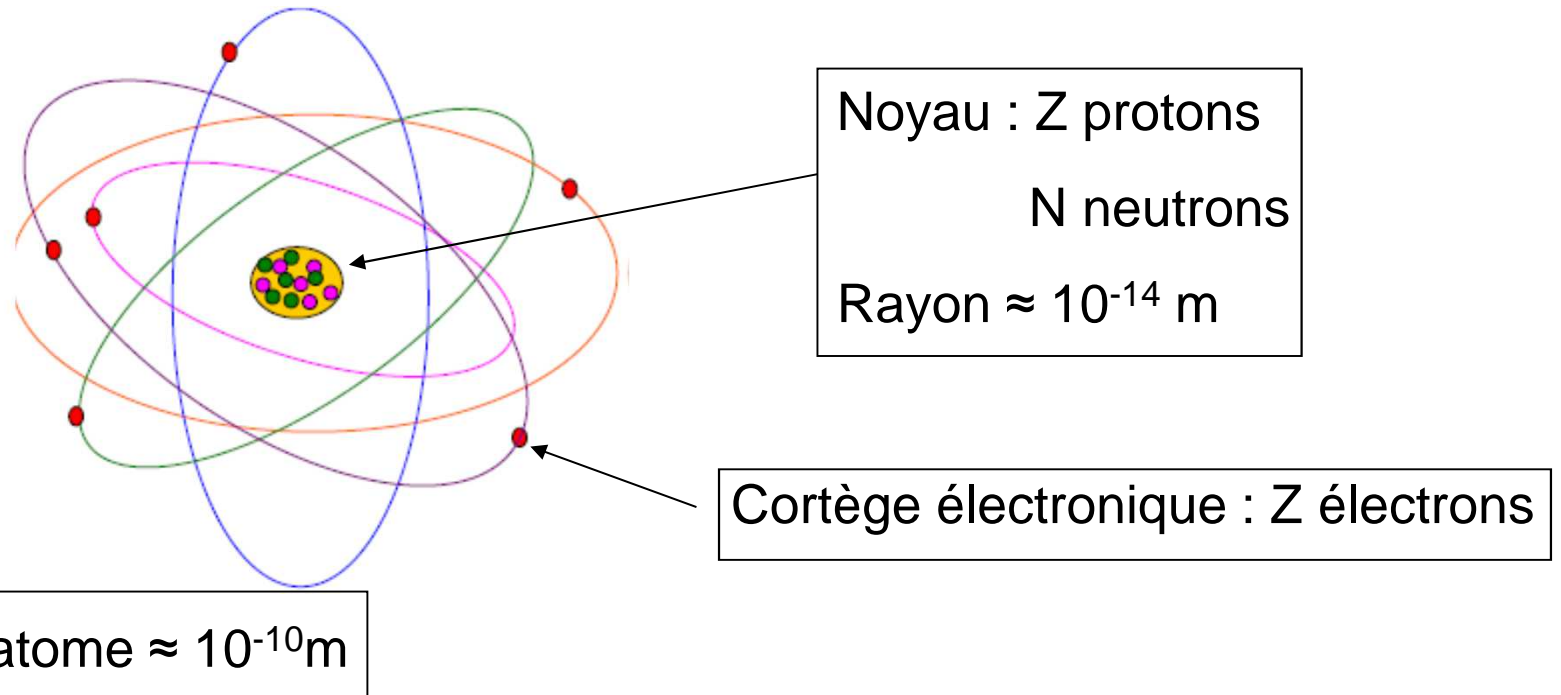


# Chapitre I – L'ATOME

## 1. Structure de l'atome



**L'atome est constitué :**

- d'un noyau dans lequel est concentrée la masse
- d'électrons qui « gravitent » autour du noyau

# 1 - 1. L'électron

---

**Particule élémentaire chargée négativement**

**Caractéristiques de l'électron :**

- masse  $m = 9,108 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- charge  $e = - 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

**(charge égale en valeur absolue à la charge du proton)**

## 1 - 2. Structure du noyau

---

**Constitué de nucléons (particules stables) :  
les protons et les neutrons**

### **\* Caractéristiques du proton**

- **charge**       $q_{\text{proton}} = + e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- **masse**       $m_{\text{proton}} = 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$   
(1836 x masse de l'électron)

### **\* Caractéristiques du neutron**

- **charge**       $q_{\text{neutron}} = 0$
- **masse**       $m_{\text{neutron}} = 1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$   
(1839 x masse de l'électron)

## 2. Caractéristiques du noyau ou nucléide :

Notation, Numéro atomique, nombre de masse, éléments, isotopes

---

### 2-1. Notation



A : Nombre de masse

Z : Numéro atomique

2-2. Numéro atomique : Z représente le nombre de protons

« contenus » dans le noyau  $\Rightarrow$  charge du noyau = + Z e

*Notation :*  ${}_Z X$

*Exemples :*  ${}_6\text{C}$                        ${}_7\text{N}$                        ${}_8\text{O}$

**Un atome électriquement neutre :** Z protons et donc Z e<sup>-</sup>

## 2-3. Nombre de masse $A$ représente

le nombre total de nucléons constituant le noyau :

$$A = Z + N = \text{nombre de nucléons}$$

$$Z = \text{nombre de protons}$$

$$A - Z = N = \text{nombre de neutrons}$$

*Notation*



*Exemple*

$$\begin{aligned} {}^{27}_{13} \text{Al} : \quad & Z = 13 \text{ protons} \\ & A = 27 = Z + N \\ & N = 27 - 13 = 14 \text{ neutrons} \end{aligned}$$

## **2- 4. L'élément**

**\* Chaque valeur de Z définit un élément.**

**« Un élément est l'ensemble des atomes et des ions qui ont le même numéro atomique Z »**

**${}_1\text{H}$  = Hydrogène**

**${}_6\text{C}$  = Carbone**

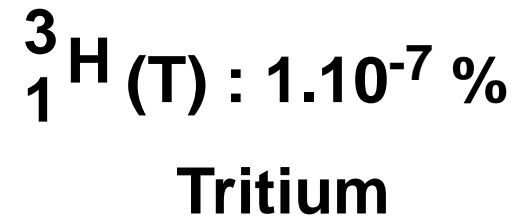
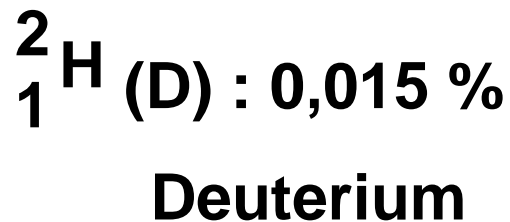
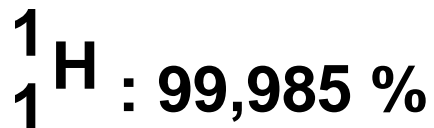
**\* Actuellement plus de 100 éléments naturels connus**

## 2-5. Isotopes

Atomes ayant même numéro atomique  $Z$  mais un nombre de neutrons différent donc  $A$  différent



*Exemple* : Hydrogène naturel



isotopes = mêmes propriétés chimiques

### 3. Masses atomiques

---

**La masse réelle des atomes est infiniment petite :**

***Exemple* : masse d'un atome de soufre =  $5,3 \cdot 10^{-26}$  kg**

**⇒ Définition d'une échelle relative des masses atomiques, obtenue en comparant la masse des divers éléments entre eux.**

**⇒ Atome de référence :**  ${}^{12}_{6}\text{C}$



### 3-1. Unité de masse atomique (notée u)

$$1u = 1/12 \text{ de la masse d'un atome } {}^{12}_6\text{C}$$

$$\text{avec } {}^{12}_6\text{C} = 12,00000 \text{ u}$$

*Les biologistes utilisent le Dalton (Da) :  $1 \text{ Da} = 1u$   
pour les protéines, utilisation du kDa ( $1\text{kDa} = 1000 \text{ Da}$ )*

### 3-2. Mole et nombre d'Avogadro $N_A$

**Mole** = quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires (atomes, ions, molécules , ...) qu'il y a d'atomes de  ${}^{12}_6\text{C}$  dans 12g de  ${}^{12}_6\text{C}$ .

$$\text{nombre d'Avogadro } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Nucléide de référence :  $^{12}_6\text{C}$

Echelle atomique

1 atome de  $^{12}_6\text{C}$

12 u

Echelle macroscopique

$N_A$  atomes de  $^{12}_6\text{C}$

=  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes de  $^{12}_6\text{C}$

= 1 mole d'atomes

12 g

*Valeur absolue de l'u :*

$$1\text{u} = 1 / 12 \times (12 \cdot 10^{-3} / N_A)$$

$$1\text{u} = 1 / N_A \cdot 10^{-3} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

### 3-3. Masse des constituants de l'atome en u

$$1 \text{ u} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$m_e = 9,108 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ u}$$

$$m_p = 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 1,0073 \text{ u} \approx 1 \text{ u}$$

$$m_n = 1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 1,0087 \text{ u} \approx 1 \text{ u}$$

***Remarque:***

**Masse du noyau  $\approx$  masse des nucléons en u  
 $\approx A \text{ u}$**

***Exemple :*     masse d'un atome  $^{14}\text{C} \approx 14 \text{ u}$   
(en négligeant la masse des électrons)**

### **3- 4. Masses atomiques des éléments naturels**

**On peut remarquer que les masses atomiques relatives ne sont pas, le plus souvent, des nombres entiers car les éléments naturels sont des mélanges de plusieurs isotopes.**

**Le pourcentage des différents isotopes entrant dans la composition de l'élément naturel, constant quelle que soit la provenance de l'échantillon, est appelée :**

**abondance isotopique**

### **Exemple 1 : masse atomique du carbone naturel**

**Constitution de l'élément naturel :**

	$^{12}_{6}\text{C}$	$^{13}_{6}\text{C}$	$^{14}_{6}\text{C}$
<b>Abondance %</b>	<b>98,89</b>	<b>1,11</b>	<b>traces (<math>10^{-12}</math>)</b>
<b>Masse isotopique <math>M_i</math></b>	<b>12 u</b>	<b>13,0063 u</b>	<b>14,0032 u</b>

**Masse atomique du carbone naturel =**

$$(12 \times 98,89 / 100) + (13,0063 \times 1,11 / 100) = 12,01 \text{ u}$$

## **Exemple 2 : Détermination de la masse atomique du Chlore**

**Constitution de l'élément naturel :**

- **75,4 % de l'isotope  $^{35}_{17}\text{Cl}$  de masse 34,96 u**
- **24,6 % de l'isotope  $^{37}_{17}\text{Cl}$  de masse 36,96 u**

$$\left[ 34,96 \times \frac{75,4}{100} \right] + \left[ 36,96 \times \frac{24,6}{100} \right]$$
$$26,36 \quad + \quad 9,09$$

**Masse atomique de l'élément chlore = 35,45 u**

## 4. Structure électronique de l'atome

---

L'atome est constitué d'un noyau et d'un certain nombre d'électrons qui « gravitent » autour de lui.

### 4-1. Modèle de Bohr (1913)

#### a) Dualité physique de la lumière

✱ *Nature ondulatoire*

**ondes lumineuses (ondes électromagnétiques)**

**caractérisées par :**

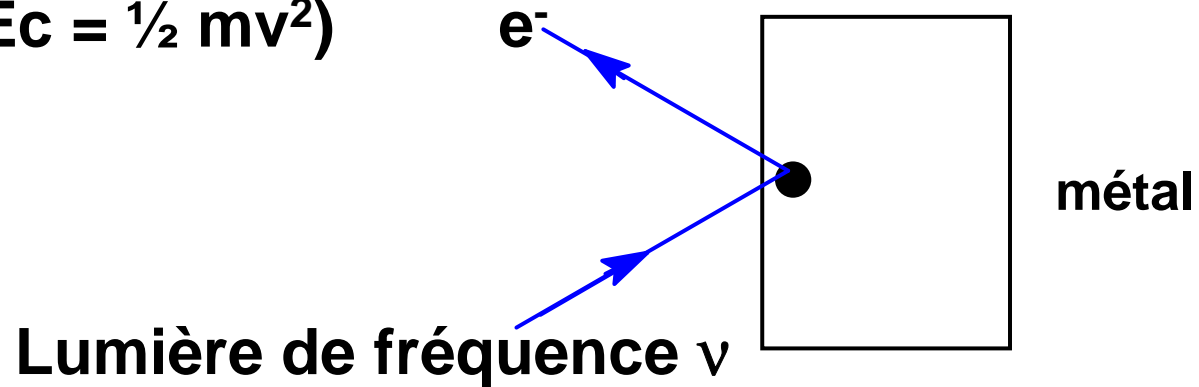
- la longueur d'onde  $\lambda$  (en m)
- la fréquence  $\nu$  (en  $\text{s}^{-1}$ , Hz)
- la vitesse  $c$  ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$$\nu = c / \lambda$$

✧ *Nature corpusculaire*

## Interprétation de l'effet photo-électrique

$$(E_c = \frac{1}{2} m v^2)$$



**Un métal bombardé par un rayonnement lumineux peut émettre des électrons.**



Max PLANCK émet l'hypothèse que l'énergie échangée ne pouvait pas varier de manière continue. Ces échanges ne pouvaient avoir lieu que par des multiples entiers d'une quantité minimale d'énergie égale à : **1 quantum**

The diagram shows the equation  $E = h\nu$  in the center. Three arrows point from descriptive text to the terms in the equation: one from 'énergie du quantum' to 'E', one from 'fréquence du rayonnement utilisé pour bombarder le métal' to 'ν', and one from 'cte de proportionnalité = cte de Planck = 6,62 10<sup>-34</sup> J.s' to 'h'.

$$E = h\nu$$

énergie  
du quantum

fréquence du rayonnement  
utilisé pour bombarder le métal

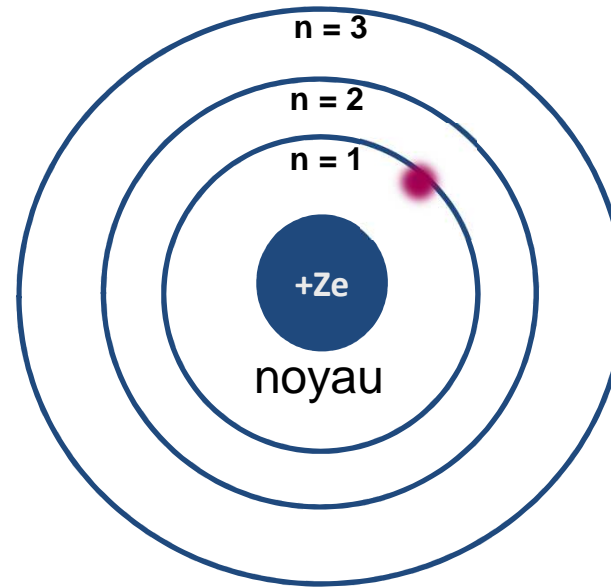
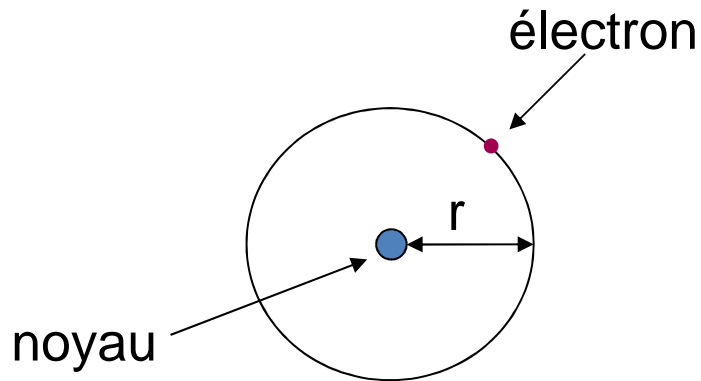
cte de proportionnalité  
= cte de Planck  
= 6,62 10<sup>-34</sup> J.s

On dit que les échanges d'énergie sont quantifiés.

$$\Delta E = n (h\nu)$$

## b) Modèle de Bohr

### Atome monoélectronique (Hydrogène)



#### \* *Orbites circulaires*

L'électron tourne sur une orbite circulaire pouvant posséder des niveaux énergétiques différents.

Rayons des orbites circulaires :  $r_n = 0,53 \times n^2 \text{ Angstrom}$

avec  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  nombre quantique principal

## *\* Les niveaux énergétiques*

- **A chaque niveau correspond une trajectoire circulaire stable de l'électron sur laquelle l'énergie est constante.**
- **L'énergie de l'électron est quantifiée.**

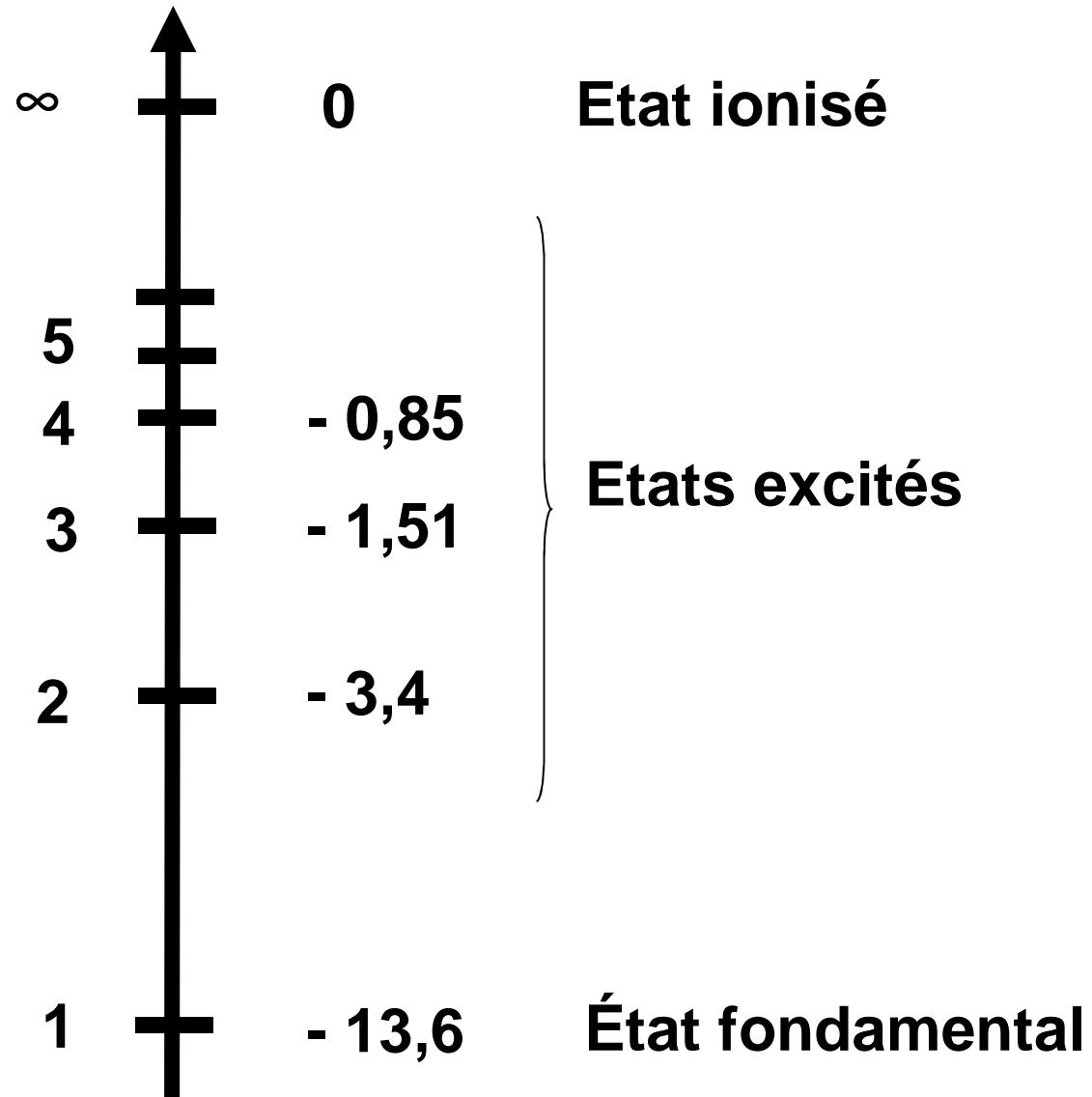
**Elle ne peut prendre que certaines valeurs déterminées appelées niveaux (ou couches) d'énergie définis par la formule**

$$E_n = - \frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

**où n : nombre quantique principal, correspond au numéro des niveaux**

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ etc ...}$$

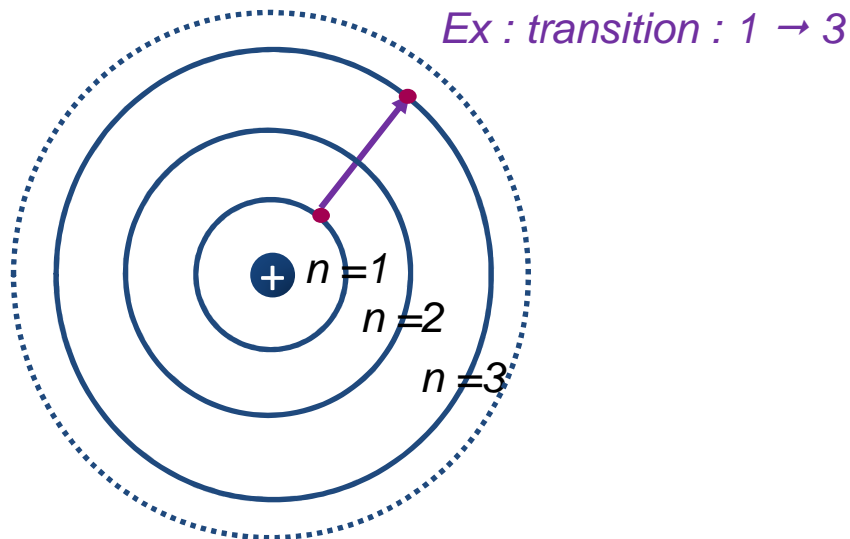
Energie ( $E_n$  en eV)



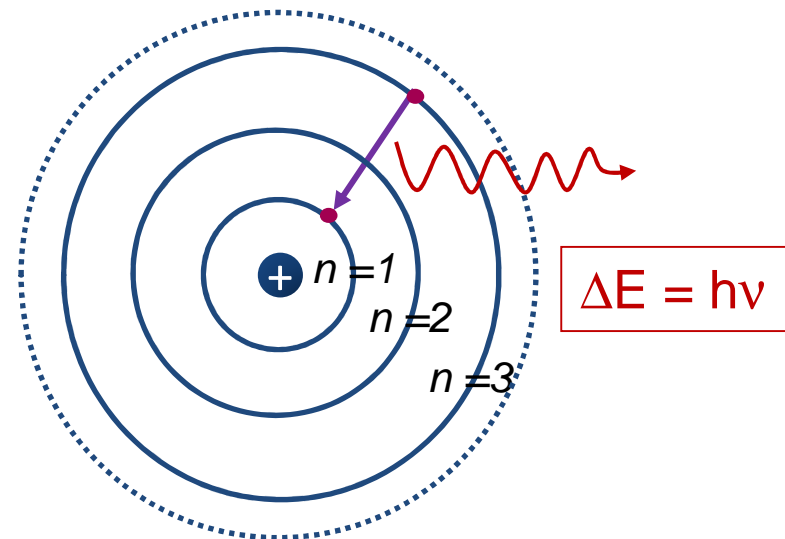
Niveau ou couche :  $n$

- En l'absence d'excitation extérieure, l'électron se trouve sur le niveau d'énergie le plus bas : état fondamental.
- Si on lui fournit de l'énergie, il l'absorbe : absorption
- puis il la restitue : émission

*absorption*



*émission*

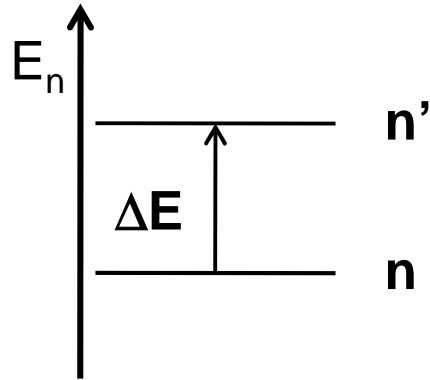


Toute variation d'énergie de l'atome s'effectue par sauts de l'électron d'un niveau à l'autre.

Ces sauts sont appelés des transitions.

## Absorption

✱ L'électron absorbe une quantité d'énergie  $\Delta E$  lui permettant de passer d'un niveau d'énergie  $n$  à un niveau  $n'$  d'énergie supérieure

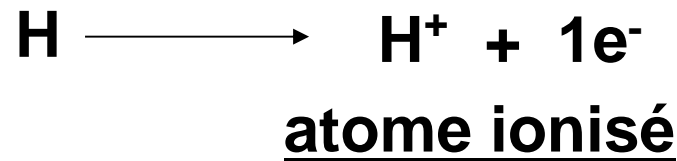


$$\Delta E = E_{n'} - E_n = h\nu$$

$$= -\frac{13,6}{n'^2} - \left( -\frac{13,6}{n^2} \right) (\text{eV})$$

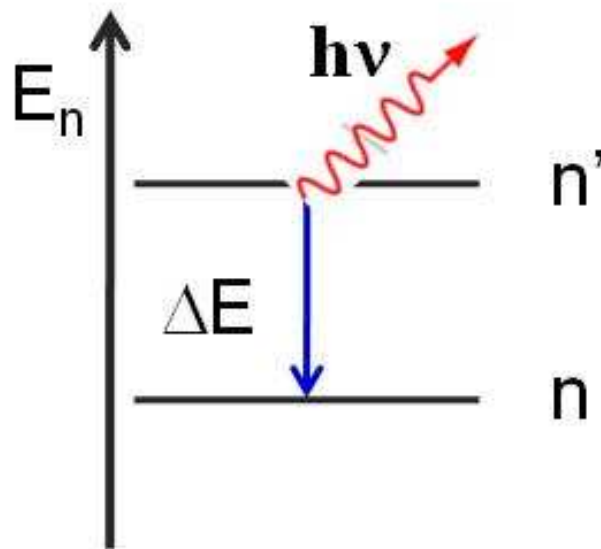
✱ Energie d'ionisation = énergie à fournir pour faire passer l'électron de l'état fondamental à l'infini

$$\Delta E = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-13,6) = +13,6 \text{ eV}$$



## Emission

L'état excité est instable et l'électron revient rapidement sur un niveau d'énergie inférieur, en rendant la différence d'énergie entre les 2 niveaux ( $\Delta E$ ) sous forme d'émission d'un rayonnement.

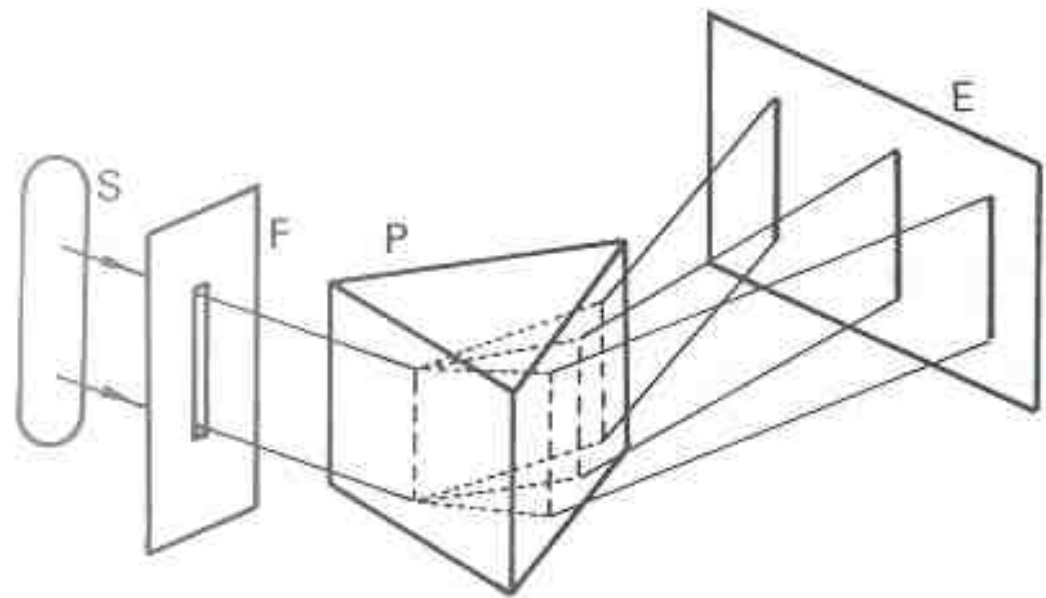


$$\Delta E = E_{n'} - E_n = h\nu$$

fréquence du  
rayonnement émis

## c) Spectre d'émission de l'hydrogène

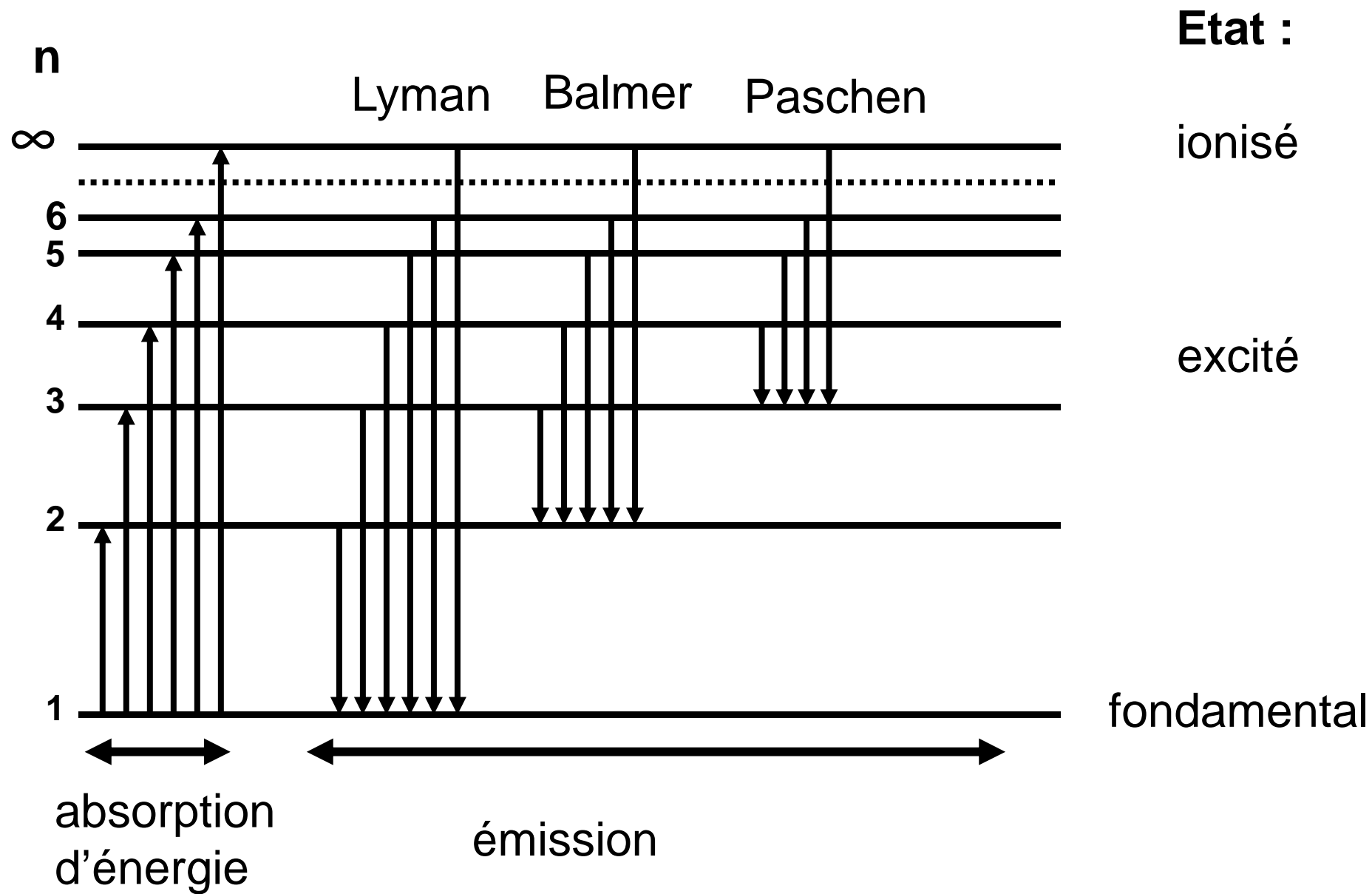
Si l'on soumet de l'hydrogène à un apport énergétique (décharge électrique dans le gaz hydrogène par exemple), on peut observer le spectre d'émission de l'hydrogène

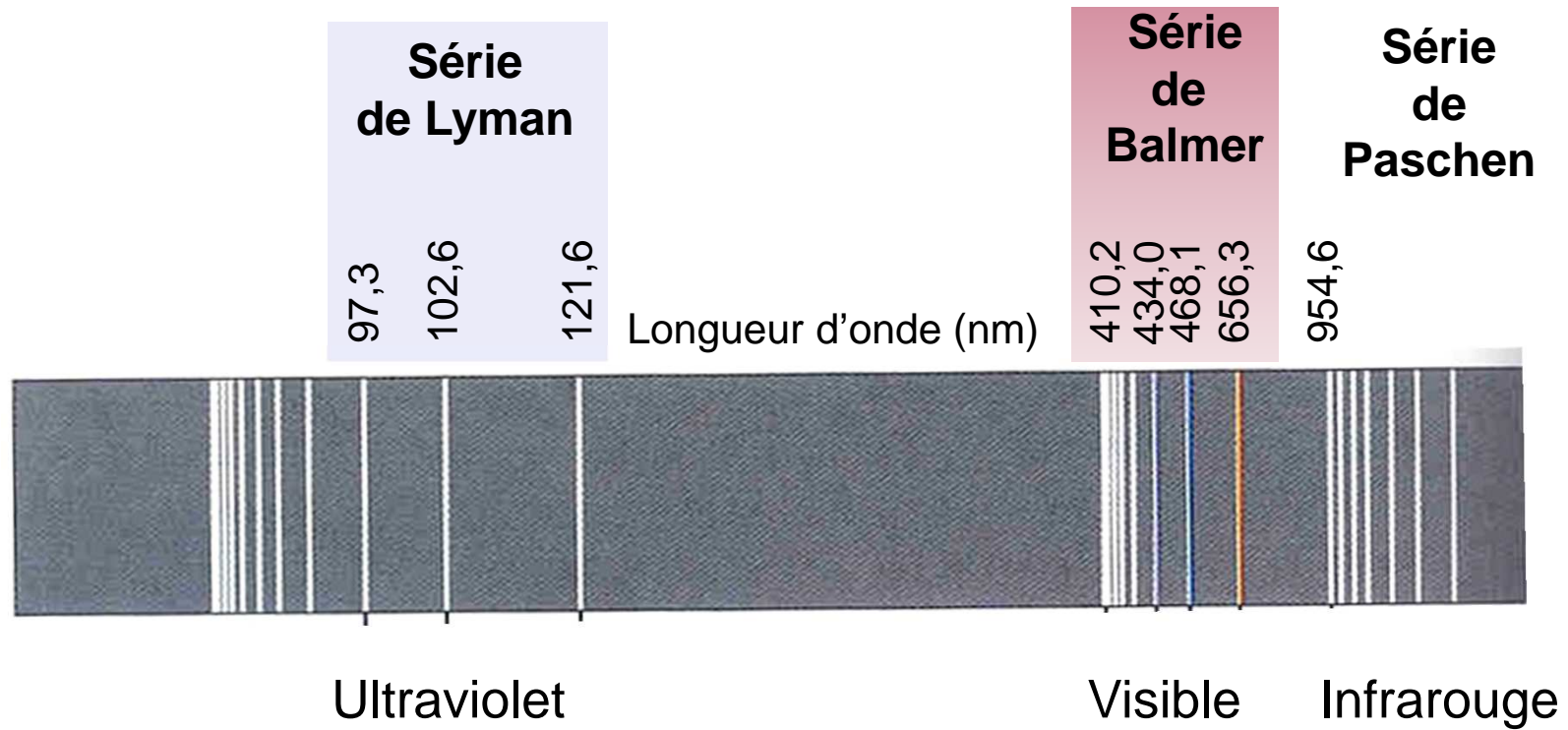


400

800 nm







## 4-2. Modèle atomique en mécanique quantique

---

### a) Théorie de de BROGLIE (1924)

- La lumière possède une double nature :  
ondulatoire et corpusculaire

par analogie

- Les particules matérielles pourraient se comporter comme des ondes

⇒ **Modèle ondulatoire**

Longueur d'onde de l'onde associée :

$$\lambda_a = \frac{h}{mv}$$

avec : h : constante de Planck  
m : masse  
v : vitesse

## - Domaine de validité de l'onde associée

### Exemple n°1 :

voiture de 1000 kg roulant à 100 km.h<sup>-1</sup> :

$$\lambda = h/mv = (6,62 \cdot 10^{-34} \times 3600)/(1000 \times 10^5) = 2,4 \cdot 10^{-38} \text{ m}$$

Nous ne savons pas détecter une onde de  $\lambda$  aussi petite (rayons  $\gamma$  de  $10^{-11}$  à  $10^{-15}$  m).

### Exemple n°2 : électron dans l'atome d'H

sa vitesse est de l'ordre de 1% de celle de la lumière

$$\lambda = h/mv = (6,62 \cdot 10^{-34})/(0,91 \cdot 10^{-30} \times 3 \cdot 10^6) = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$
$$= 2,4 \text{ Å.}$$

(m en kg et v en m.s<sup>-1</sup>)

Cette  $\lambda$  est du même ordre de grandeur que le diamètre d'un atome (1,06 Å pour H, 1,52 Å pour Li).

## b) Principe d'incertitude d'Heisenberg

---

**Il est impossible de déterminer simultanément, de façon précise, la position et la vitesse d'une particule.**

$$\Delta p \Delta x \geq h/2\pi \quad \text{avec } p = mv$$
$$\Delta p = m \Delta v$$

**h : constante de Planck**

**$\Delta p$  : incertitude sur la quantité de mouvement**

**$\Delta x$  : incertitude sur la position**

**$\Delta v$  : incertitude sur la vitesse**

**Conséquences pour l'électron :**

**trajectoire impossible à déterminer  
utilisation du caractère ondulatoire**

## ***Exemples :***

**Objet macroscopique :  $m = 1\text{ kg}$**

**Si  $\Delta x = 1\text{ m} \rightarrow \Delta v = 10^{-34} \text{ m.s}^{-1}$**

**incertitude sur la vitesse insignifiante**

**Objet microscopique : 1 électron de  $m \approx 10^{-30} \text{ Kg}$**

**Si  $\Delta v = 1 \text{ m s}^{-1} \rightarrow \Delta x = 10^{-4} \text{ m}$**

**imprécision énorme comparée à la  
taille de l'atome ( $10^{-10}\text{m}$ )**

## c) Notion de fonction d'onde

---

**A toute particule (électron), on peut associer une onde.  
Cette onde sera décrite par une fonction mathématique  $\Psi$   
indépendante du temps**

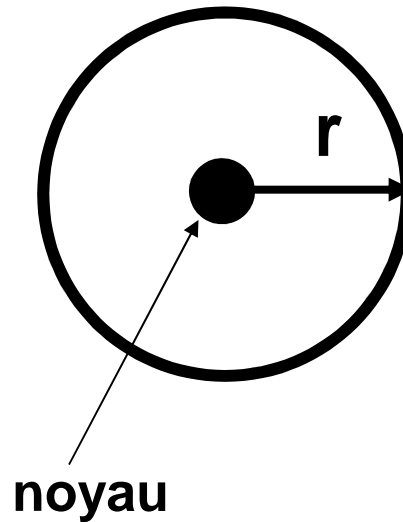
$$\Psi (x, y, z) = \text{fonction d'onde}$$

**Seul son carré  $\Psi^2 (x, y, z)$  qui représente la densité de  
probabilité de présence dans un volume donné, a une  
signification physique**

**et l'intégrale de  $\Psi^2$  pour l'espace entier:**

$$\int \Psi^2 dv = 1$$

Exemple de l'électron de l'hydrogène:



$$r = 0,053 \text{ nm} \\ = 0,53 \text{ \AA}$$

**Le calcul montre que la densité de probabilité de présence de l'électron est de 99% dans une sphère de rayon 0,053 nm (sauf sur le noyau).**



## d) Equation de Schrödinger

---

**La fonction d'onde  $\Psi$  (x, y, z) obéit à l'équation de Schrödinger :**

$$H \Psi = E \Psi$$

H opérateur hamiltonien

E énergie totale de l'électron

**La résolution de l'équation de Schrödinger permet de calculer les densités de probabilité de présence de l'électron dans un volume donné et les énergies associées. Ce volume est appelé « orbitale ».**

**Cette résolution nécessite l'introduction de 3 nombres quantiques.**

## e) Les nombres quantiques

---

***$n, l$  et  $m$  : nombres entiers***

**\*  $n$  : nombre quantique principal**

**Il définit la couche électronique et le niveau énergétique.**

$$n = 1, 2, 3 \dots \infty$$

**\*  $l$  : nombre quantique secondaire**

**Il décrit la forme de l'orbitale.**

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

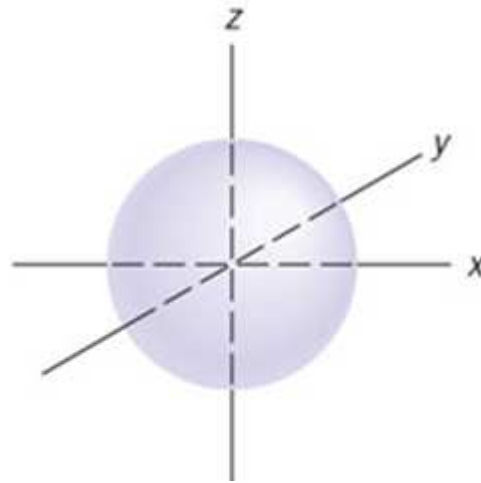
**\*  $m$  : nombre quantique magnétique**

**Il décrit l'orientation de l'orbitale atomique dans l'espace**

$$-l \leq m \leq +l$$

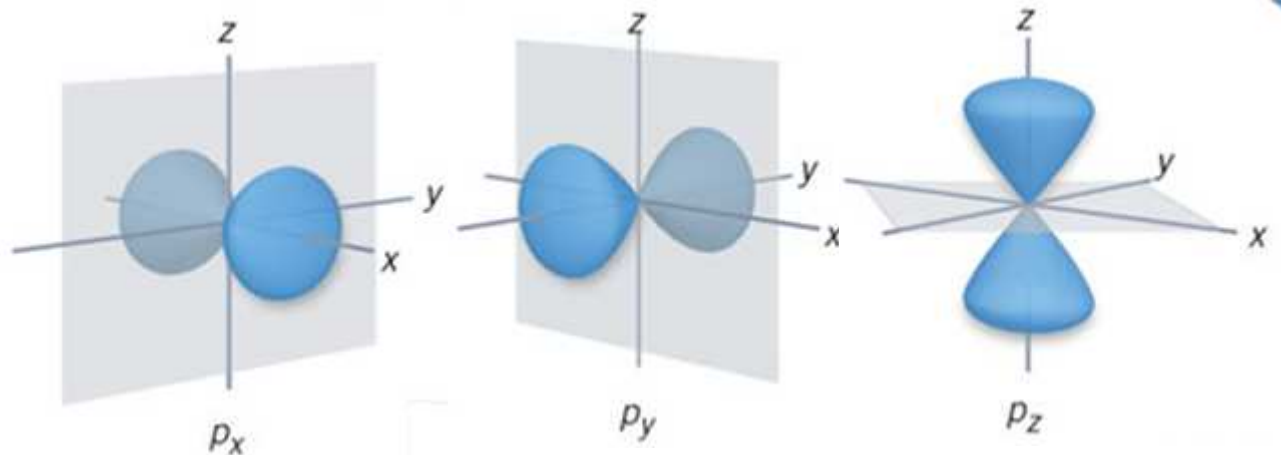
## f) Les différentes orbitales atomiques

- si  $l = 0$  orbitale s



L'électron peut être partout dans la sphère sauf au niveau du noyau.

- si  $l = 1$  orbitales p  
2 lobes opposés



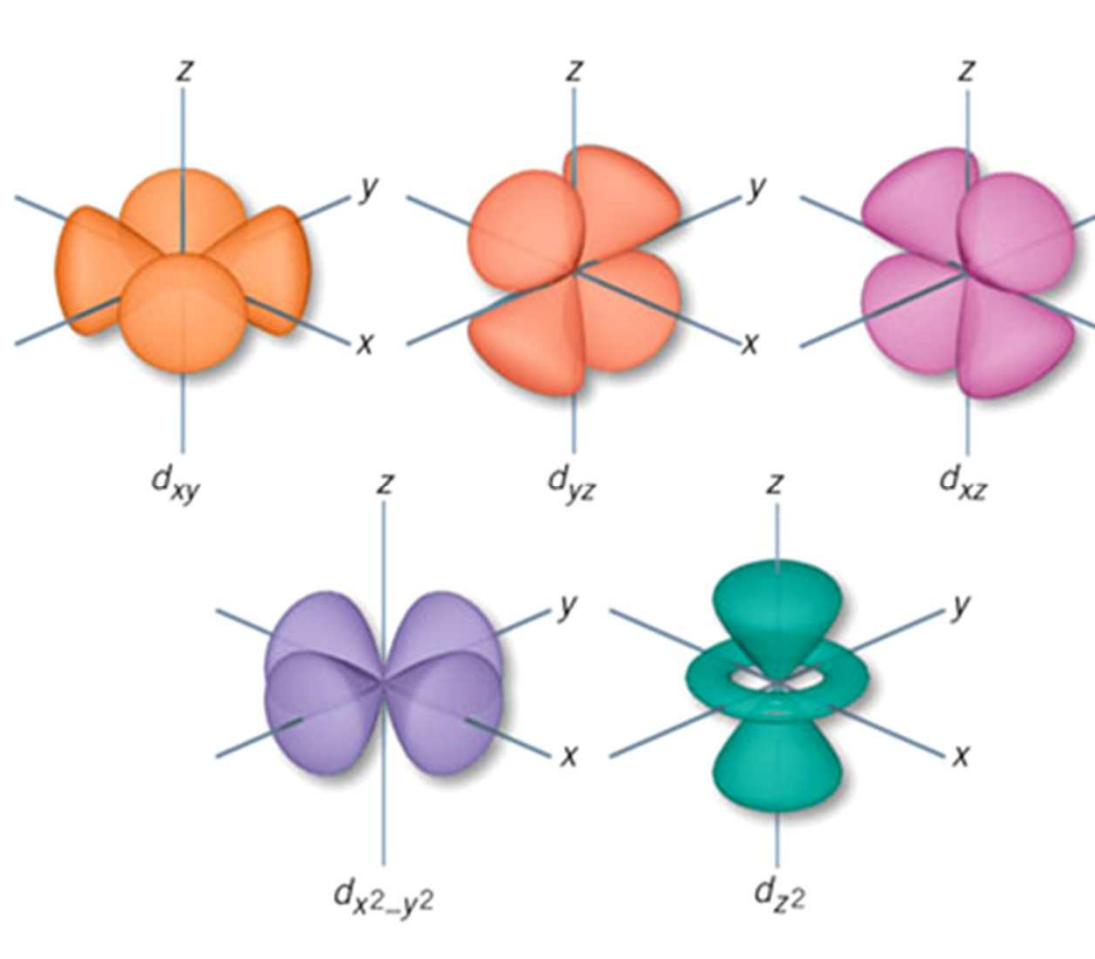
***La probabilité de trouver l'électron dans le plan nodal est nulle***

La valeur de  $m$  définit l'orientation de l'orbitale

Si  $l = 0$  alors  $m = 0 \Rightarrow 1$  valeur de  $m$  donc 1 orientation dans l'espace

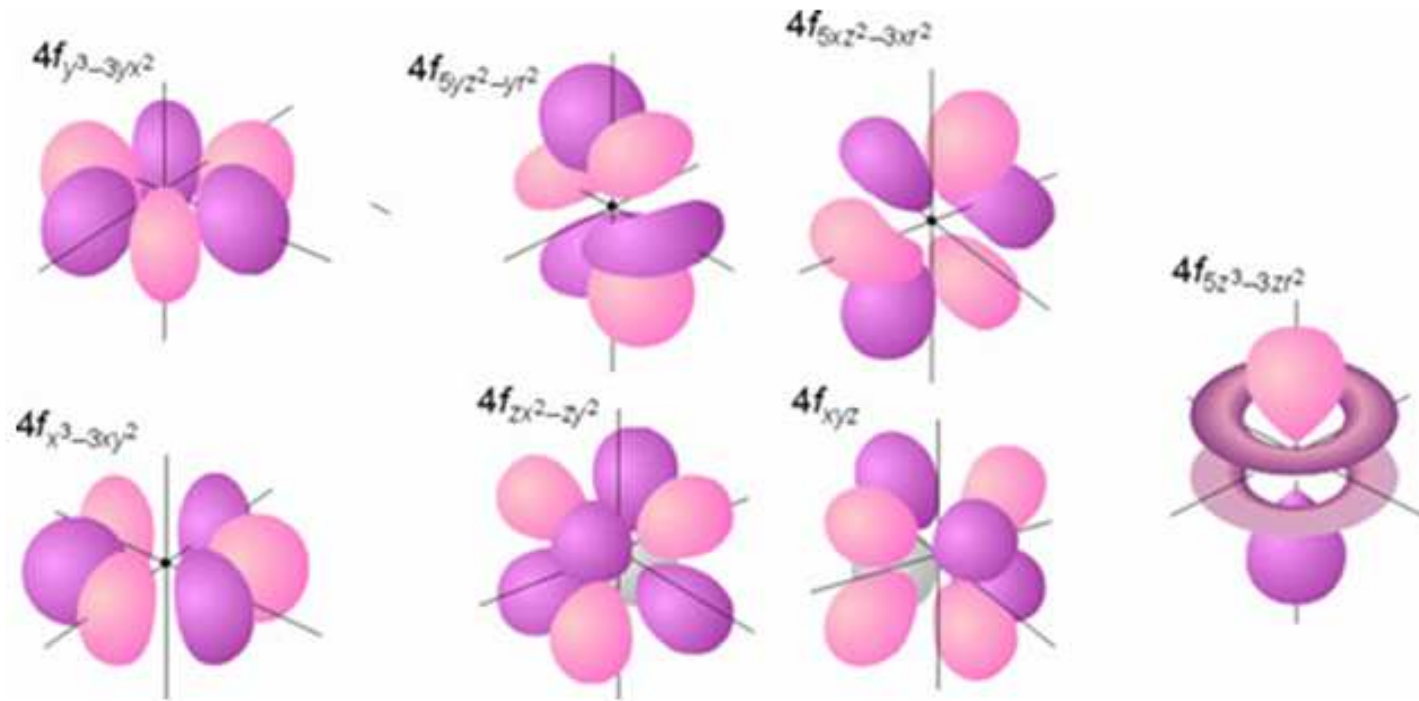
Si  $l = 1$  alors  $m = -1, 0, 1 \Rightarrow 3$  valeurs de  $m$  donc 3 orientations dans l'espace

○ si  $l = 2$  : orbitales d



$m = -2, -1, 0, 1, 2 \Rightarrow 5$  valeurs de  $m$  donc 5 orientations dans l'espace des OA d

- si  $l = 3$  : orbitales f



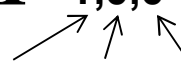
$m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \Rightarrow 7$  valeurs de  $m$  donc 7 orientations dans l'espace des OA f

Une orbitale atomique (OA) est donc définie par 3 nombres quantiques:  $n$ ,  $l$ ,  $m$ . Elle est notée  $\Psi_{n,l,m}$

Valeur de $n$ $n > 0$	Valeur(s) de $l$ $0 \leq l \leq (n-1)$	Valeur(s) de $m$ $-l \leq m \leq +l$	Nombre d'orbitales et appellation	Nombre total d'orbitales
1	0	0	1 orbitale 1s	1
2	0 1	0 -1, 0, 1	1 orbitale 2s 3 orbitales 2p	4
3	0 1 2	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2	1 orbitale 3s 3 orbitales 3p 5 orbitales 3d	9
4	0 1 2 3	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2 -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	1 orbitale 4s 3 orbitales 4p 5 orbitales 4d 7 orbitales 4f	16

Exemple : l'orbitale 1s de l'hydrogène sera notée :

$$\Psi_{1,0,0}$$


  
 $(n=1, l=0, m=0)$

Chaque OA est représentée par une case quantique :  $\square$

$n=1$     $l=0$     $m=0$     $\square$    couche 1s

$n=2$     $l=0$     $m=0$     $\square$    sous-couche 2s  
           $l=1$     $m=-1,0,+1$     $\square \square \square$    sous-couche 2p   }   couche  $n=2$

$n = 3$     $l=0$     $m=0$     $\square$    sous-couche 3s  
           $l=1$     $m=-1,0,+1$     $\square \square \square$    sous-couche 3p   }   couche  $n=3$   
           $l=2$     $m=-2,-1,0,+1,+2$     $\square \square \square \square \square$    sous-couche 3d

$n = 4$     $l=0$     $m=0$     $\square$    sous-couche 4s  
           $l=1$     $m=-1,0,+1$     $\square \square \square$    sous-couche 4p   }   couche  $n=4$   
           $l=2$     $m=-2,-1,0,+1,+2$     $\square \square \square \square \square$    sous-couche 4d  
           $l=3$     $m=-3,-2,-1,0,+1,+2,+3$     $\square \square \square \square \square \square \square$    sous-couche 4f

etc...

- Une OA (ou une case quantique) peut contenir au maximum 2 électrons.

*Exemple : 2 électrons dans une OA 2s ont  $n = 2$ ,  $l = 0$  et  $m = 0$*

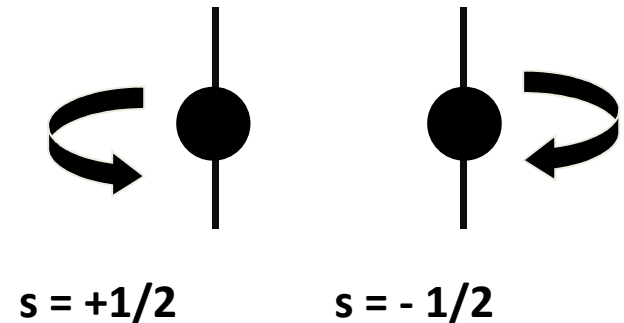
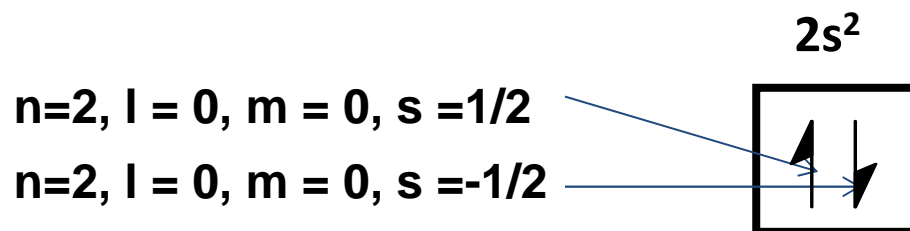
- Le principe d'exclusion de PAULI

« Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques »

⇒ Introduction d'un 4<sup>ième</sup> nombre quantique

- Nombre quantique de spin :  $s$

L'électron tourne sur lui même autour d'un axe



- Le nombre d'électrons maximum par couche est :  $2n^2$

Exemple :  $n = 4$        $2n^2 = 32$  électrons       $(4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14})$



## 4-3. Les atomes polyélectroniques

---

### a) Règles de remplissage des couches (et sous-couches) électroniques par les électrons

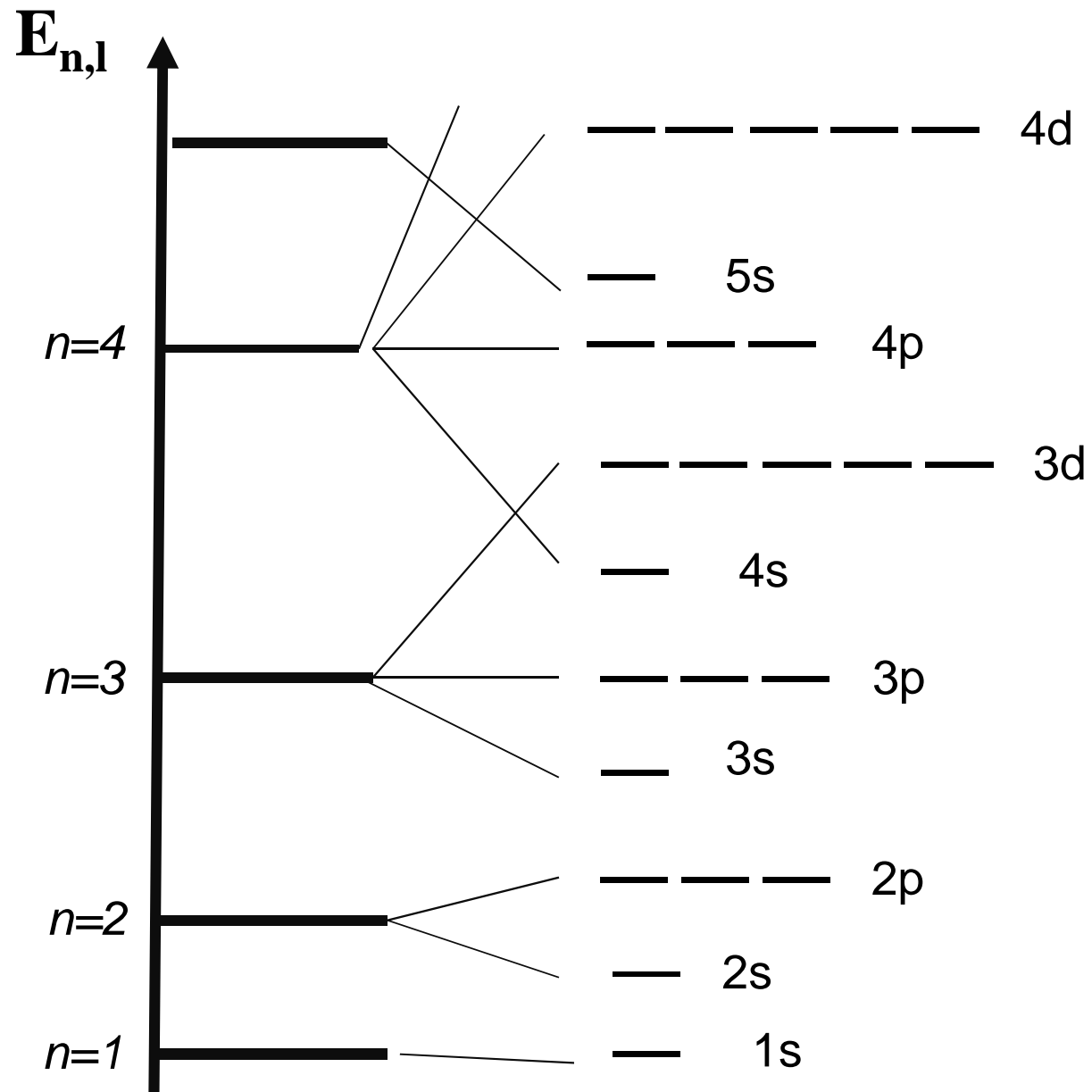
**Le remplissage des couches électroniques obéit à 3 règles :**

➤ ***Le principe de stabilité***

La stabilité maximale correspond à l'énergie minimale

Les électrons vont occuper en priorité les couches (et s/couches) de plus faible énergie

# Ordre des niveaux d'énergie pour un atome polyélectronique



# Règle de Klechkowski (règle mnémotechnique)

Couche n

1

1s

2

2s

2p

3

3s

3p

3d

4

4s

4p

4d

4f

5

5s

5p

5d

5f

5g

6

6s

6p

6d

6f

...

7

7s

7p

7d

...

Remarque :

1 orbitale s  $\square$  2 e<sup>-</sup> au maximum

3 orbitales p  $\square\square\square$  3 x 2 = 6 e<sup>-</sup> au max

5 orbitales d  $\square\square\square\square\square$  5 x 2 = 10 e<sup>-</sup> au max

7 orbitales f  $\square\square\square\square\square\square\square$  7 x 2 = 14 e<sup>-</sup> au max

1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> ....



## ➤ *Le principe d'exclusion de PAULI*

**Il ne peut y avoir que 2 électrons dans une case quantique.**

**S'ils sont dans la même case quantique, ils ont :**

**même  $n$**

**même  $l$**

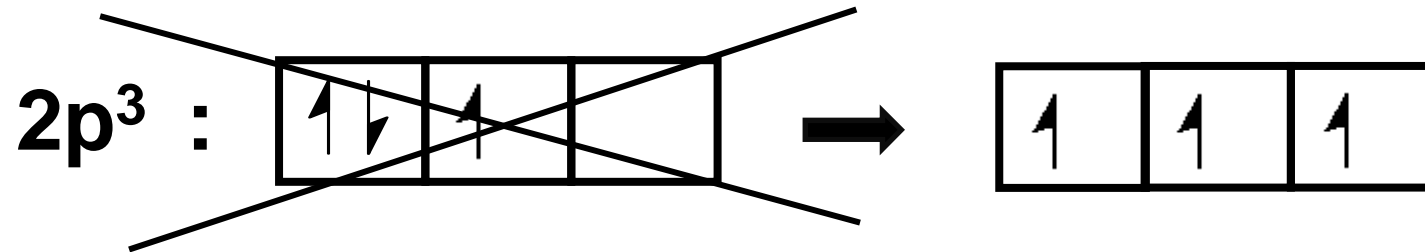
**même  $m$**



**Spin opposés = spin antiparallèles**  
**Electrons appariés**

➤ *La règle de HUND*

on a le maximum d'électrons de la même sous-couche (même  $n$  et  $l$ ) avec des spins parallèles.



Remarque :  Électron célibataire

## b) La configuration électronique des atomes

---

Elle est écrite en respectant les règles de remplissage des couches électroniques (règle de Klechkowski, de Hund et de Pauli).

**Carbone :  ${}_6\text{C}$   $1s^2$   $2s^2$   $2p^2$**



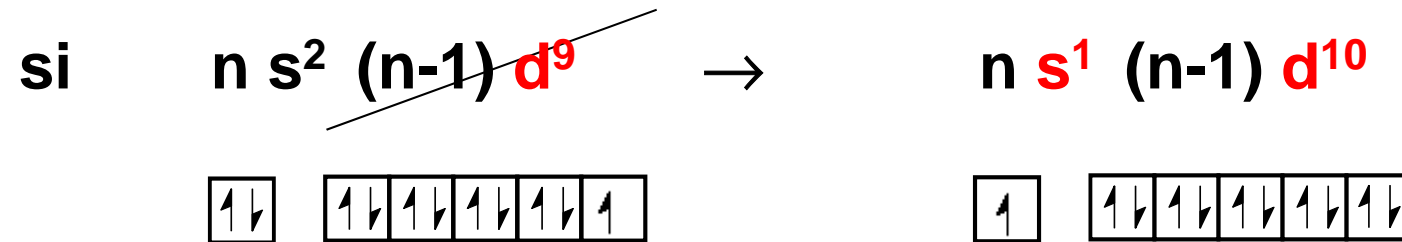
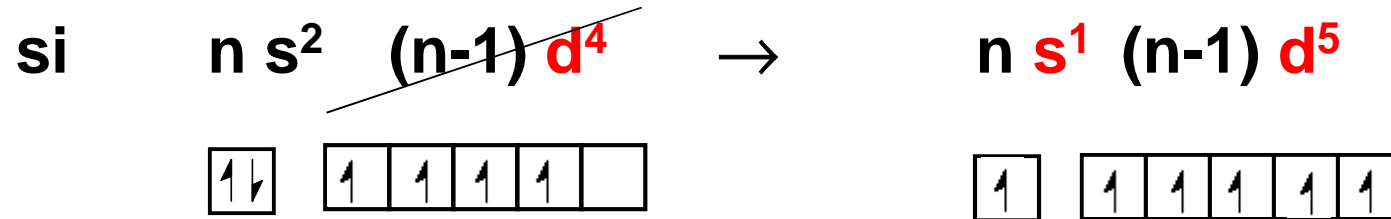
**Cobalt :  ${}_{27}\text{Co}$   $1s^2$   $2s^2$   $2p^6$   $3s^2$   $3p^6$   $4s^2$   $3d^7$**

**$1s^2$   $2s^2$   $2p^6$   $3s^2$   $3p^6$   $3d^7$   $4s^2$**



## ✓ Anomalies de remplissage des sous-couches 3d et 4d

---



## Exemples :



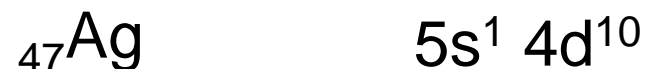
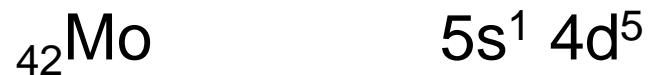
Configuration électronique à l'état fondamental :



Configuration électronique à l'état fondamental :



Le même phénomène se reproduira au remplissage de la sous couche 4d

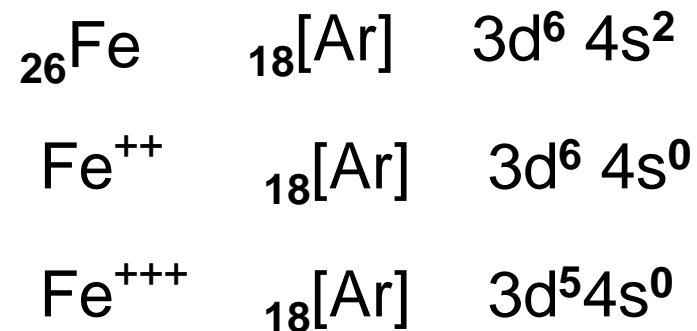




## d) Configuration électronique des cations

---

Au cours de l'ionisation ce sont toujours les électrons de la couche ayant le « n » le plus grand qui partent.



## **e) Bilan : écrire la configuration électronique d'un élément**

---

- 1) Ordre de remplissage selon Klechkowski**
- 2) Anomalies de remplissage**
- 3) Configuration électronique à l'état fondamental : il est nécessaire de remettre les diverses couches et sous-couches dans l'ordre des valeurs croissantes de  $n$**
- 4) Lors de la formation de cations, ce sont les électrons de la couche externe qui sont arrachés.**

**Remarque :** définition « couche de valence ou externe » (cf diapo 62)

## 4 – 4. La classification périodique

---

Elle a été construite à partir d'observations expérimentales (avant la connaissance de la structure des atomes) sur la base d'analogies constatées entre les propriétés chimiques des corps.

C'est MENDELEIEV (1834-1907) qui basa la première classification sur les masses atomiques croissantes, de façon à ce que les éléments ayant les mêmes propriétés chimiques se trouvent dans une même colonne.

## **La classification moderne :**

- ✓ est basée sur le numéro atomique  $Z$  croissant**
- ✓ en mettant dans une même colonne les éléments présentant, sous forme du corps simple correspondant, des propriétés chimiques identiques.**

# Classification périodique des éléments

Période	Groupe																	
	1	2											13	14	15	16	17	18
1	1 <b>H</b> 1s <sup>1</sup> Hydrogène																	2 <b>He</b> 1s <sup>2</sup> Hélium
2	3 <b>Li</b> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> Lithium	4 <b>Be</b> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> Beryllium											5 <b>B</b> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> Bore	6 <b>C</b> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> Carbone	7 <b>N</b> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> Azote	8 <b>O</b> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> Oxygène	9 <b>F</b> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> Fluor	10 <b>Ne</b> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> Néon
3	11 <b>Na</b> (Ne)3s <sup>1</sup> Sodium	12 <b>Mg</b> (Ne)3s <sup>2</sup> Magnésium											13 <b>Al</b> (Ne)3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup> Aluminium	14 <b>Si</b> (Ne)3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> Silicium	15 <b>P</b> (Ne)3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> Phosphore	16 <b>S</b> (Ne)3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> Soufre	17 <b>Cl</b> (Ne)3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup> Chlore	18 <b>Ar</b> (Ne)3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> Argon
4	19 <b>K</b> (Ar)4s <sup>1</sup> Potassium	20 <b>Ca</b> (Ar)4s <sup>2</sup> Calcium	21 <b>Sc</b> (Ar)3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> Scandium	22 <b>Ti</b> (Ar)3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> Titane	23 <b>V</b> (Ar)3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> Vanadium	24 <b>Cr</b> (Ar)3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> Chrome	25 <b>Mn</b> (Ar)3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> Manganèse	26 <b>Fe</b> (Ar)3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> Fer	27 <b>Co</b> (Ar)3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> Cobalt	28 <b>Ni</b> (Ar)3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> Nickel	29 <b>Cu</b> (Ar)3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> Cuivre	30 <b>Zn</b> (Ar)3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> Zinc	31 <b>Ga</b> (Ar)3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup> Gallium	32 <b>Ge</b> (Ar)3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> Germanium	33 <b>As</b> (Ar)3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> Arsenic	34 <b>Se</b> (Ar)3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> Sélénium	35 <b>Br</b> (Ar)3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> Brome	36 <b>Kr</b> (Ar)3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> Krypton
5	37 <b>Rb</b> Rubidium	38 <b>Sr</b> Strontium	39 <b>Y</b> Yttrium	40 <b>Zr</b> Zirconium	41 <b>Nb</b> Niobium	42 <b>Mo</b> (Kr)4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> Molybdène	43 <b>Tc</b> Technétium	44 <b>Ru</b> Ruthénium	45 <b>Rh</b> Rhodium	46 <b>Pd</b> Palladium	47 <b>Ag</b> (Kr)4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> Argent	48 <b>Cd</b> Cadmium	49 <b>In</b> Indium	50 <b>Sn</b> Etain	51 <b>Sb</b> Antimoine	52 <b>Te</b> Tellure	53 <b>I</b> Iode	54 <b>Xe</b> Xénon
6	55 <b>Cs</b> Césium	56 <b>Ba</b> Baryum	57 <b>La</b> Lanthane	72 <b>Hf</b> Hafnium	73 <b>Ta</b> Tantale	74 <b>W</b> Tungstène	75 <b>Re</b> Rhénium	76 <b>Os</b> Osmium	77 <b>Ir</b> Iridium	78 <b>Pt</b> Platine	79 <b>Au</b> Or	80 <b>Hg</b> Mercure	81 <b>Tl</b> Thallium	82 <b>Pb</b> Plomb	83 <b>Bi</b> Bismuth	84 <b>Po</b> Polonium	85 <b>At</b> Astate	86 <b>Rn</b> Radon
7	87 <b>Fr</b> Francium	88 <b>Ra</b> Radium	89 <b>Ac</b> Actinium															
6	58 <b>Ce</b>	59 <b>Pr</b>	60 <b>Nd</b>	61 <b>Pm</b>	62 <b>Sm</b>	63 <b>Eu</b>	64 <b>Gd</b>	65 <b>Tb</b>	66 <b>Dy</b>	67 <b>Ho</b>	68 <b>Er</b>	69 <b>Tm</b>	70 <b>Yb</b>	71 <b>Lu</b>				
7	90 <b>Th</b>	91 <b>Pa</b>	92 <b>U</b>	93 <b>Np</b>	94 <b>Pu</b>	95 <b>Am</b>	96 <b>Cm</b>	97 <b>Bk</b>	98 <b>Cf</b>	99 <b>Es</b>	100 <b>Fm</b>	101 <b>Md</b>	102 <b>No</b>	103 <b>Lw</b>				

## a) Description de la classification périodique

---

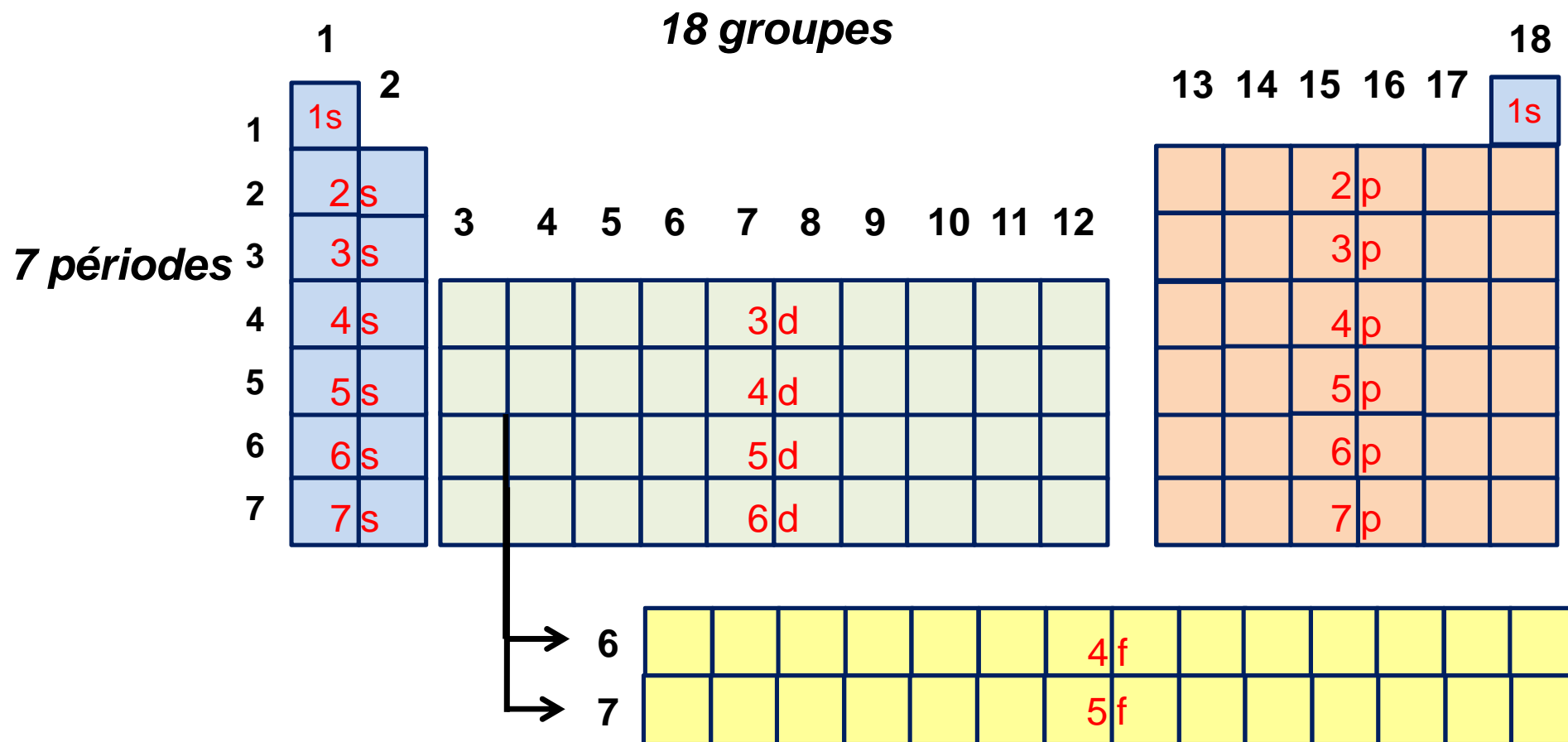
### La classification présente :

- **7 lignes ou périodes**

Le numéro de la période correspond au nombre quantique principal  $n$  de la couche la plus externe occupée par les électrons de l'élément.

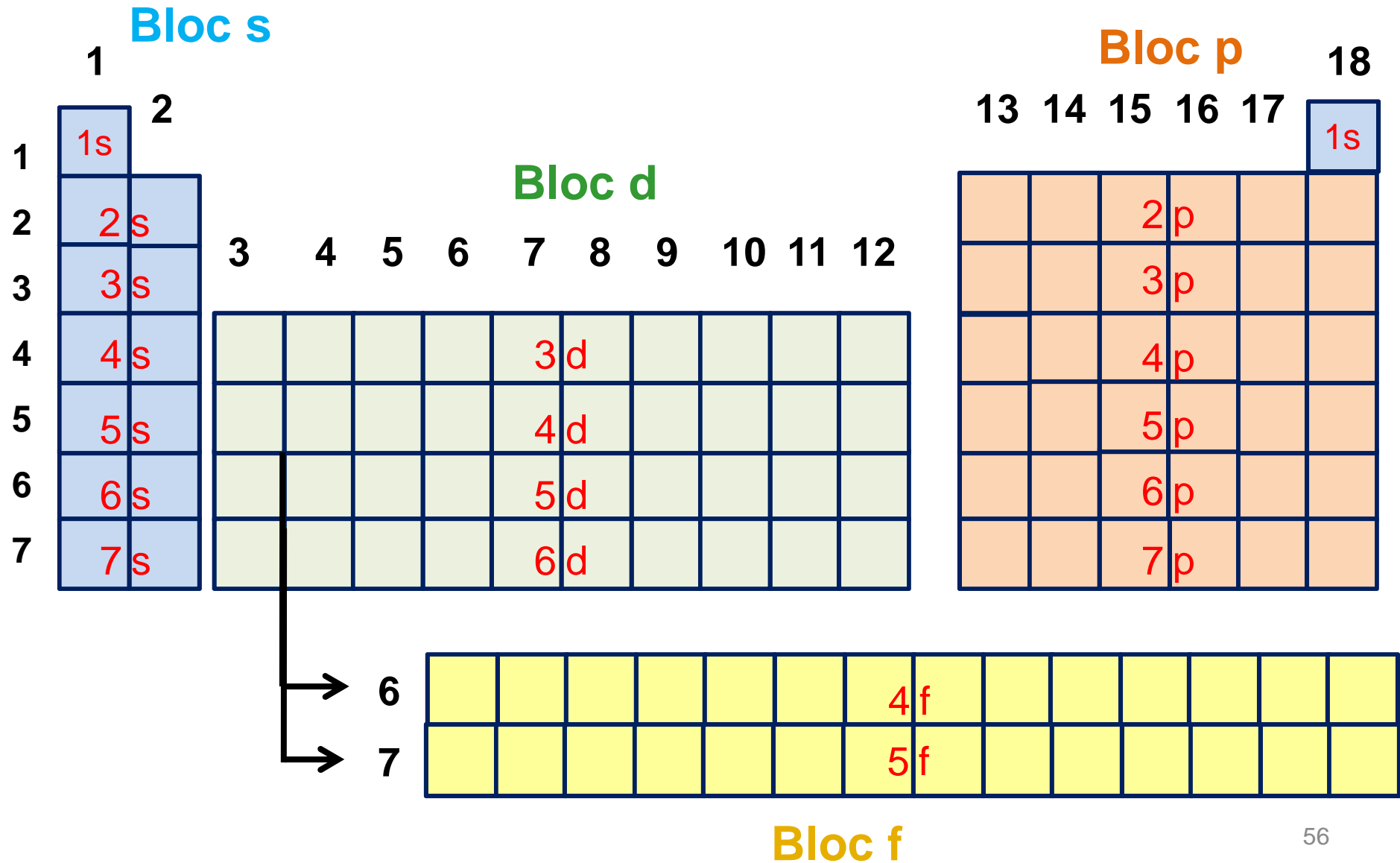
- **18 colonnes ou groupes**

Les éléments appartenant à un même groupe ont la même structure électronique externe.



Période	1		2		3		4			5			6				7			
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5 f	6d	7p	
Nbre d'éléments par période	2	8		8		18			18			32				...				

## La classification est découpée en BLOCS (s, p, d, f)





# Groupes dont le nom est à connaître

Alcalins  $ns^1$   
(sauf H)

gaz rares  
 $ns^2 np^6$

1	Alcalino-terreux $ns^2$																Halogènes $ns^2 np^5$		18
2																			
H	Li	Be											B	C	N	O	F	He	
Na	Mg	Éléments de transition $(n-1)d^x$										Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

gaz rares = stabilité chimique très importante

## ➤ **Éléments de transition**

**Éléments dont la sous-couche d est en cours de remplissage :**

**structure externe en :  $ns^2 (n-1) d^x$  ,  $x = 1 \text{ à } 10$**

## ➤ **Métaux – non métaux**

**La classification renferme des métaux et des non métaux.**

✓ ***A gauche et au centre : les métaux (sauf l'hydrogène).***

ils conduisent le courant électrique et ont tendance à donner des ions positifs.

✓ ***A droite : les non métaux***

ils sont isolants et ont tendance à donner des ions négatifs.

Limite entre les deux ? (A ne pas retenir)

Période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

# Phrases mnémotechniques

---

## Période 2 :

« **Lili Becta Bien Chez Notre Oncle Ferdinand Nestor** »

ou

« **L'Imagination Belliqueuse Baissa Car Notre Ordre Fut Net** »

## Période 3 :

« **Napoléon Manga Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Arrhes** »

ou

« **Napoléon Magnera A l'est Si Possible Sa Colonne d'Armée** »

## Détermination de la position d'un atome dans le tableau périodique connaissant son Z

---

**Période = plus grande valeur de n**

**Groupe =**

**Si la configuration électronique finit par**

**$n s^1 \Rightarrow$  groupe 1**

**$n s^2 \Rightarrow$  groupe 2**

**$(n-1)d^x ns^2 \Rightarrow$  groupe  $(x + 2)$  = groupes 3 à 12**

**$n s^2 n p^x \Rightarrow$  groupe  $(x + 2 + 10)$  = groupes 13 à 18**

## Remarques : Couche de valence ou externe

---

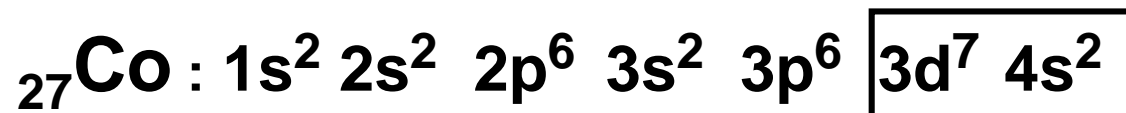
- Pour les éléments des blocs « s » et « p », dans l'état fondamental :

**Couche de valence ou externe** : couche de n le plus élevé



couche de valence : électrons s et p

- Pour les éléments du bloc « d » dans l'état fondamental :  
c.a.d pour les éléments de transition :



électrons s + électrons d  
« **électrons de valence** »

## b) Le rayon atomique

---

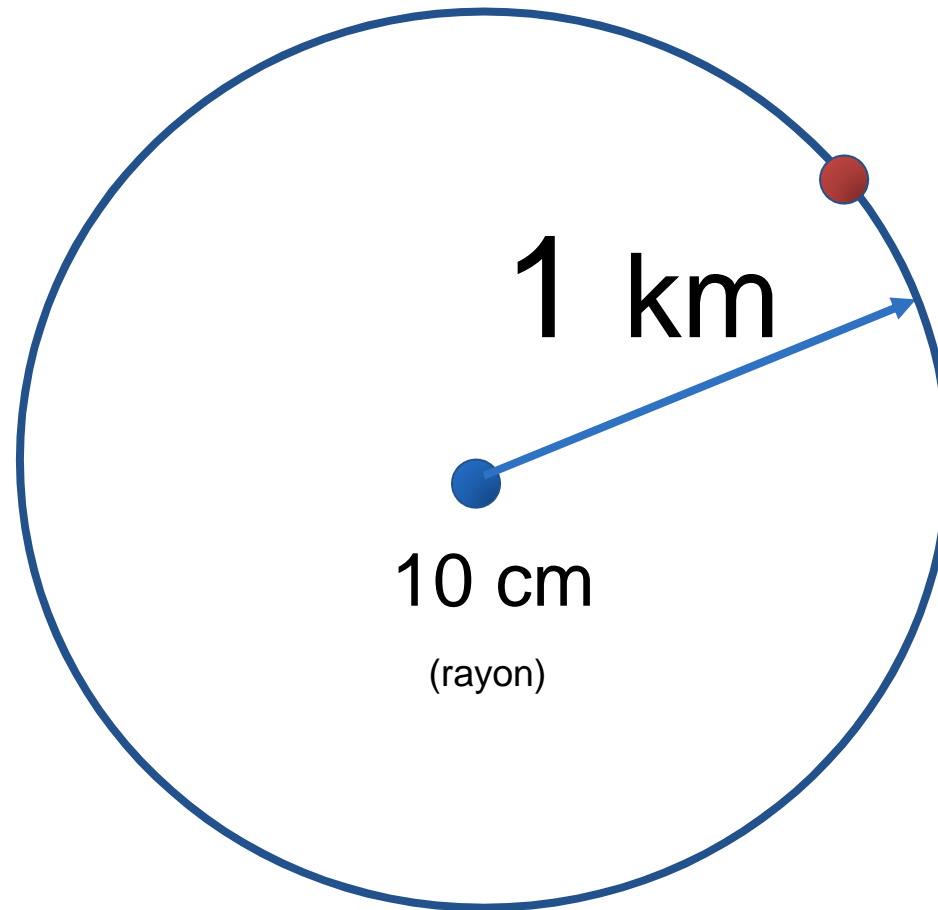
### ➤ *Les différents rayons atomiques*

Le rayon atomique « vrai », celui qui correspondrait au « volume » de l'atome ne peut être déterminé car on ne sait pas où sont exactement les électrons.

Rutherford en 1911 décrit l'atome comme «étant constitué de vide» et l'expérience qui porte son nom lui permet de calculer que le rapport des diamètres (ou des rayons) était de l'ordre de:

$$\frac{\text{Atome } 10^{-10} \text{ m}}{\text{Noyau } 10^{-14} \text{ m}} = 10\,000$$

Cette notion est toujours exacte.





On peut déterminer :

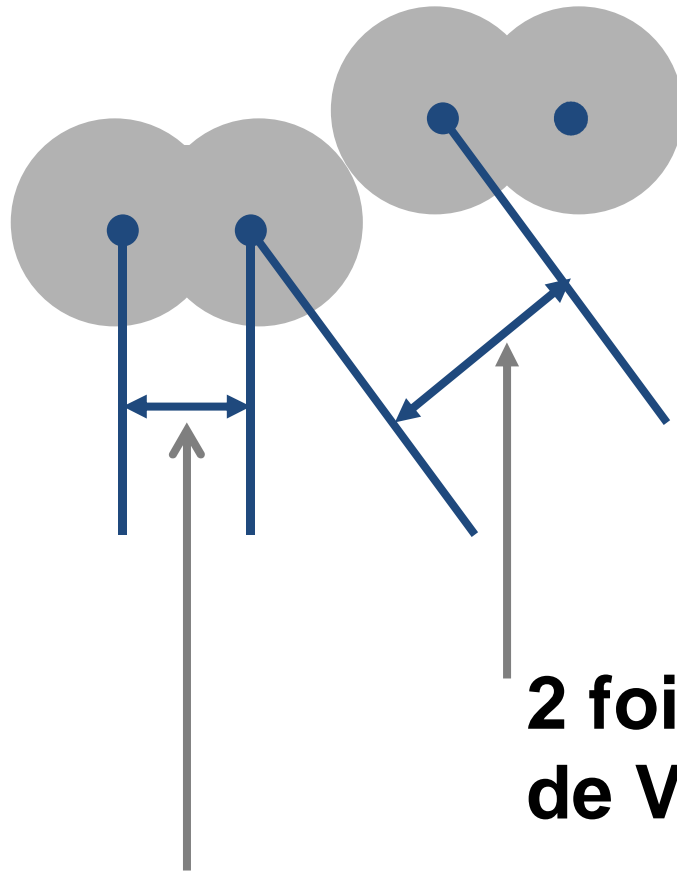
✧ *Le rayon atomique de Van der Waals d'un élément :*

« la moitié de la distance minimale à laquelle peuvent s'approcher 2 atomes de cet élément quand ils ne se lient pas ».

✧ *Le rayon atomique covalent d'un élément :*

« la moitié de la distance séparant les noyaux de deux atomes d'un même élément liés par une liaison de covalence simple ».

## Exemple: 2 molécules de $\text{Cl}_2$

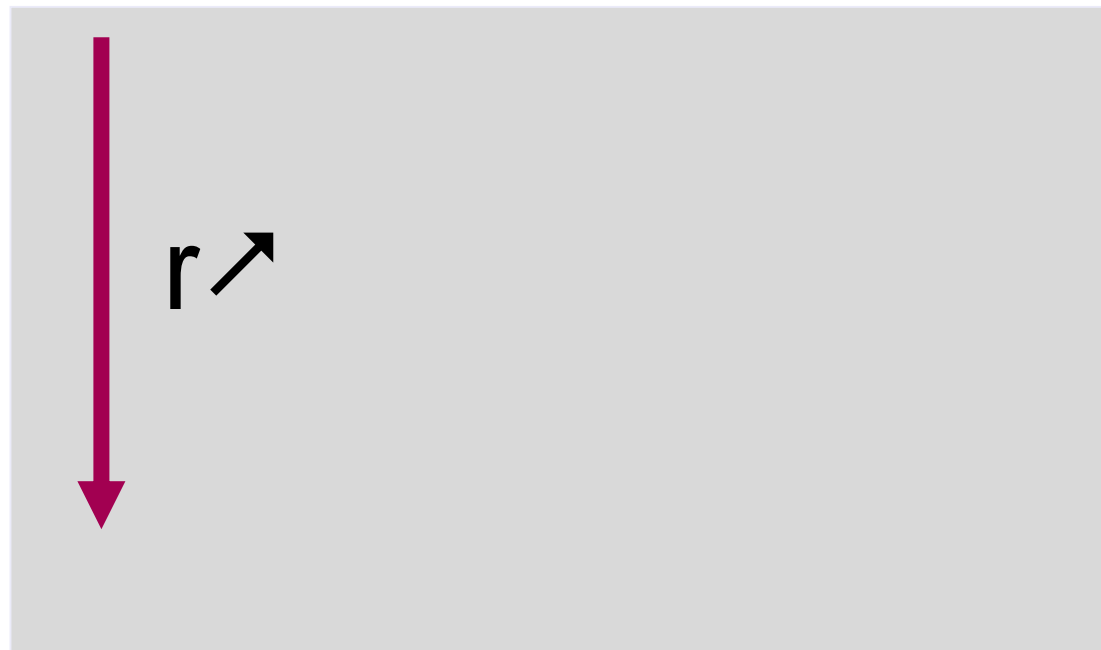
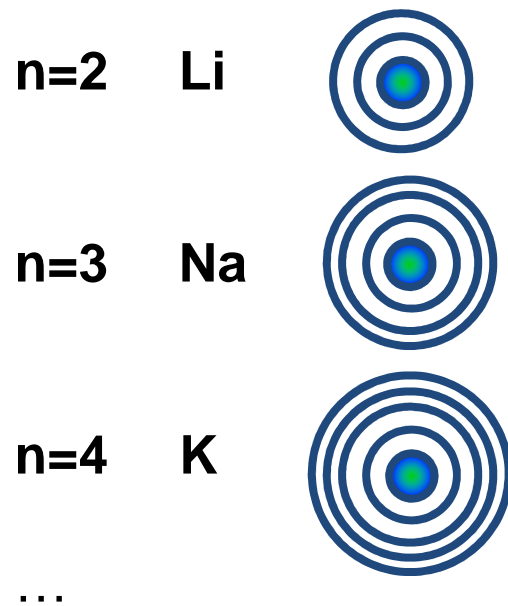


**2 fois le rayon atomique  
de Van der Waals du Cl**

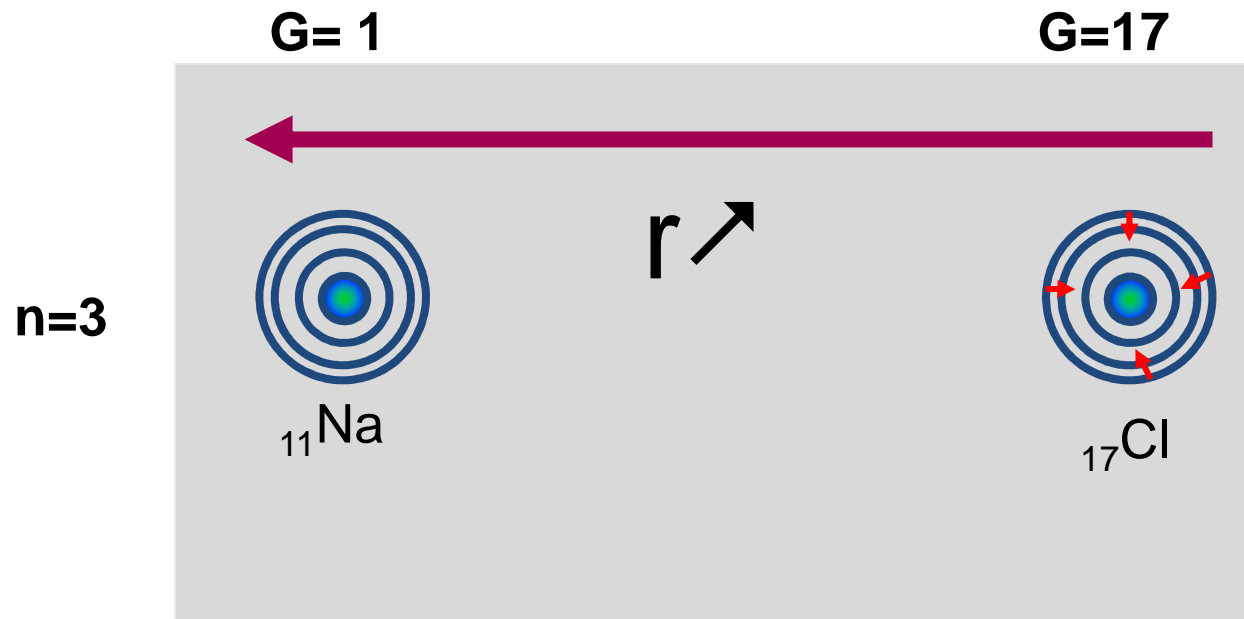
**2 fois le rayon atomique covalent du Cl**

➤ *Variation des rayons atomiques dans la classification périodique*

*Dans un groupe :*

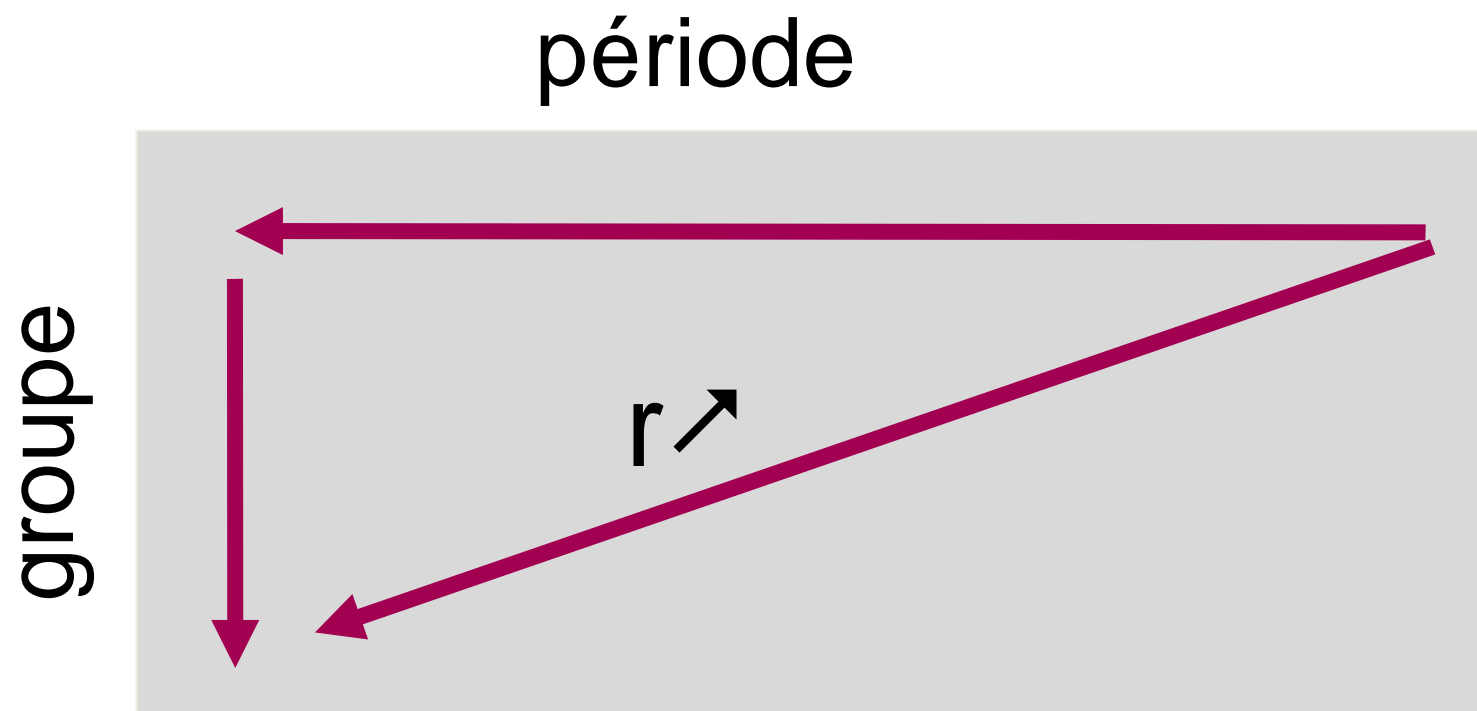


*Dans une période :*



de Na ( $Z=11$ ) à Cl ( $Z=17$ )  $\Rightarrow$  charge nucléaire  $\nearrow \Rightarrow$  attraction  
du noyau  $\nearrow \Rightarrow$  rayon  $\searrow$

*Dans la classification périodique :*



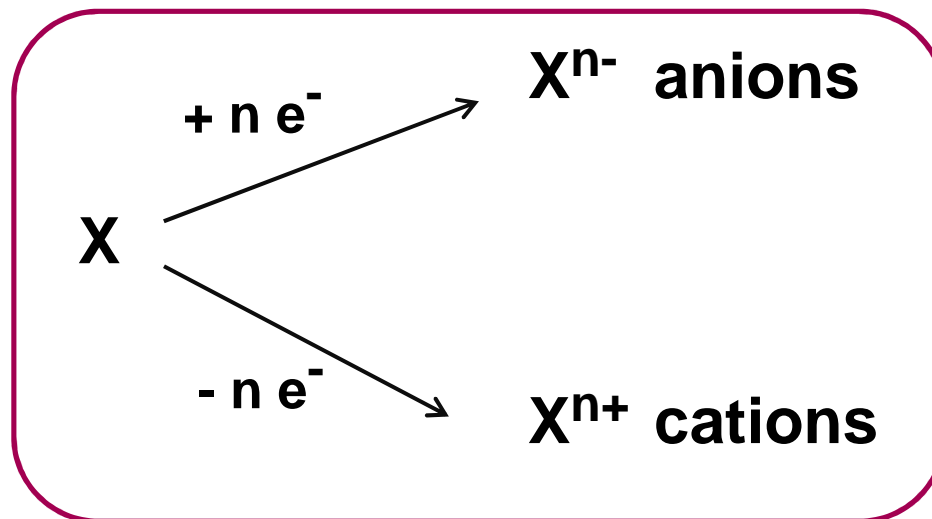
## c) Les ions

---

Un atome est neutre; il possède autant d'électrons que de protons.

Cependant un atome peut perdre ou gagner 1 ou plusieurs électrons.

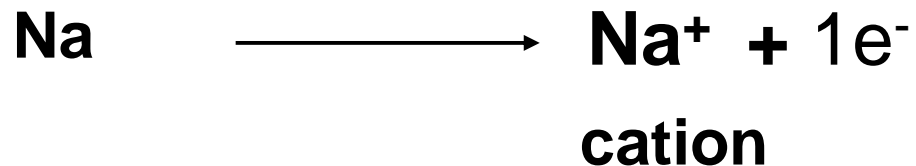
Il cesse d'être un atome pour devenir un ION chargé électriquement.



## d) L'énergie d'ionisation

---

Le terme « d'ionisation » est réservé à la perte d'un ou plusieurs électrons par un atome pour devenir un ion positif appelé cation.

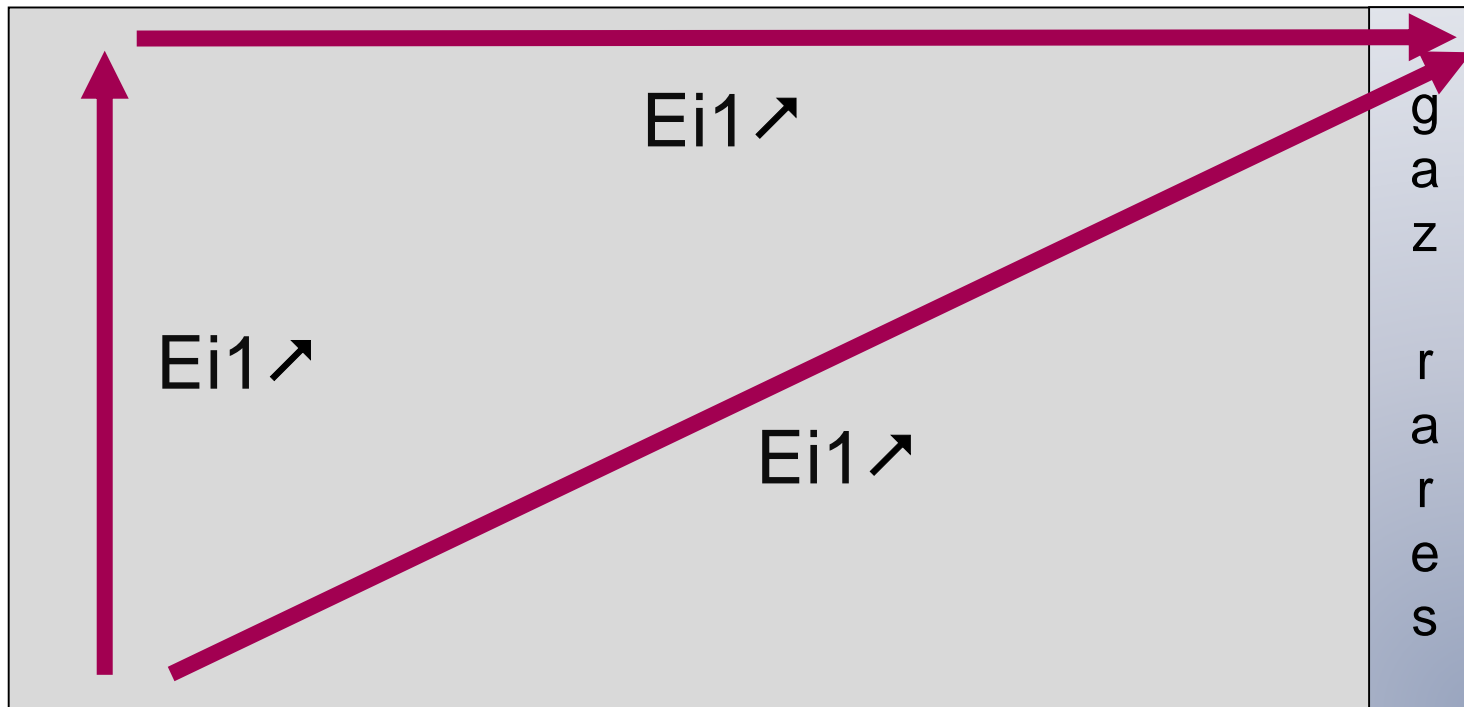


Chaque électron d'un atome est retenu par des forces électrostatiques dues aux charges positives des protons. Il faut donc fournir de l'énergie pour « arracher » un électron.

## Energie de première ionisation $E_{i1}$ :

**Energie nécessaire pour arracher un électron.**

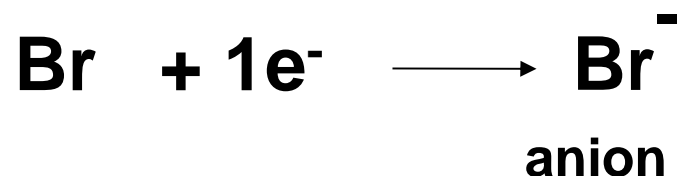
**Plus l'électron est loin du noyau, moins il sera retenu et plus il sera facile de l'arracher. Dans la classification, l'énergie de 1ère ionisation varie donc en sens inverse du rayon atomique.**





## e) Affinité électronique

Un atome neutre peut capter un ou plusieurs électrons, il devient un ion négatif appelé anion.



L'énergie mise en jeu est appelée affinité électronique (AE).

Comparaison des AE d'un alcalino-terreux et d'un halogène appartenant à la même période :

Calcium	$_{20}\text{Ca}$	(n=4, G=2)	AE = -186 KJ.mol <sup>-1</sup>
Brome	$_{35}\text{Br}$	(n=4, G=17)	AE= +326 KJ.mol <sup>-1</sup>

## f) Tendance des atomes à former des ions :

groupes chimiques	1	2	13	14	15	16	17	
période 2	Li	Be	B	C	N	O	F	He Ne

← perdent des électrons pour acquérir la configuration du gaz rare qui précède :  
**Tendance à former des cations** ↗  
 $\text{Li}^+, \text{Be}^{++}, \text{B}^{+++}$

→ gagnent des électrons pour acquérir la configuration du gaz rare qui suit :  
**Tendance à former des anions** ↗  
 $\text{N}^{3-}, \text{O}^{2-}, \text{F}^-$

## **- L'ion le plus stable de chaque élément**

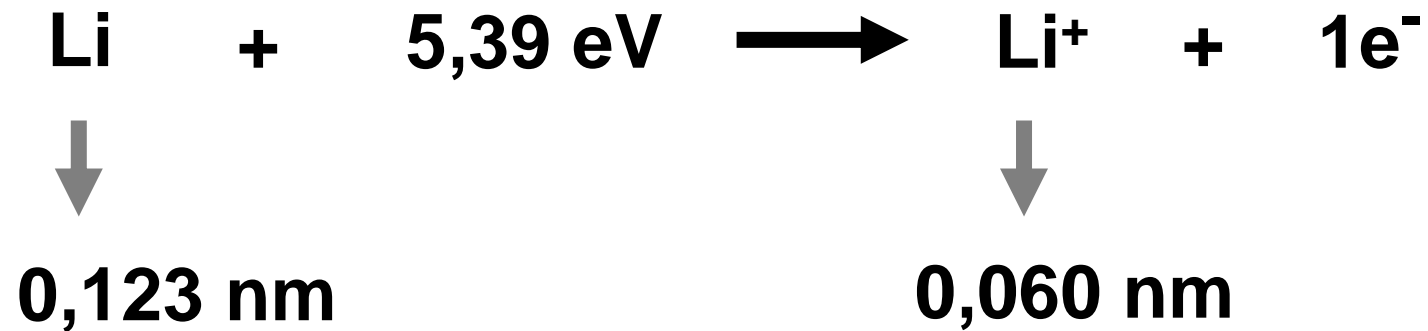
✱ **Les gaz rares ont une stabilité chimique plus grande** que les autres atomes et une configuration électronique périphérique de 8 électrons (sauf He qui n'en a que 2).

✱ **L'ion le plus stable** acquiert la configuration électronique périphérique du gaz rare le plus proche dans la classification.

## g) Le rayon ionique

---

Le rayon ionique du cation est toujours inférieur au rayon atomique covalent de l'atome correspondant



Dans Li : 3 protons attirent 3 électrons

Dans Li<sup>+</sup>: 3 protons attirent 2 électrons

## Inversement

Un anion (atome ayant gagné un ou plusieurs électrons) aura un rayon anionique plus grand que l'atome correspondant

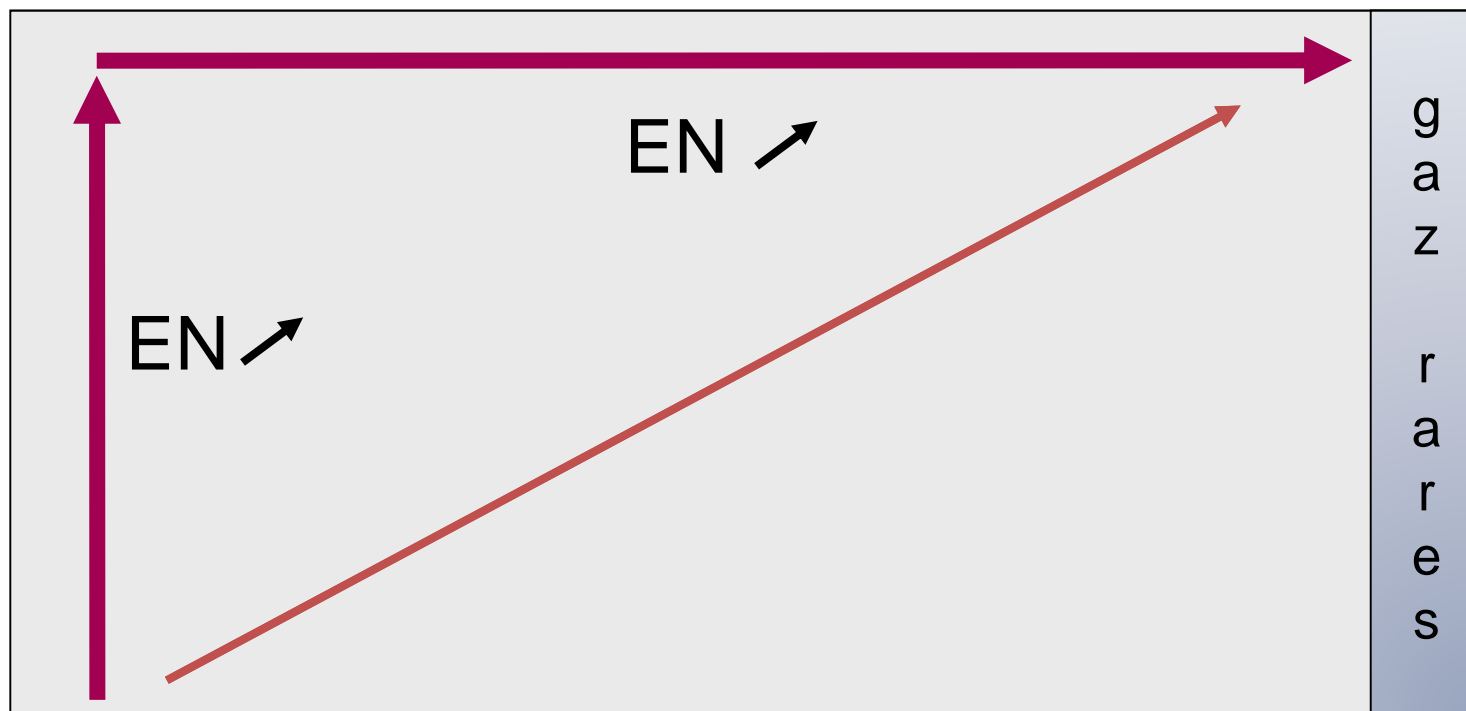
## h) L' électronégativité

### - Définition :

**L'électronégativité (EN) est la tendance d'un élément à attirer à lui les électrons de la liaison.**

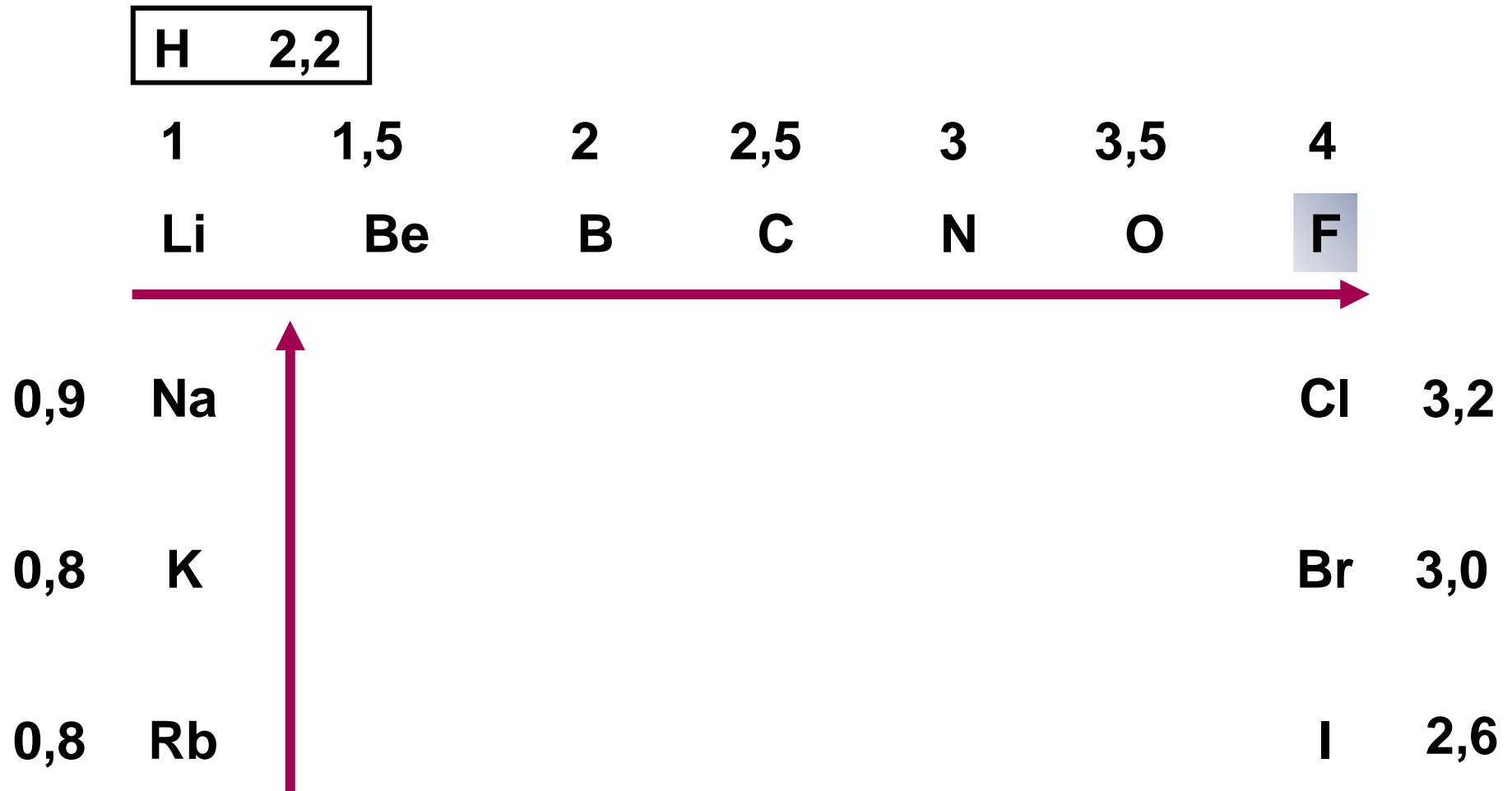
Dans une période, l'EN varie comme la tendance à former des anions

Dans un groupe, l'EN augmente lorsque le rayon diminue (l'attraction du noyau étant plus forte)



## - Echelle d'électronégativité de Pauling.

Le Fluor possède la plus grande électronégativité (4)



# **Chapitre II**

## **LA LIAISON CHIMIQUE**

---



# 1. Existence de la liaison chimique

---

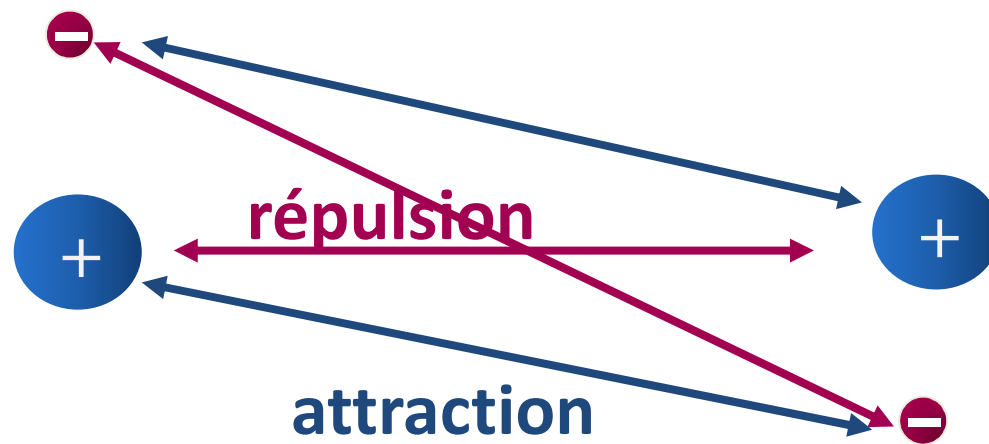
✱ Dans la nature, à part les gaz rares, les atomes sont regroupés pour former

- soit des molécules
- soit des cristaux

✱ Dans ces regroupements les atomes sont liés par une force qu'on appelle la liaison chimique.

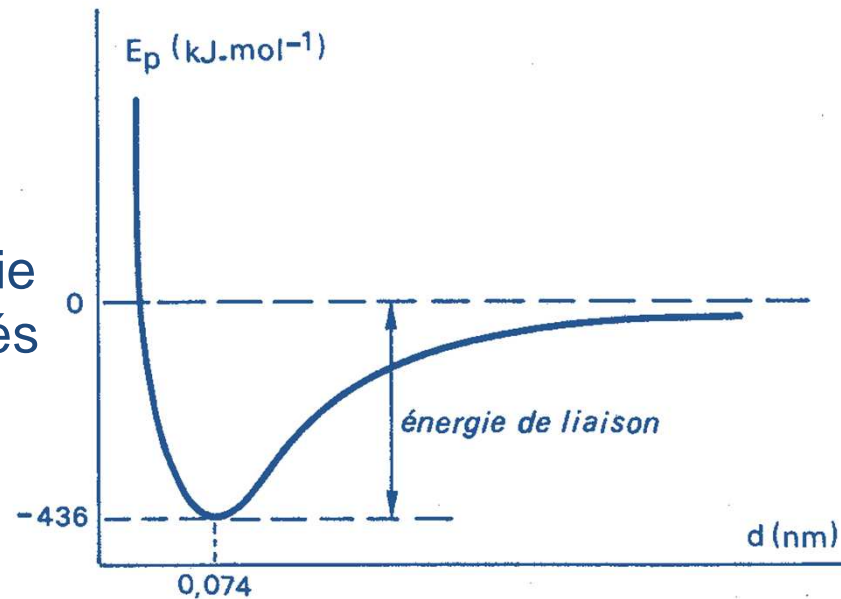
✱ Cette liaison est la résultante entre les forces de répulsion et les forces d'attraction.

## Exemple : 2 atomes d'hydrogène



## La résultante ?

Somme des énergie  
des atomes séparés



\* l'énergie du système est minimale

\* la distance entre les atomes (0,074 nm) correspond à la longueur de la liaison H-H dans la molécule  $\text{H}_2$

\* la force qu'il faut développer pour rompre la liaison (séparer les atomes) s'appelle l'énergie de liaison.

# 1 – 1. La liaison covalente selon LEWIS

---

## a) Définition et exemples

D'une manière plus générale, la liaison covalente c'est :

- ✓ La mise en commun de 2 électrons (appelé doublet ou paire électronique)

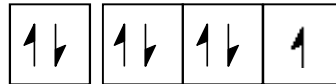


- ✓ appartenant à la couche externe des atomes
- ✓ et permettant à chacun d'atteindre la structure électronique stable du gaz rare le plus proche, (en général 8 électrons sur la couche externe) d'où la règle de l'octet.

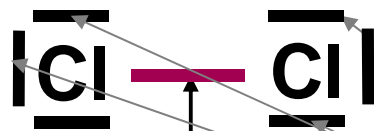
## Deux possibilités de mise en commun :

### ➤ *Covalence simple ou « covalence »*

Chaque atome apporte un électron célibataire



Couche de valence



doublet liant

Simple liaison

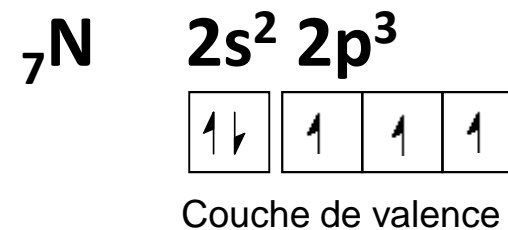
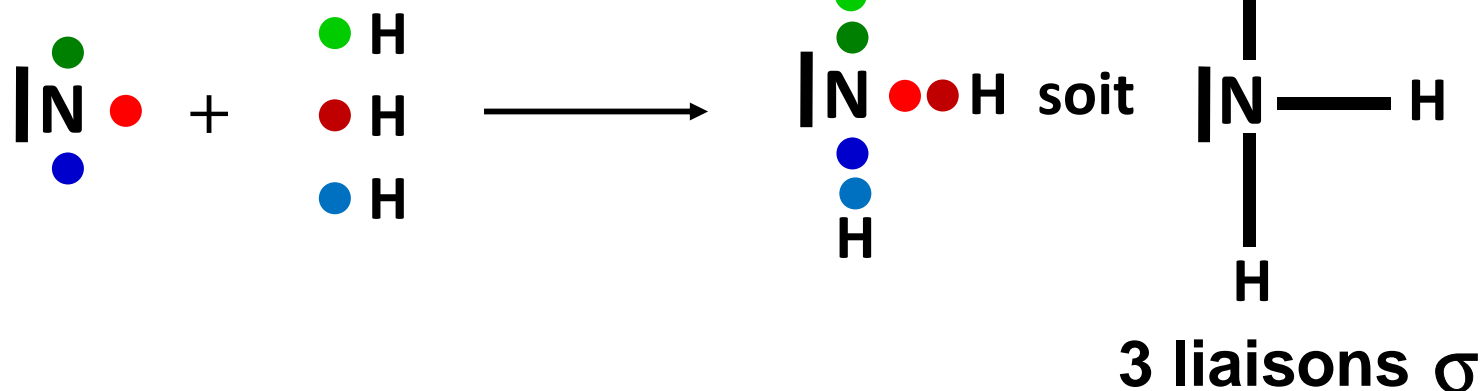


Liaison  $\sigma$

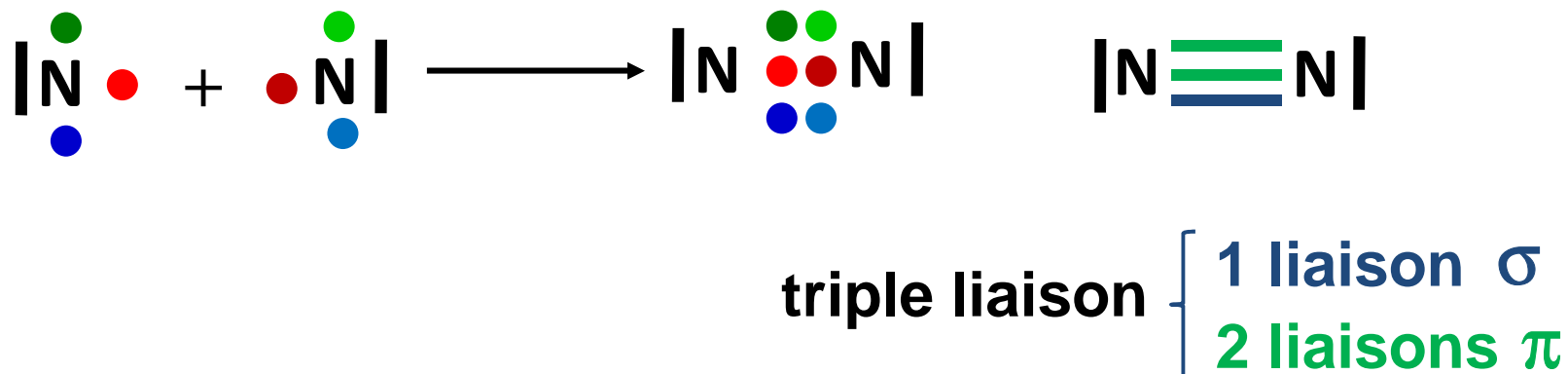
doublets non liants ou doublets libres

Exemples :

\*  $\text{NH}_3$  Ammoniac



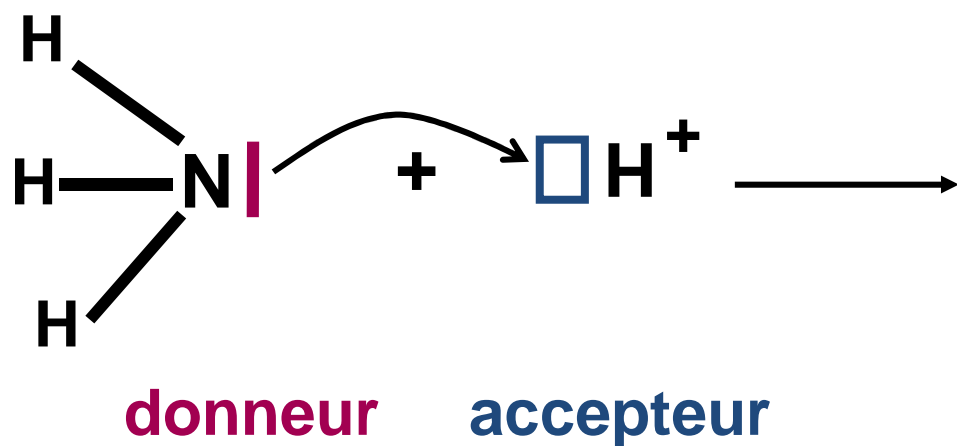
\*  $\text{N}_2$  Diazote



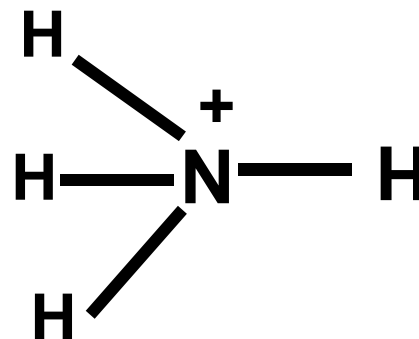
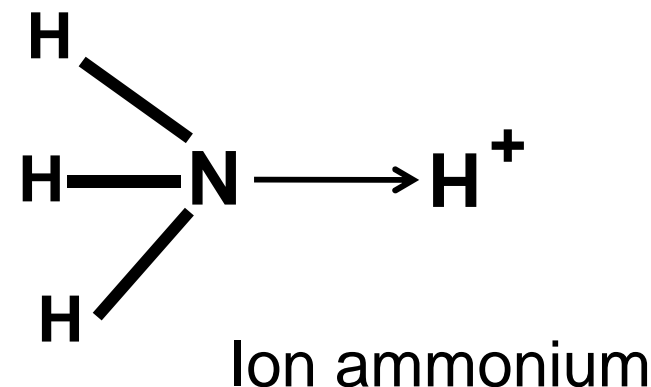
## ➤ Liaison dative ou donneur-accepteur ou de coordination

Un des atomes fournit le doublet électronique : donneur

L'autre atome possède une case quantique vide : accepteur

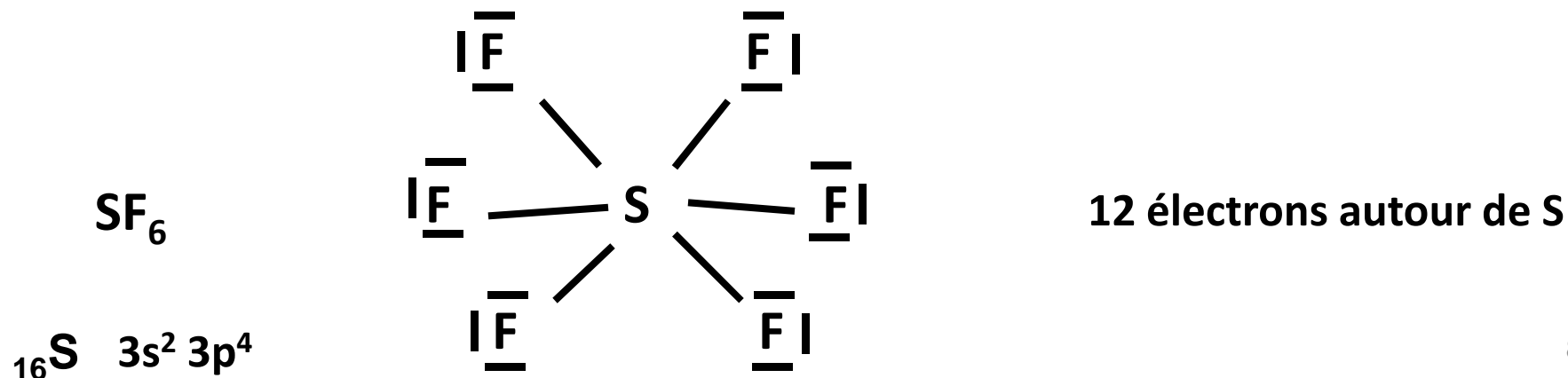
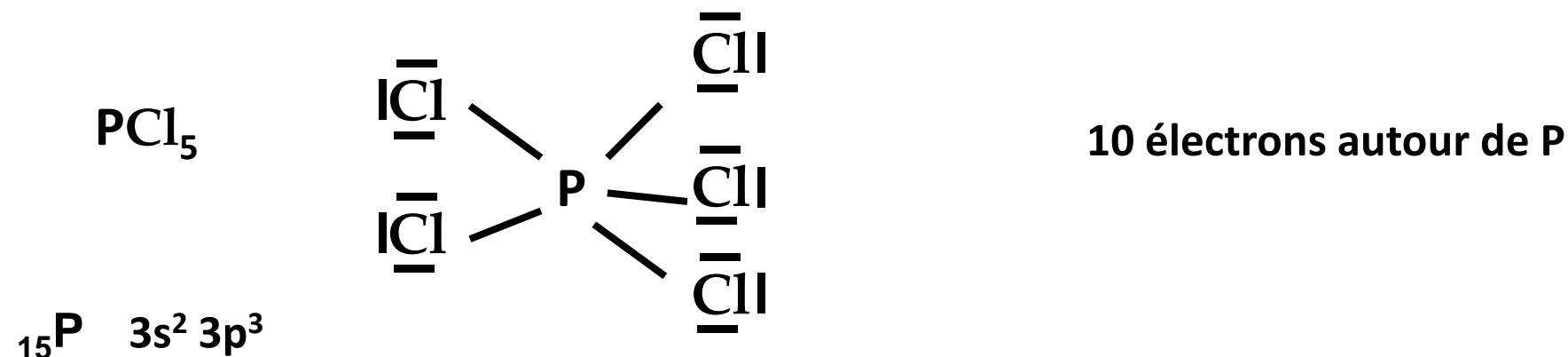
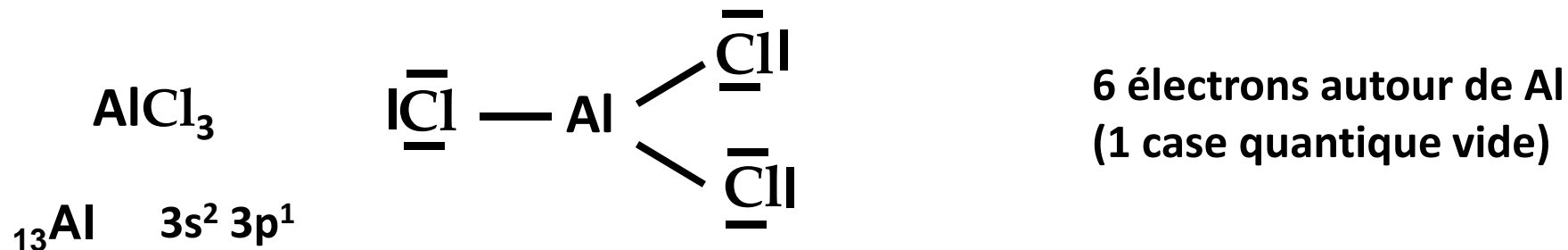


Les 4 liaisons N-H sont  
parfaitement identiques



## b) Imperfections de ce modèle

Certaines molécules ne respectent pas la règle de l'octet

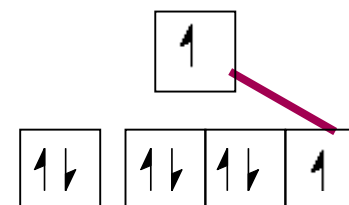
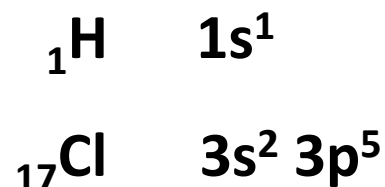




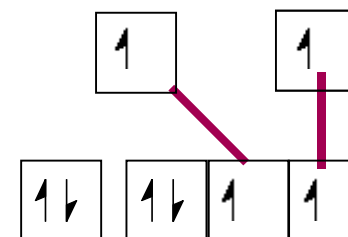
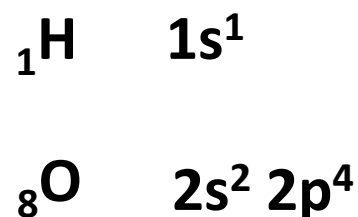
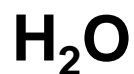
## c) La valence et les formules de Lewis

Définition de la valence = nombre de liaisons autour d'un atome.

➤ Souvent cette valence correspond au nombre d'électrons célibataires (à l'état fondamental).



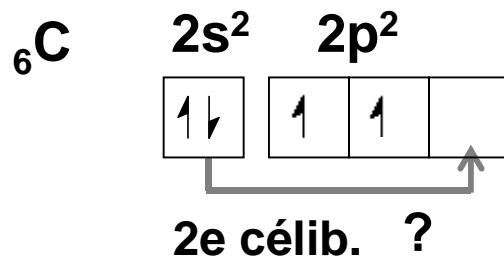
H : valence 1  
 Cl : valence 1



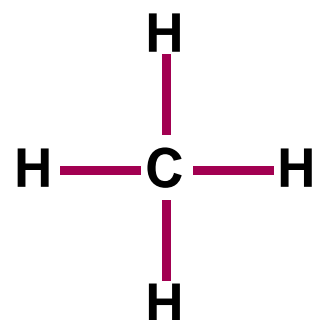
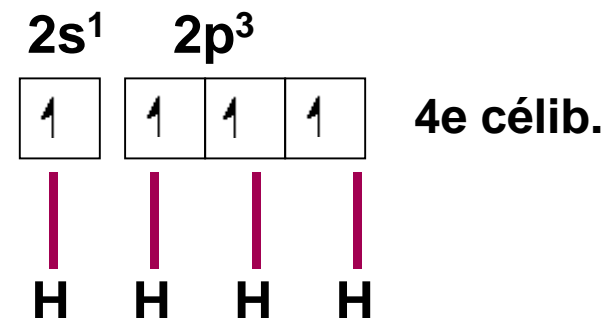
O : valence 2

- Mais souvent l'atome est lié avec un « état de valence » différent du nombre d'électrons célibataires.

**CH<sub>4</sub>**  
méthane

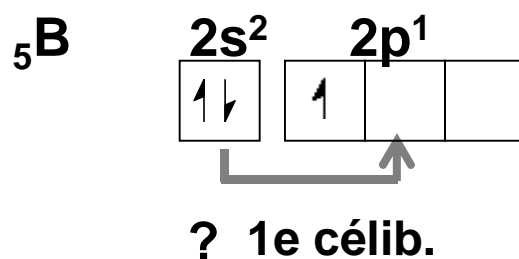


« Excitation »

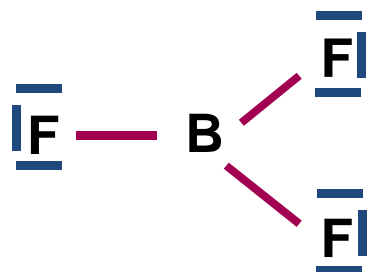
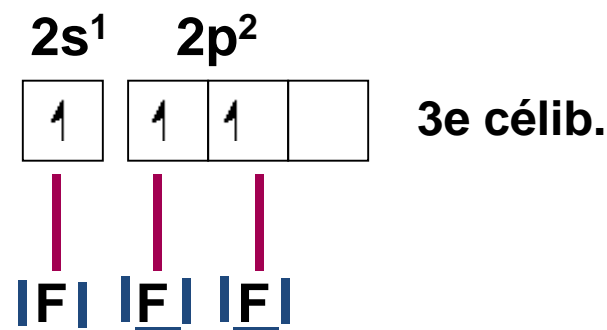


C : état de valence 4

**BF<sub>3</sub>**

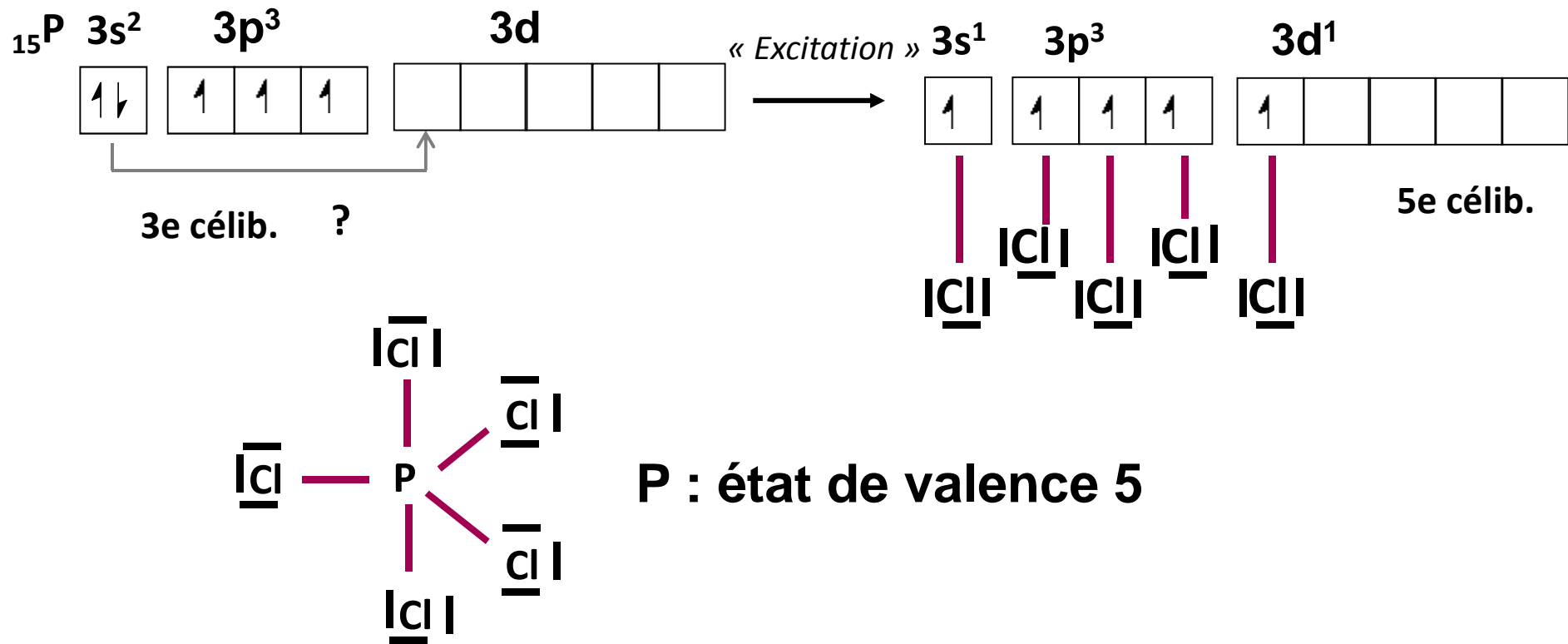


« Excitation »

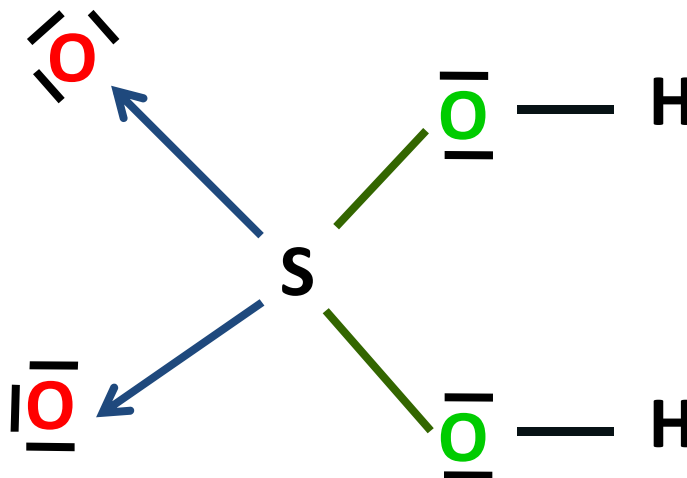
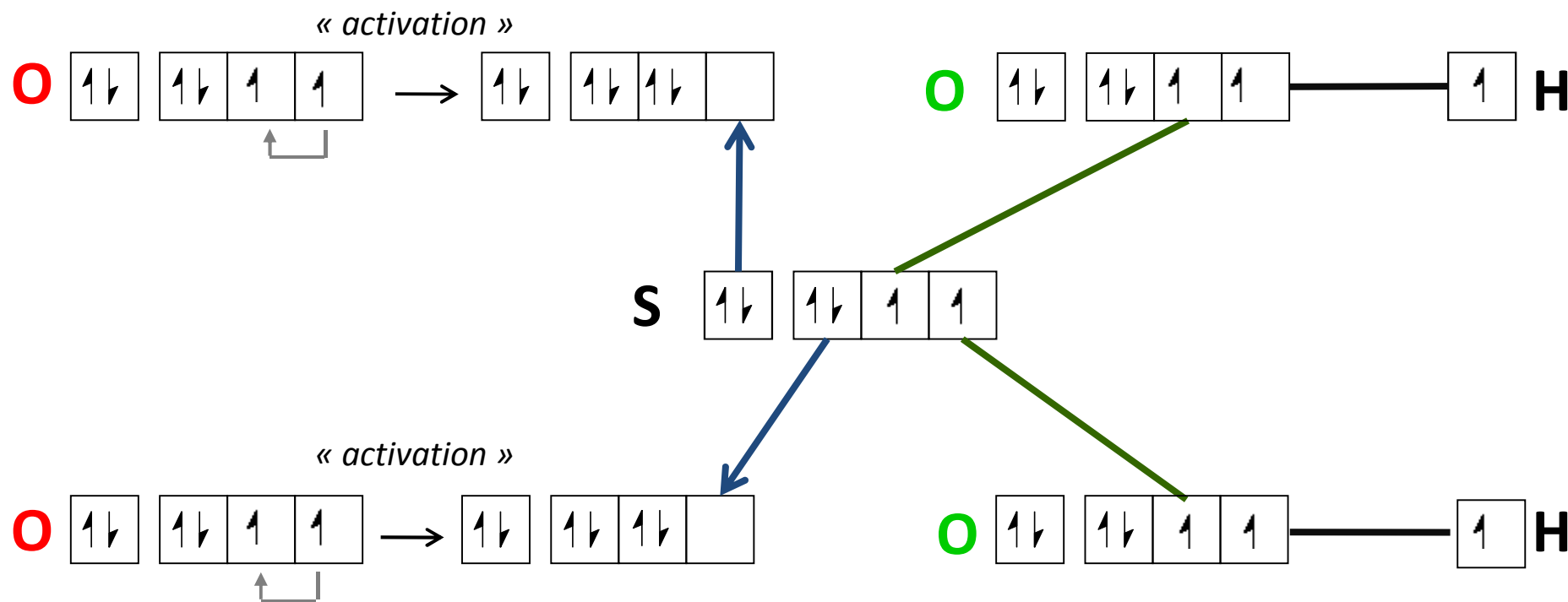


B : état de valence 3

# PCl<sub>5</sub> : Pentachlorure de phosphore

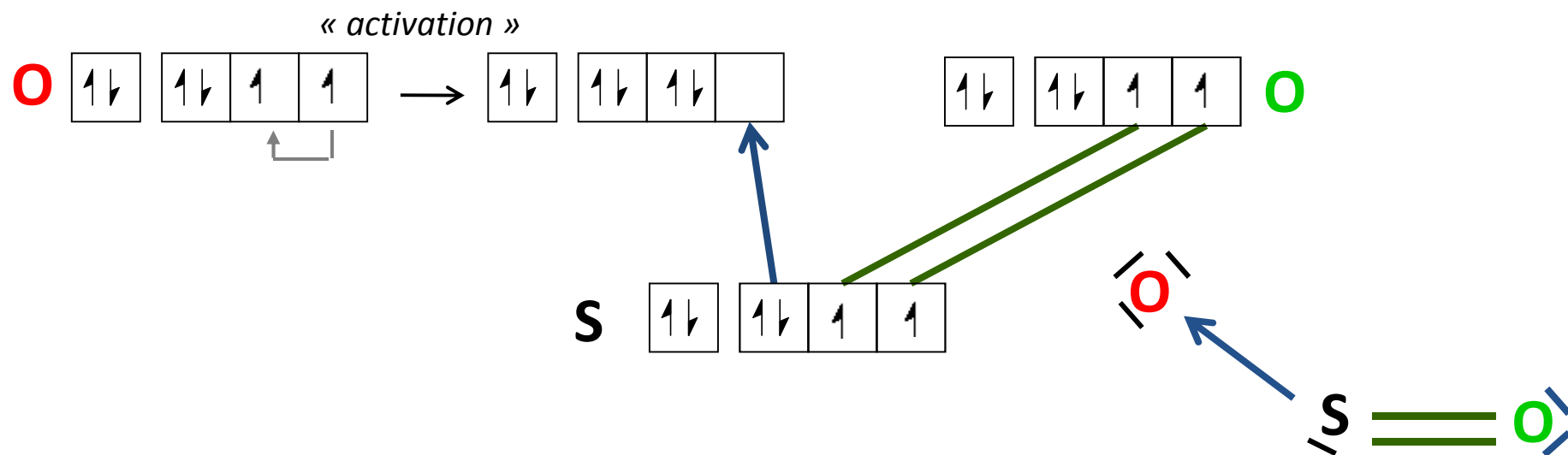


Remarque : On ne peut exciter un atome que sur une sous couche existante (→ NCl<sub>5</sub> n'existe pas)

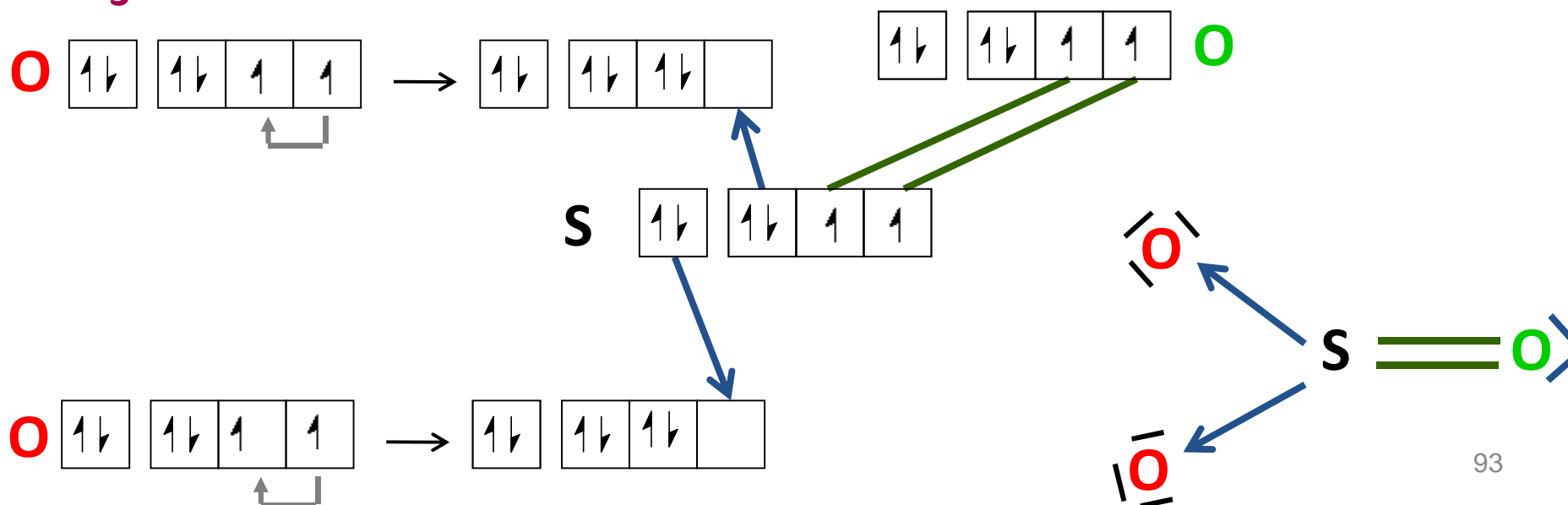


**SO<sub>2</sub>** *double liaison*

S	3s <sup>2</sup>	3p <sup>4</sup>
O	2s <sup>2</sup>	2p <sup>4</sup>



**SO<sub>3</sub>**



## 1 – 2. Polarisation des liaisons

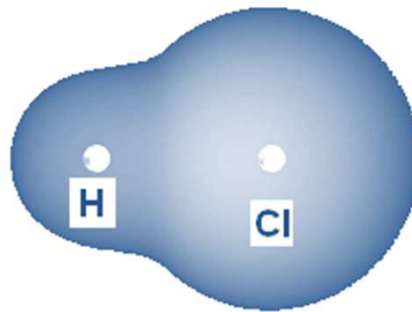
✱ La liaison unit 2 atomes de même électronégativité



⇒ la liaison n'est pas polarisée.

✱ La liaison unit 2 atomes d'électronégativité différente

EN (Cl) > EN (H)  
(3,5)      (2,2)



$\delta$  : charge partielle

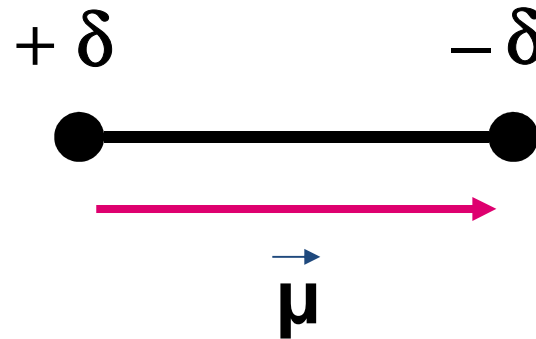
$$0 < \delta < 1$$

Cl attire les électrons de la liaison

⇒ la liaison est polarisée

# Moment dipolaire

Si  $\delta$  est différent de zéro, la molécule présente un moment dipolaire non nul représenté par le vecteur «  $\vec{\mu}$  ».



$$\mu = \delta \times l$$

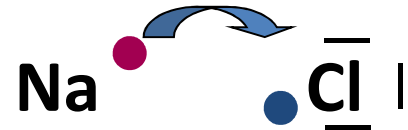
avec :

$\delta$  : charge partielle

$l$  : longueur de la liaison

## 1 – 3. La liaison ionique

Si la différence d'électronégativité est très grande entre les 2 atomes, l'atome le plus électronégatif capte l'électron du moins électronégatif



Le chlore gagne un électron et devient chargé - 1

Le sodium perd un électron et devient chargé + 1



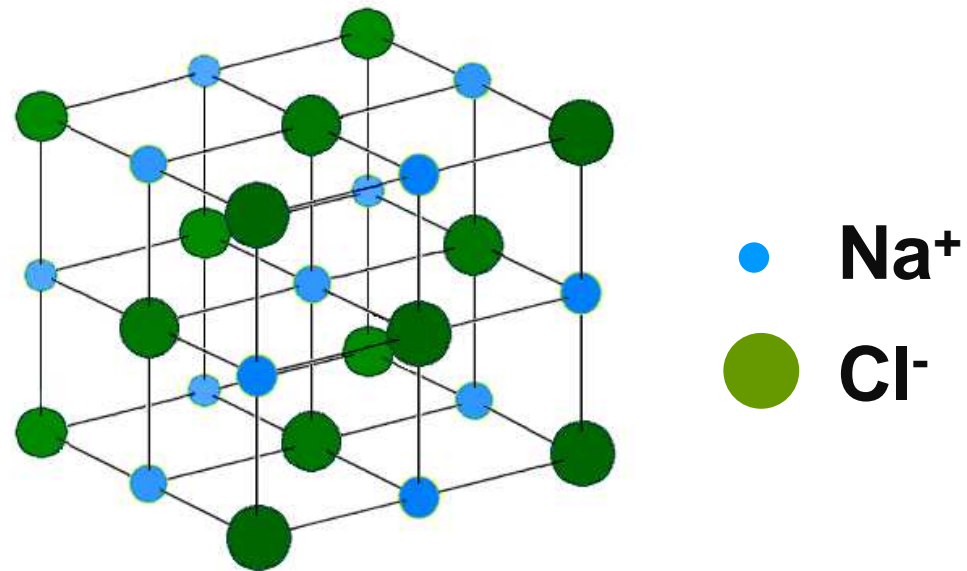
Les 2 ions sont unis par des forces électrostatiques et on appelle cette liaison : la liaison ionique.

Cette liaison intervient dans la constitution des cristaux ioniques.



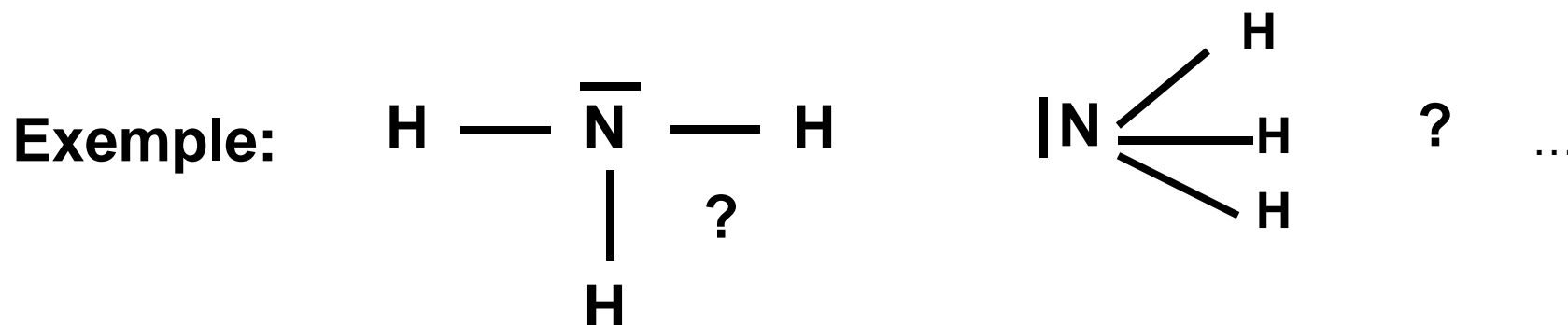
## Exemple : cristal de chlorure de sodium (sel)

L'étude du cristal de NaCl permet de voir qu'il y a 6 cations  $\text{Na}^+$  autour d'un anion  $\text{Cl}^-$  (et réciproquement)



## 1 – 4. La limite du modèle de Lewis

Ce modèle donne avec une bonne précision les enchaînements des atomes les uns avec les autres mais il ne donne aucune indication sur la géométrie de la molécule.



Comment sont disposés les atomes dans l'espace ?



**Théorie VSEPR**

## 2. Théorie de Gillespie - Méthode V.S.E.P.R.

---

Valence Shell Electron Pair Repulsion

Répulsion des paires électroniques des couches de valence (1957)



permet de prévoir la géométrie des molécules

### 2 – 1. Principe

Dans une molécule, l'atome central est entouré par des doublets d'électrons : doublets liants et doublets libres (non liants).



On peut prévoir, à partir d'un schéma de Lewis, la géométrie de la molécule. en utilisant les règles de Gillespie

# Règles de Gillespie

---

**1 - Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.**

**2 - Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont le plus éloignés possible les uns des autres).**

**⇒ Obtention d'une figure de répulsion**

Selon le nombre de paires électroniques  $\Rightarrow$  différentes figures de répulsion

A : atome central ●

## 2 paires électroniques :

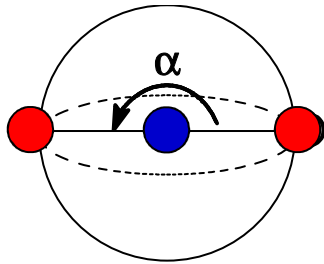
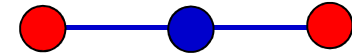


Figure de répulsion :  
**linéaire**



**Angle de  $180^\circ$**

Tous les sommets sont équivalents

## 3 paires électroniques :

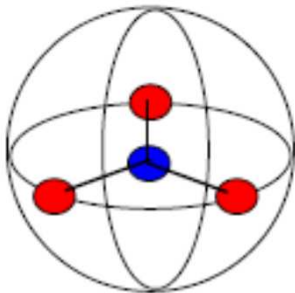
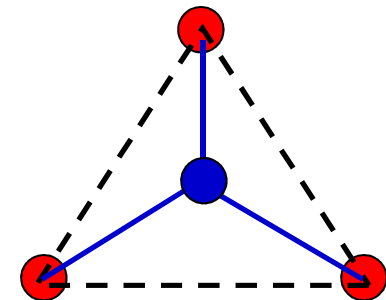


Figure de répulsion :  
**Triangle équilatéral plan**



**Angles de  $120^\circ$**

Tous les sommets sont équivalents

## 4 paires électroniques :

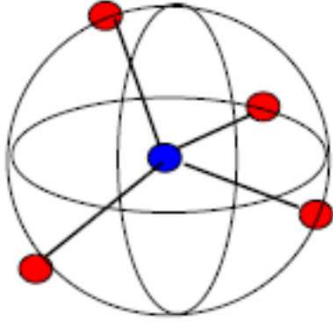
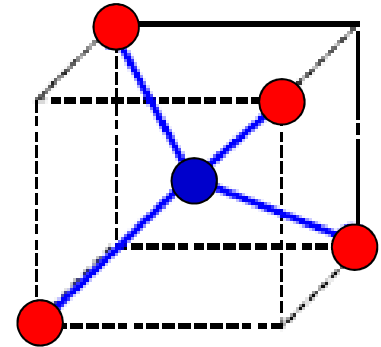


Figure de répulsion :  
**Tétraèdre**

Angles de  $109^{\circ}28'$

Tous les sommets sont équivalents



## 5 paires électroniques :

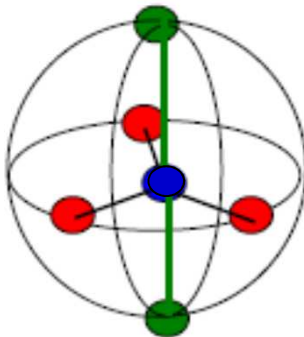
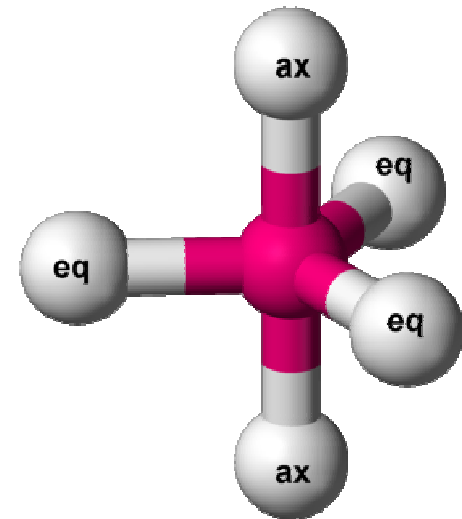


Figure de répulsion :  
**Bipyramide trigonale**

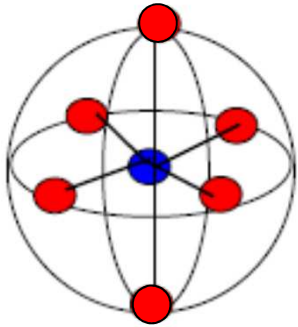
Angles : ax/éq =  $90^{\circ}$

éq/éq =  $120^{\circ}$

Tous les sommets ne sont pas  
équivalents



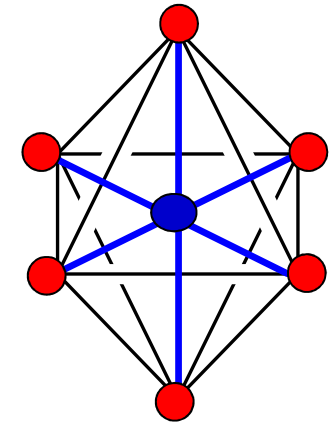
## 6 paires électroniques :



**Figure de répulsion :**  
**Bipyramide à base carrée**  
**ou octaèdre**

**Angles de  $90^\circ$**

**Tous les sommets sont équivalents**



## 2 – 2. Géométrie des molécules

---

La molécule est symbolisée par :



**A** : atome central

**X** : atome lié à A

**m** : nombre de paires électroniques liantes

**E** : doublet non liant autour de A

**n** : nombre de doublets non liants

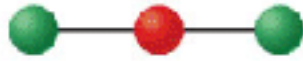
**A** est entouré par  $(m + n)$  doublets non équivalents, les règles précédentes s'appliquent mais les angles idéaux sont modifiés.

Exemple : molécule de type  $\text{AX}_2\text{E}_2 \rightarrow$  géométrie équivalente à  $\text{AX}_4$   
 $\rightarrow$  angles différents de  $109^\circ 28'$



## Géométrie de base linéaire : $m + n = 2$

**$AX_2$**

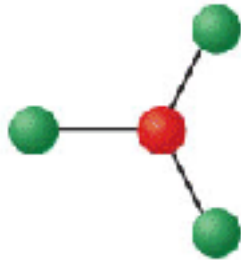


Molécule linéaire  
 $\alpha = 180^\circ$

Exemple :  $BeH_2$   
 $H - Be - H$

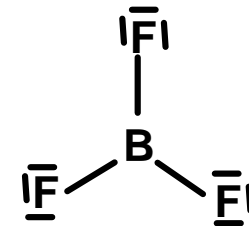
## Géométrie de base triangulaire plane : $m + n = 3$

**$AX_3$**

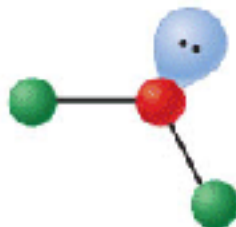


Molécule triangulaire  
plane  
 $\alpha = 120^\circ$

Exemple :  $BF_3$

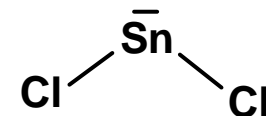


**$AX_2E$**



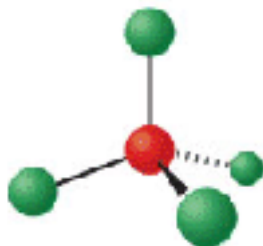
Molécule coudée  
 $\alpha < 120^\circ$

Exemple:  $SnCl_2$



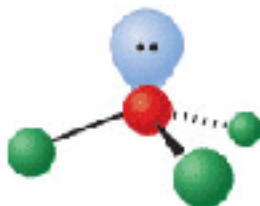
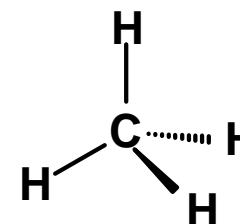
Un doublet non liant E occupe un volume supérieur à celui d'un doublet liant au voisinage de l'atome central  $\Rightarrow \alpha$  diminue ( $\alpha < 120^\circ$ )

## Géométrie de base tétraédrique : $m + n = 4$



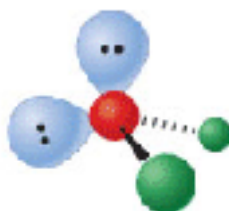
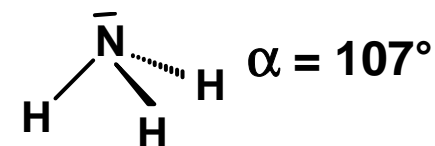
Molécule tétraédrique  
 $\alpha = 109^\circ 28'$

Exemple :  $CH_4$



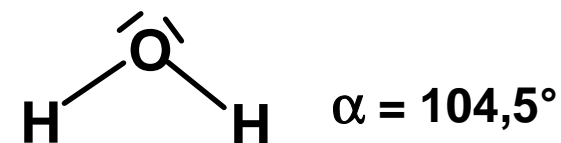
Pyramide trigonale  
 $\alpha < 109^\circ 28'$

Exemple :  $NH_3$



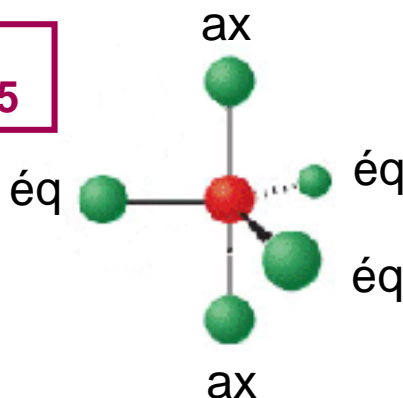
Molécule coudée en forme de V  
 $\alpha \ll 109^\circ 28'$

Exemple :  $H_2O$



## Géométrie de base bipyramide trigonale: $m + n = 5$

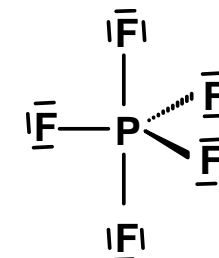
**$AX_5$**



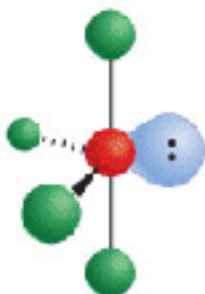
**Molécule bipyramide trigonale**

**Angles  $\text{eq/eq} = 120^\circ$   
 $\text{ax/eq} = 90^\circ$**

**Exemple :  $PF_5$**



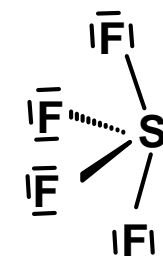
**$AX_4E$**



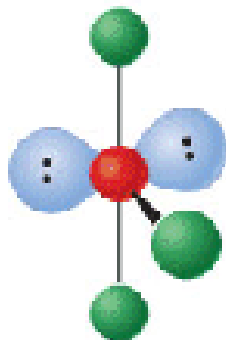
**Molécule en bascule**

**Angles  $\text{eq/eq} < 120^\circ$   
 $\text{ax/eq} < 90^\circ$**

**Exemple :  $SF_4$**

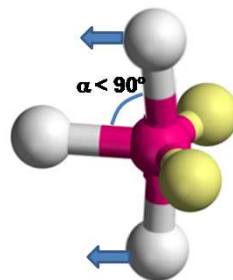


**Position équatoriale du doublet non liant, énergétiquement plus favorable**

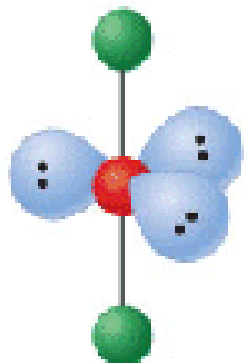
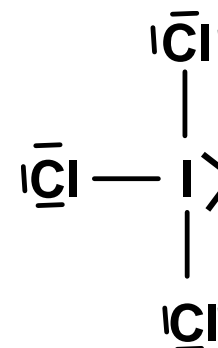


Molécule en forme de T

$$\alpha < 90^\circ$$



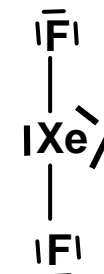
Exemple :  $ICl_3$



Molécule linéaire

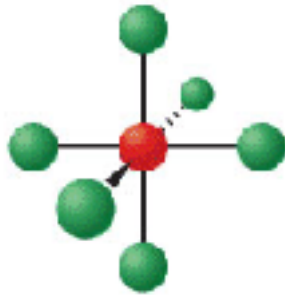
$$\alpha = 180^\circ$$

Exemple :  $XeF_2$



# Géométrie de base octaédrique : $m + n = 6$

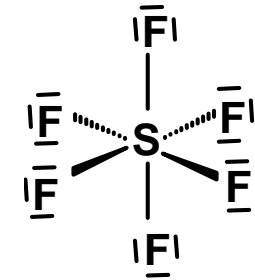
**$AX_6$**



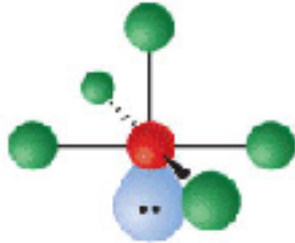
Bipyramide à base carrée  
ou octaèdre

$$\alpha = 90^\circ$$

Exemple :  $SF_6$

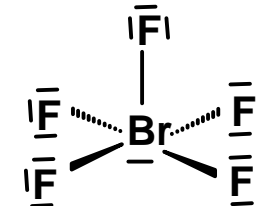


**$AX_5E$**

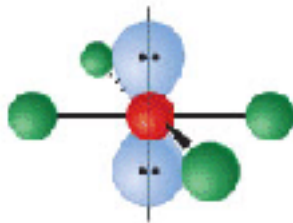


Pyramide à base carrée  
 $\alpha < 90^\circ$

Exemple :  $BrF_5$

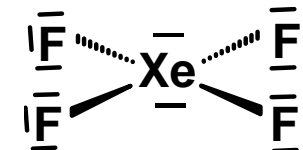


**$AX_4E_2$**



Molécule plane carrée  
 $\alpha = 90^\circ$

Exemple :  $XeF_4$

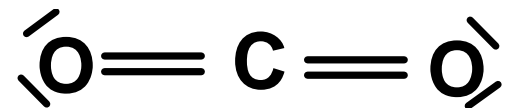


Positions axiales et équatoriales équivalentes

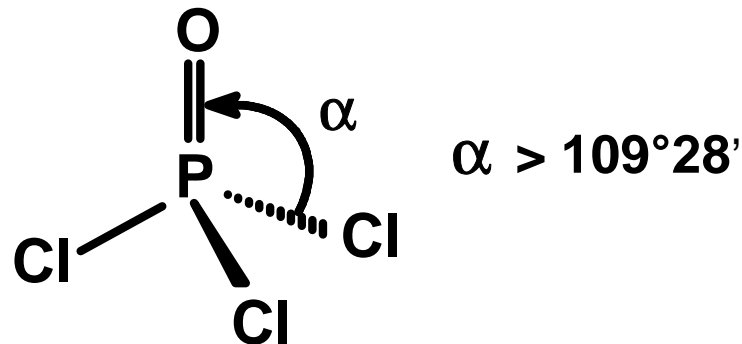
# Géométrie des molécules présentant des liaisons multiples

On assimile les liaisons multiples à des liaisons simples plus volumineuses : triple liaison > double liaison > simple liaison

Exemples :  $\text{CO}_2 \Rightarrow$  Géométrie de type  $\text{AY}_2$  (équivalente à  $\text{AX}_2$ )



$\text{POCl}_3 \Rightarrow$  Géométrie de type  $\text{AX}_4$   
 $\Rightarrow$  angles différents de  $109^\circ 28'$



## 2 – 3. Limites de la méthode VSEPR

---

La méthode donne une représentation satisfaisante au plan géométrique mais

- ne résout pas la différence de comportement entre liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ ,
- ne rend pas toujours compte de la réalité des orbitales atomiques normales.

⇒ Pour résoudre cette difficulté : **retour à la mécanique ondulatoire**

### **3. La liaison chimique en mécanique ondulatoire : les orbitales moléculaires**

---

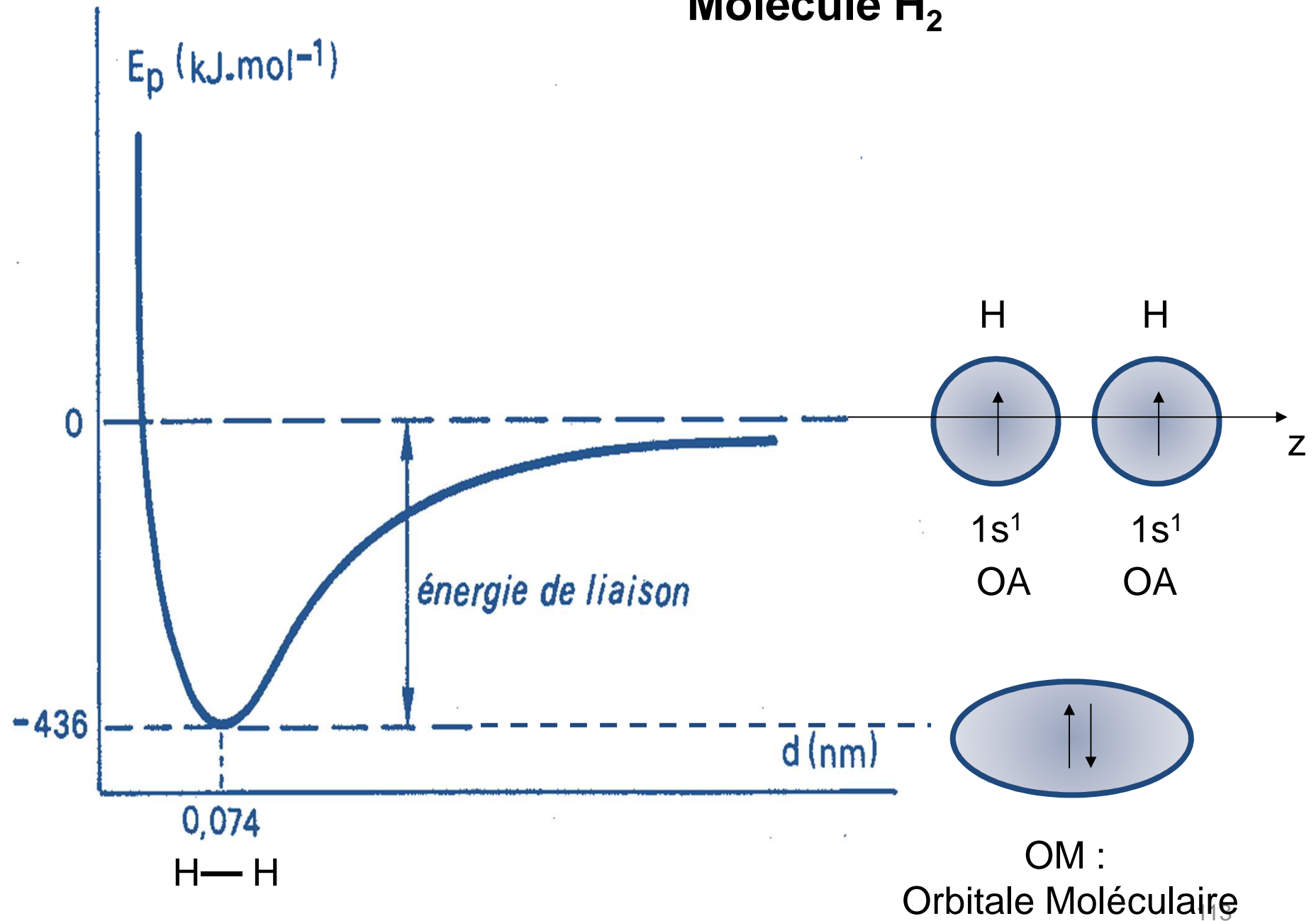
**La liaison covalente se fait par recouvrement d'orbitales atomiques (OA) conduisant à la formation d'orbitales moléculaires (OM).**

**OM =  $\Psi$  fonction d'onde type Schrodinger**

- $|\Psi^2|$  représente la densité de probabilité de présence des électrons**
- à une OM correspond 1 niveau d'énergie**
- une OM ne peut contenir que 2 électrons de spin opposé**



## Molécule $H_2$



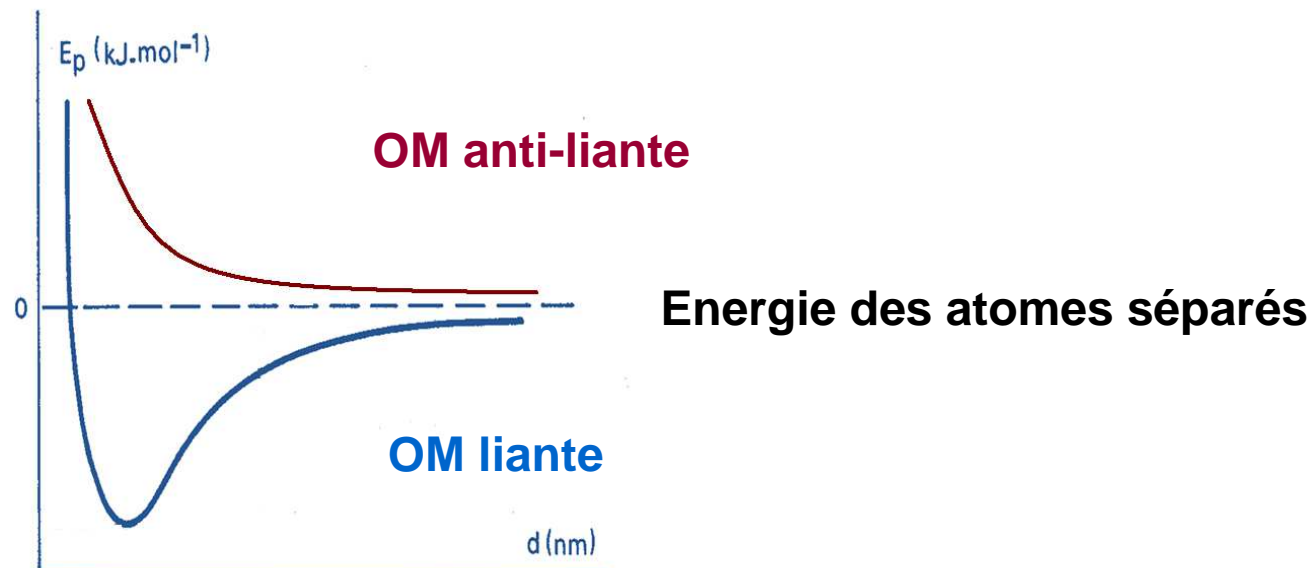
### 3 – 1. « Linear Combination of Atomic Orbitals » (Théorie LCAO)

Les OM sont issues de la combinaison linéaire d'OA

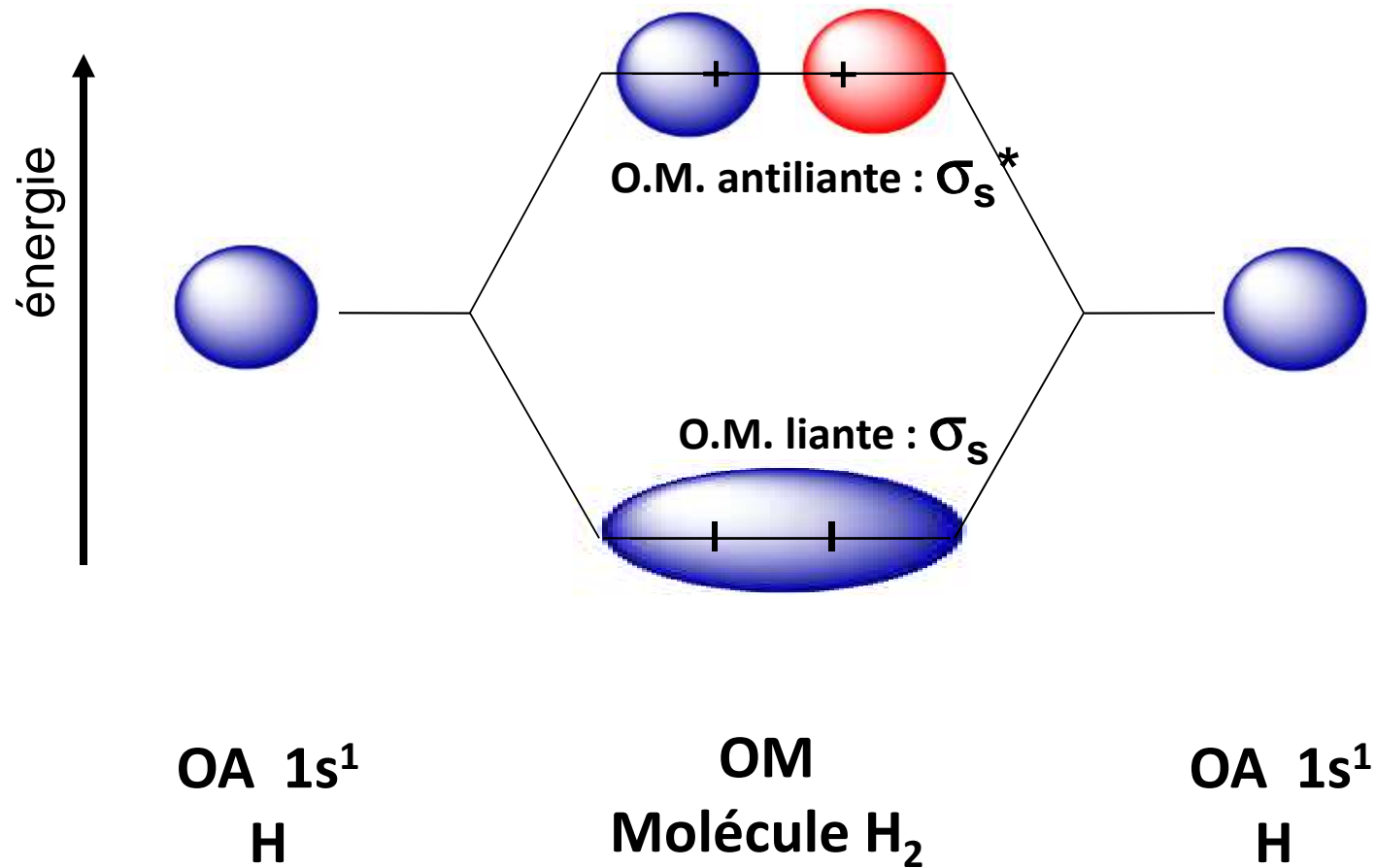
#### a) Principe

Quand les atomes s'approchent, le recouvrement de 2 OA conduit à la formation de 2 OM :

- l'une liante d'énergie plus basse que les énergies des OA
- l'autre antiliante notée par une \*, d'énergie plus élevée que les énergies des OA



## b) Application à la molécule $H_2$

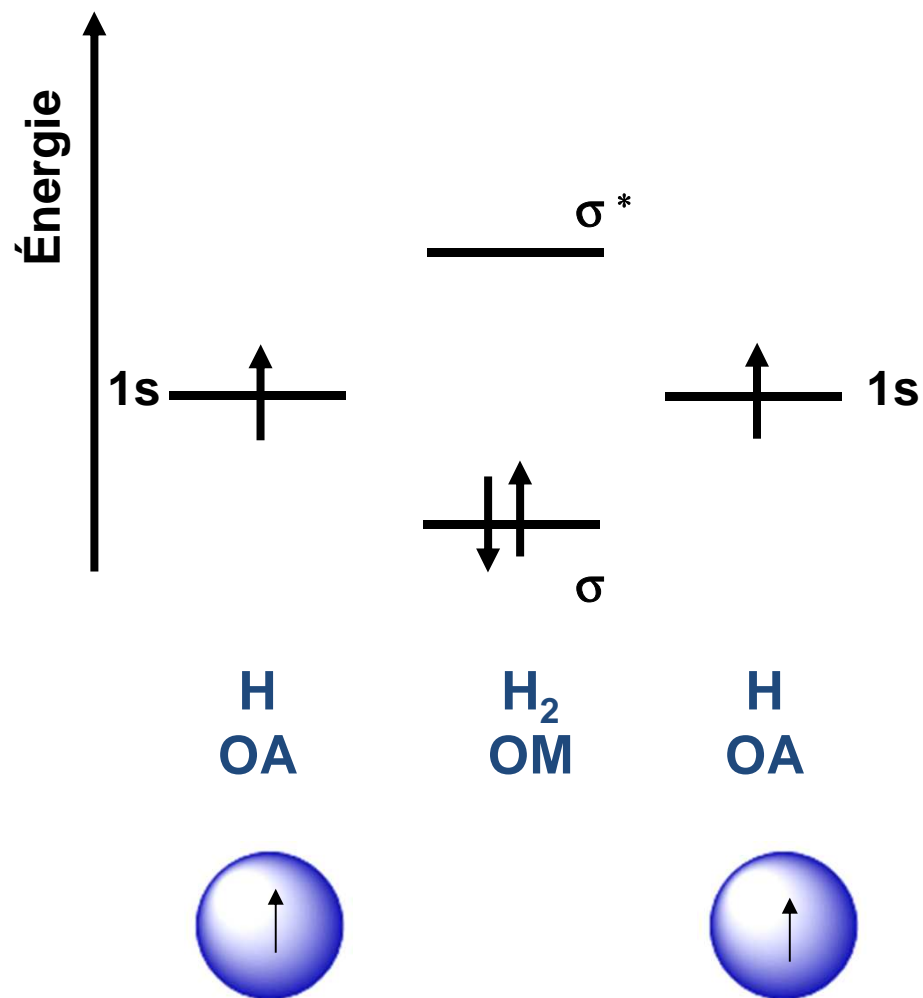


**\*Le remplissage des OM (liantes et anti-liantes) par les électrons, obéit :**

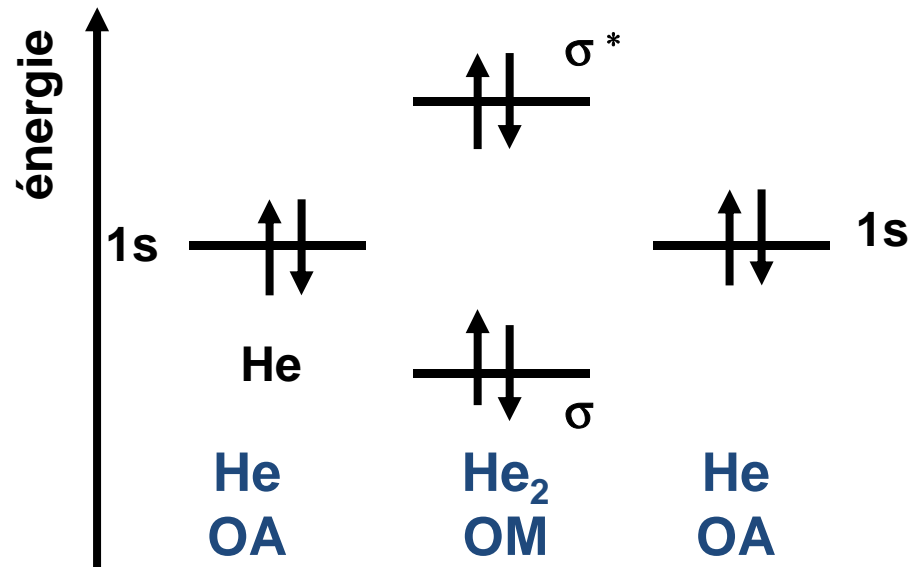
- au principe de stabilité (moindre énergie)**
- à la règle de Pauli (« 2 électrons d'un même atome ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques »)**
- à la règle de Hund (à même niveau énergétique distribution maximale des électrons)**

➤ Diagramme d'énergie de la molécule  $H_2$  à l'état fondamental

${}_1H$      $1s^1$



➤ La molécule d 'He<sub>2</sub> existe-t-elle ?



$$\text{O.L.} = (2 - 2) / 2 = 0$$

0 liaison

He<sub>2</sub> n'existe pas

✧ Calcul de l'ordre de liaison (O.L.)

$$\underline{\text{O.L.}} = \frac{\text{nbre d'électrons liants} - \text{nbre d'électrons antiliants}}{2}$$

si O.L. = 0    pas de liaison  
 si O.L. = 1    il existe 1 liaison  
 si O.L. = 2    il existe 2 liaisons  
 .....

### c) Application aux molécules $F_2$ et $O_2$

Structure électronique externe :  $2s^2 2p^x$

La construction des O.M. s'effectue à partir des O.A.  
de la couche de valence, par combinaison

- des O.A. d'énergies peu différentes
- des O.A. qui présentent la même symétrie par rapport à l'axe internucléaire

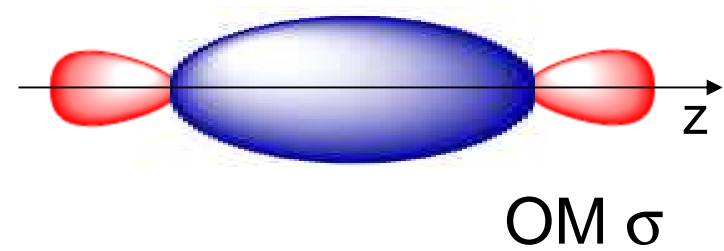
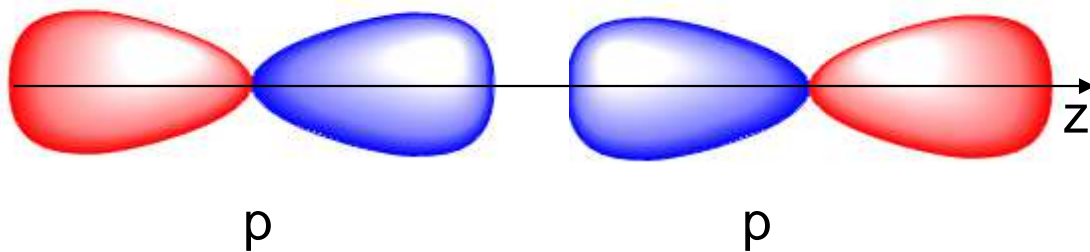
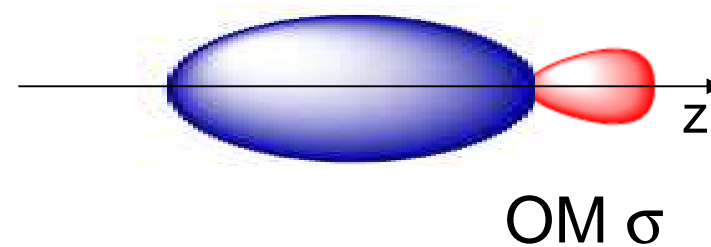
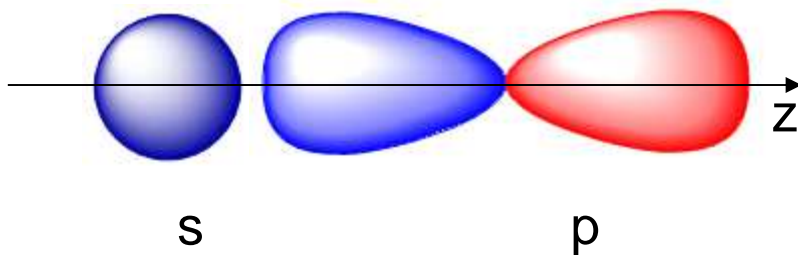
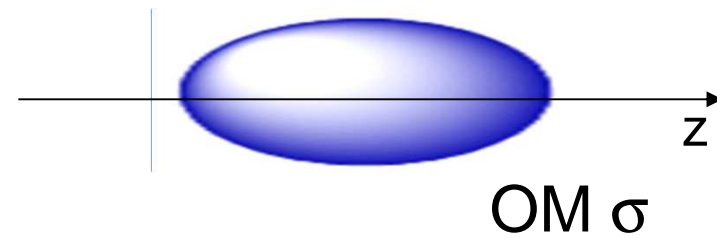
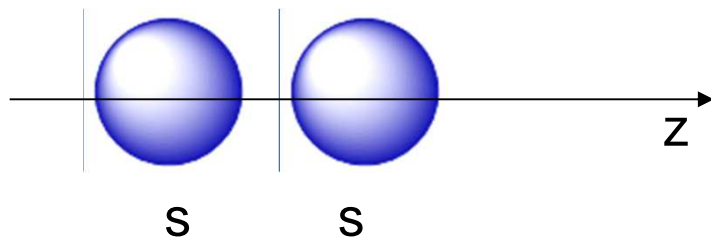
Le rapprochement de 2 atomes peut conduire à 2 types de recouvrements :

- recouvrement axial  $\longrightarrow$  OM  $\sigma$
- recouvrement latéral  $\longrightarrow$  OM  $\pi$

Ces deux types de recouvrements correspondent à deux types différents de liaisons

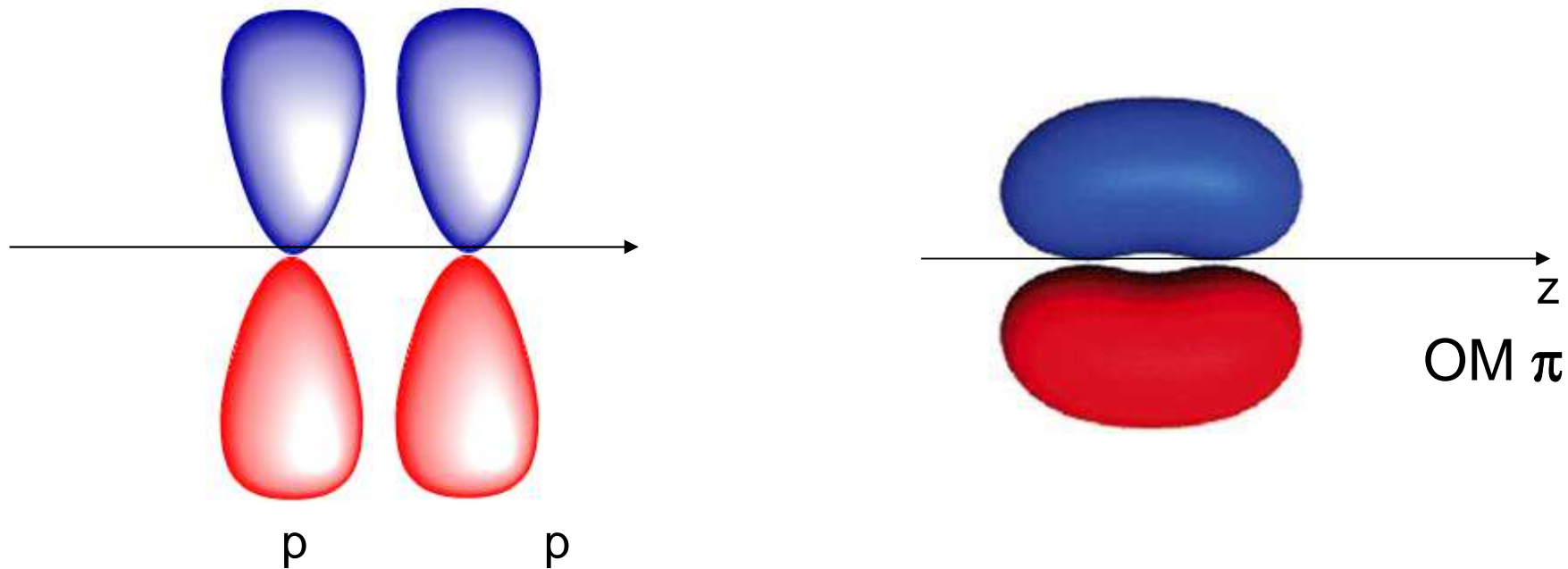
✱ Soit le recouvrement est axial  $\longrightarrow$  liaison  $\sigma$

(Représentation des OM liantes)



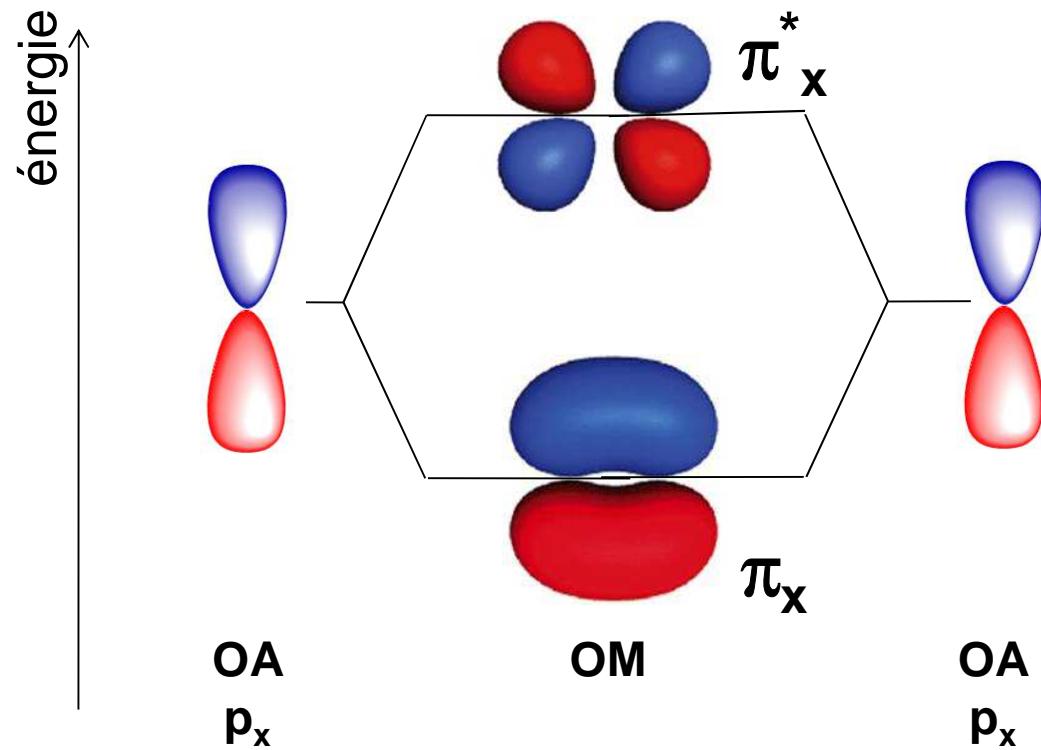


✱ Soit le recouvrement est latéral  $\longrightarrow$  liaison  $\pi$

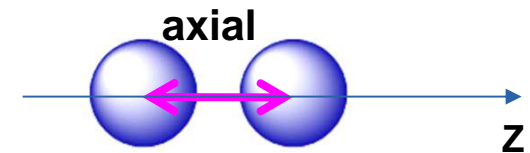
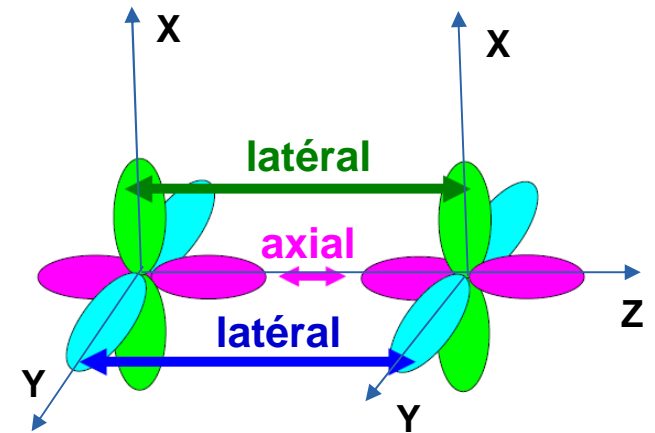
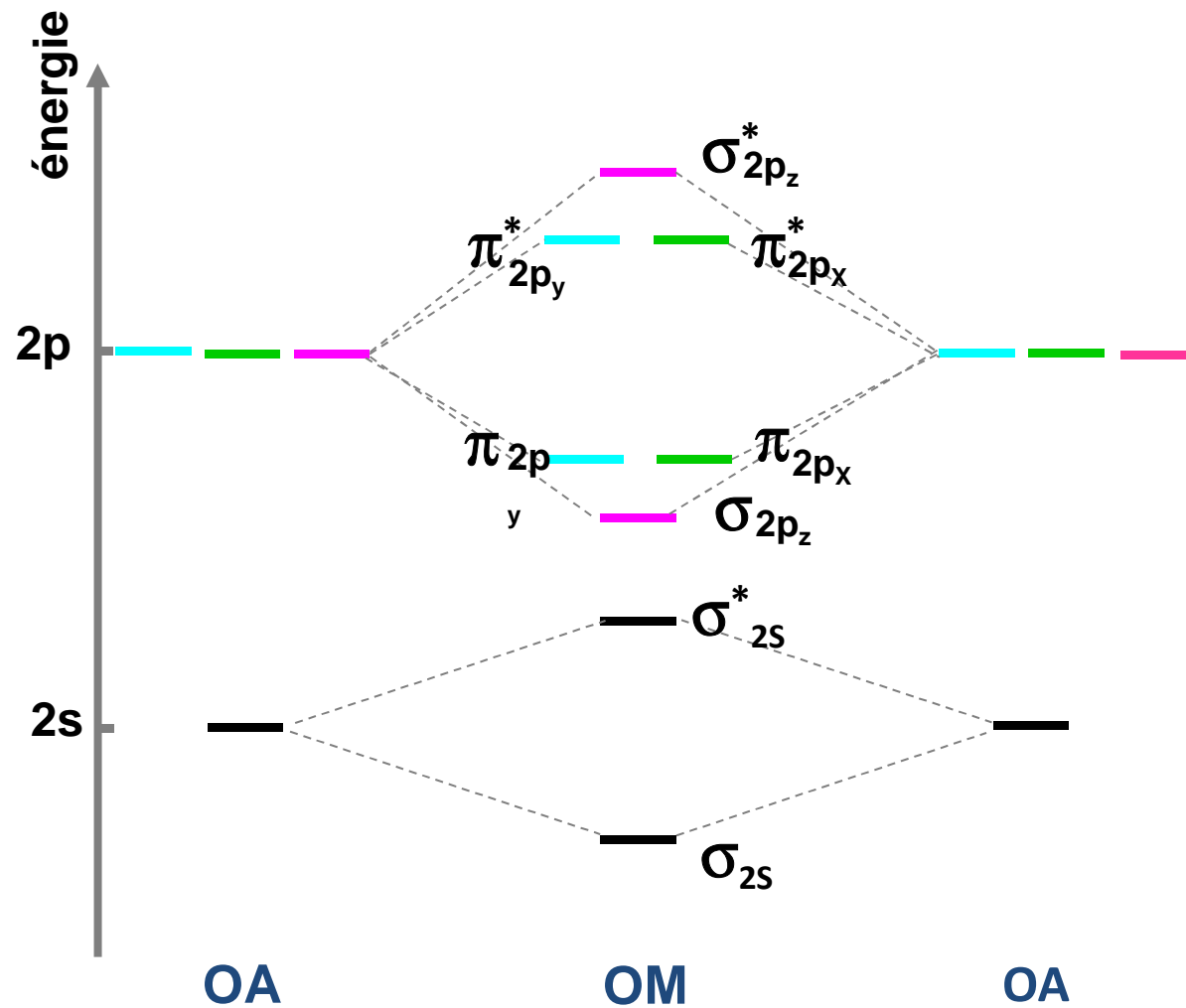


**Remarque :** Un recouvrement axial est meilleur qu'un recouvrement latéral. En conséquence, une liaison  $\sigma$  est plus forte qu'une liaison  $\pi$  .

# Diagramme énergétique correspondant à la formation des OM $\pi$ et $\pi^*$



## ➤ Diagramme énergétique pour les molécules $F_2$ , $O_2$



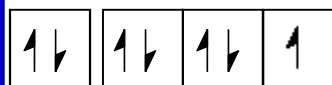
✓ Molécule  $F_2$

$9F$

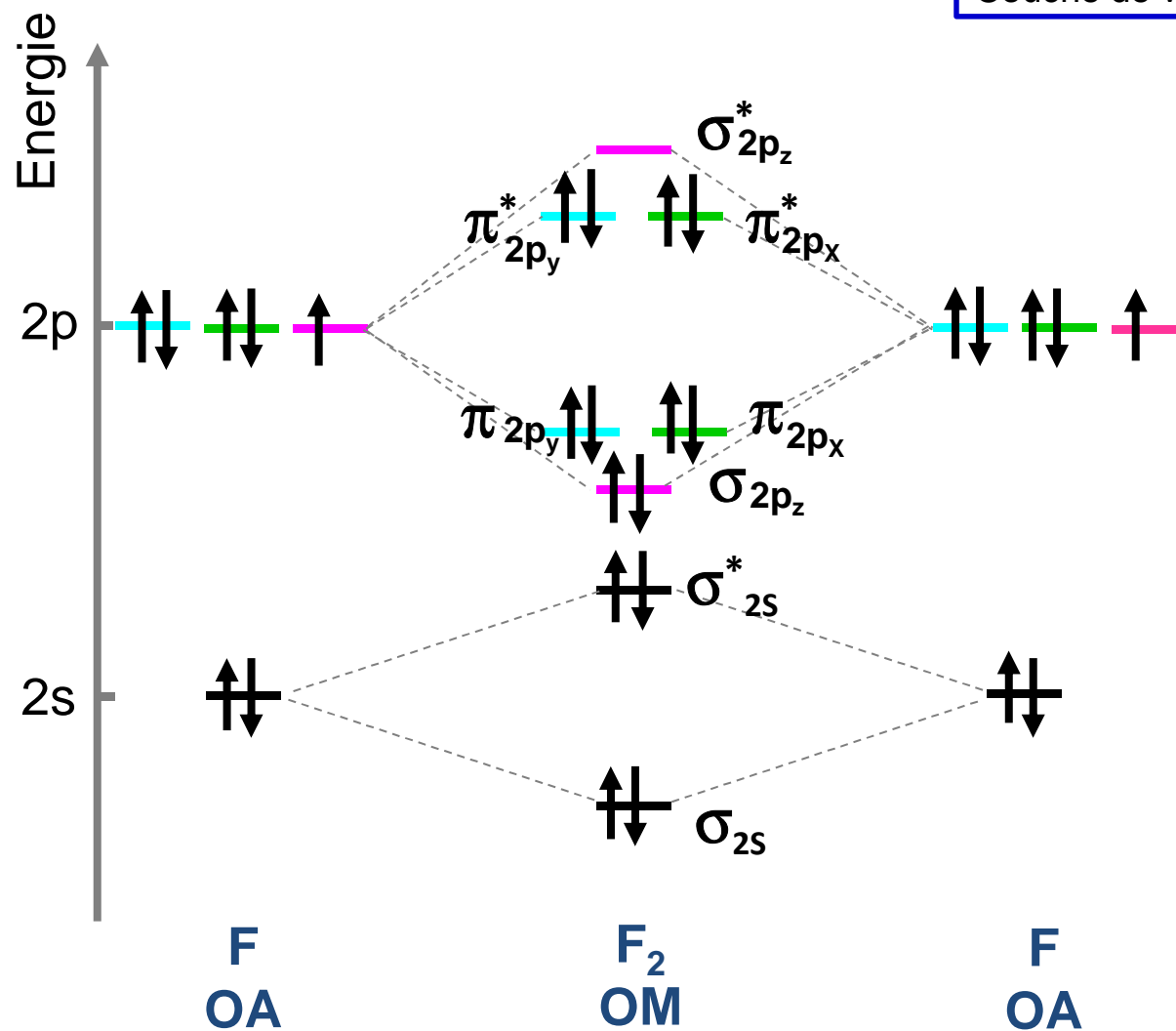
$1s^2$



$2s^2 \ 2p^5$



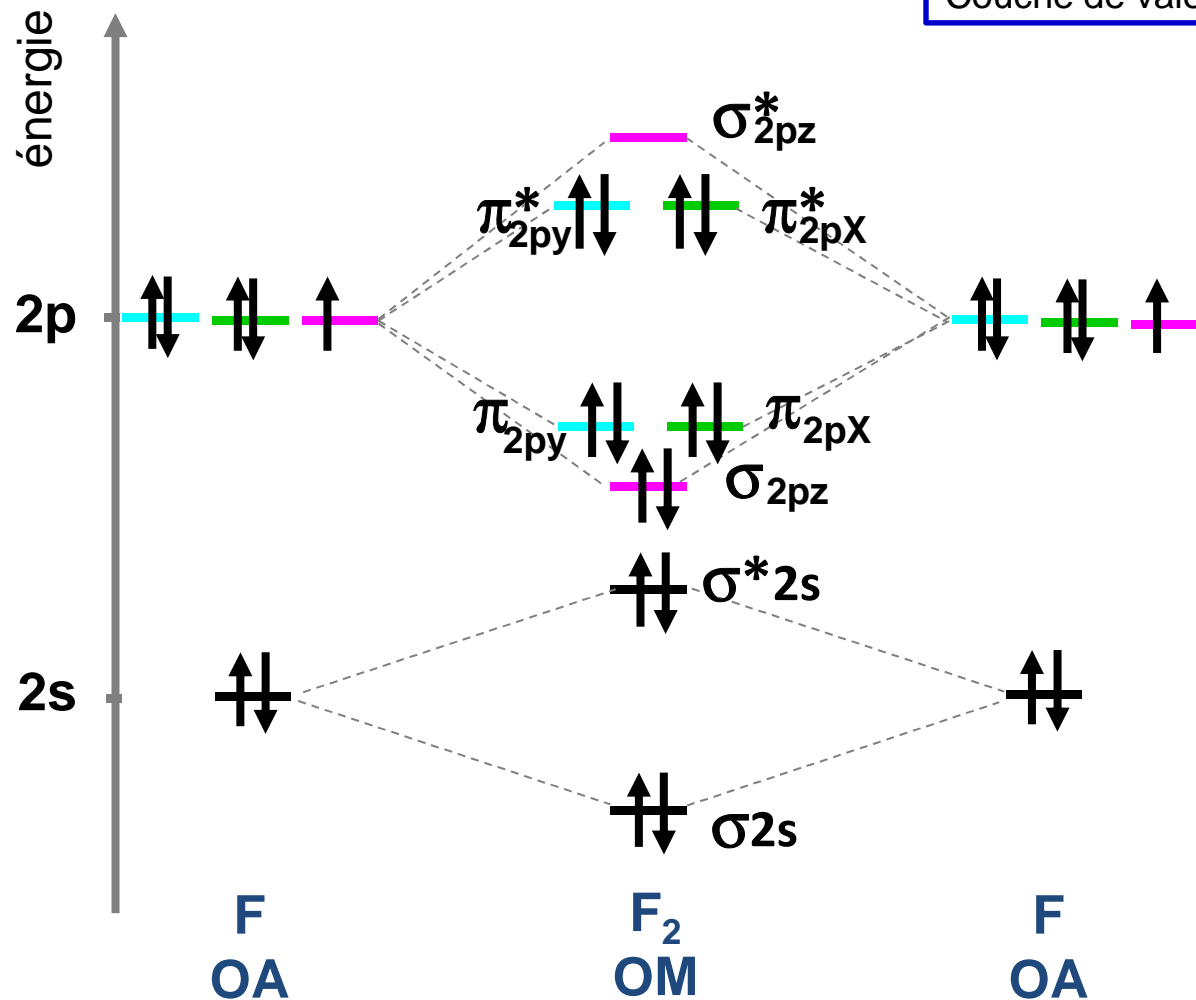
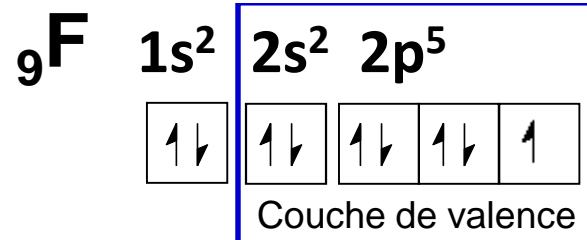
Couche de valence



O.L. =  $(8 - 6)/2 = 1 \Rightarrow 1$  liaison  $\sigma$



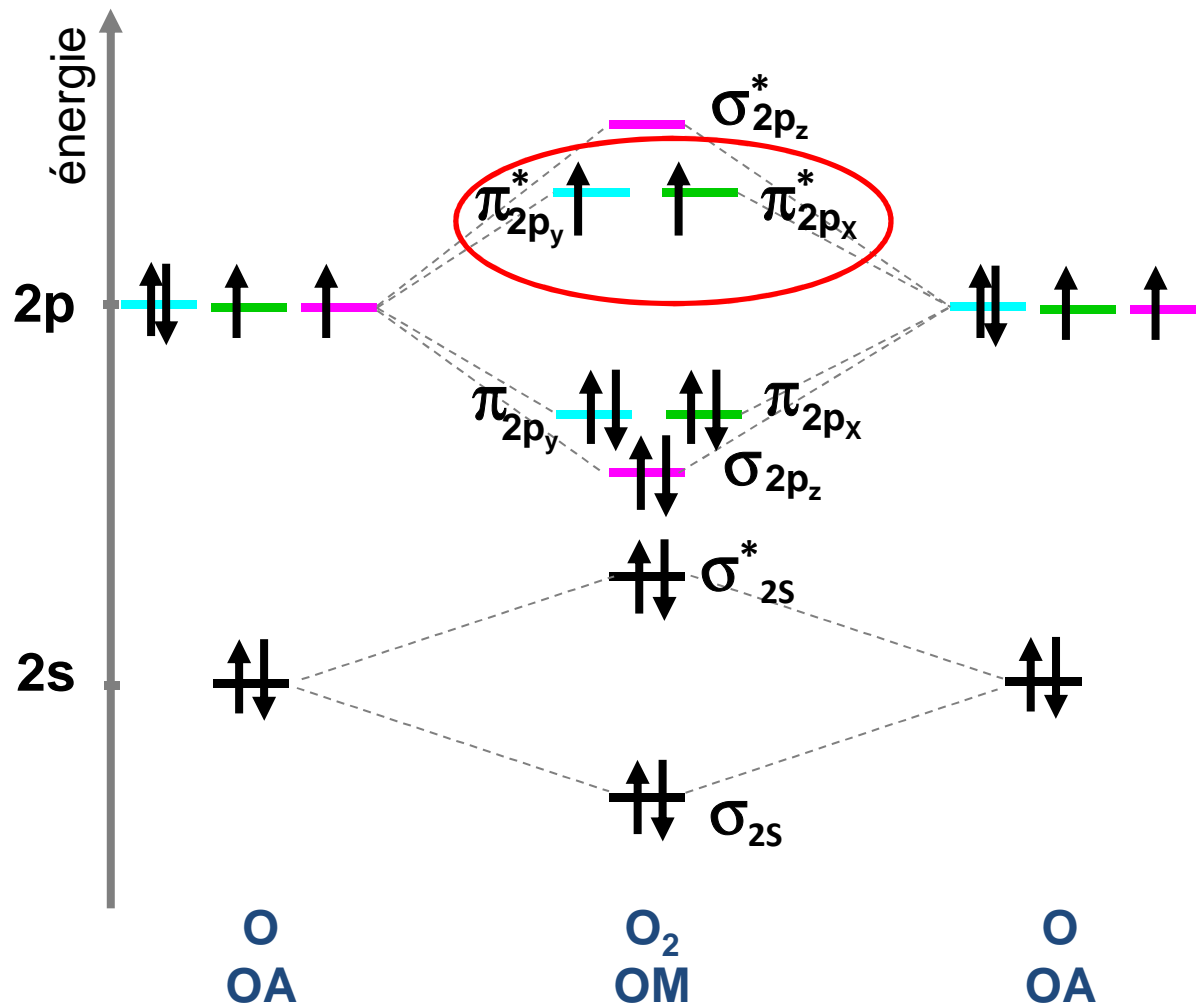
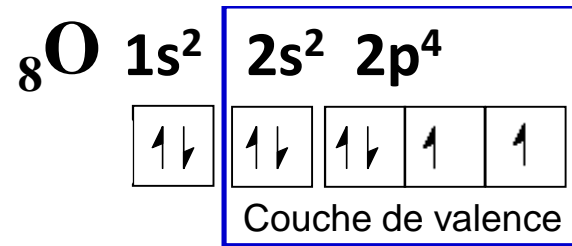
✓ Molécule  $F_2$



$$O.L. = (8 - 6)/2 = 1 \Rightarrow 1 \text{ liaison } \sigma$$

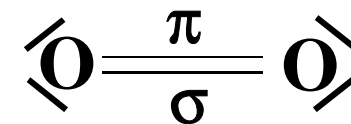


# ✓ Molécule O<sub>2</sub>

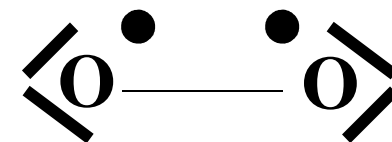


$$\text{O.L.} = (8 - 4) / 2 = 2 \Rightarrow$$

1 liaison  $\sigma$   
1 liaison  $\pi$



2 électrons célibataires :  
molécule paramagnétique



## d) Paramagnétisme - diamagnétisme

---

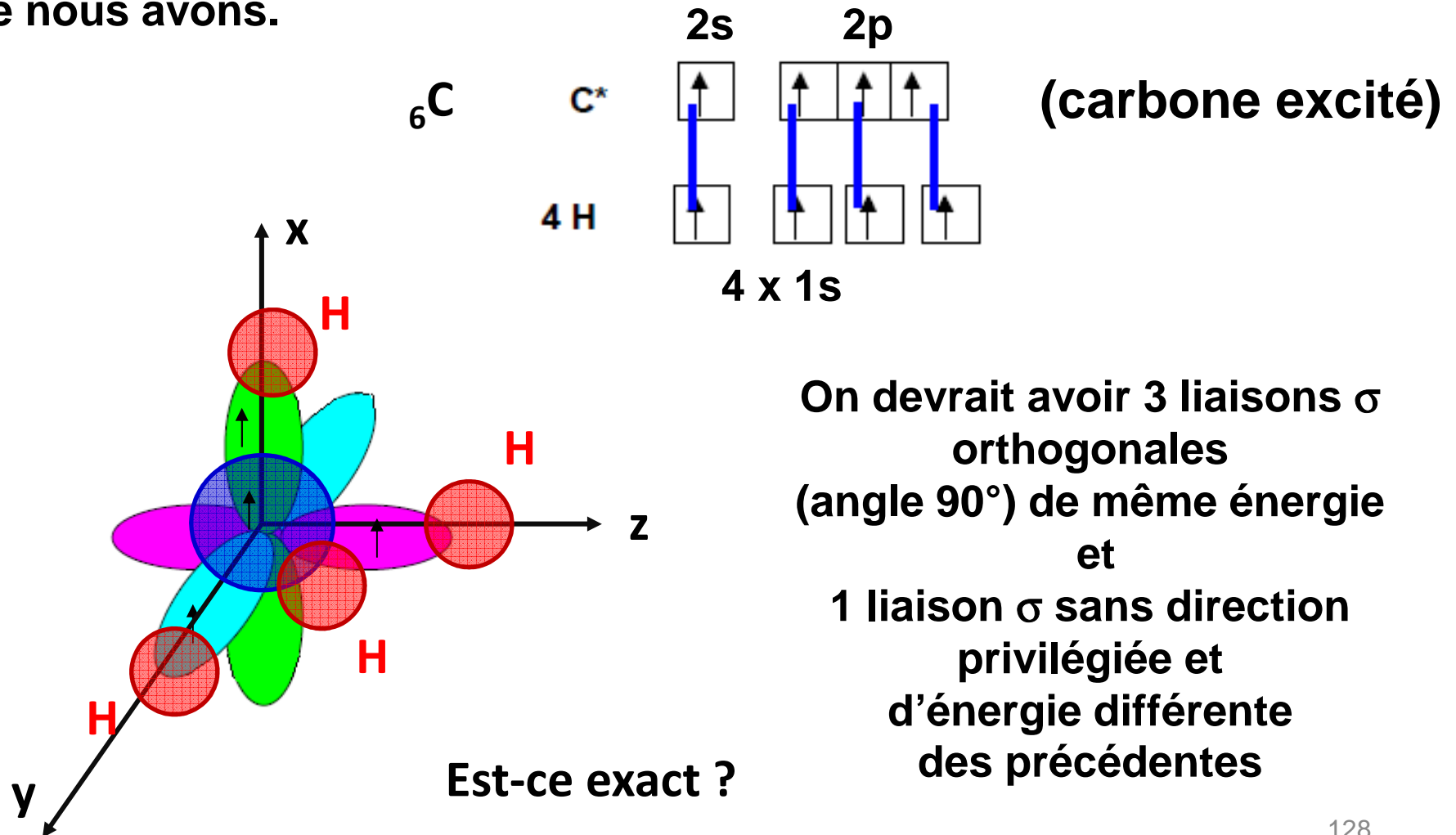
**\* Si dans le diagramme énergétique d'une molécule se trouve un ou plusieurs électrons célibataires, son moment magnétique est non nul : la molécule est dite paramagnétique.**

**\* S'il n'y a que des électrons appariés : la molécule est diamagnétique**

## 3 – 2. Théorie de l'hybridation

### Géométrie des molécules

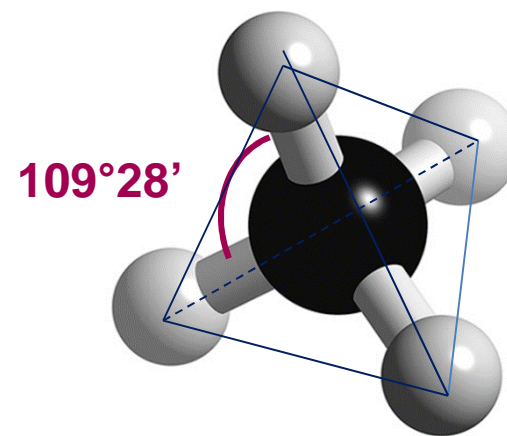
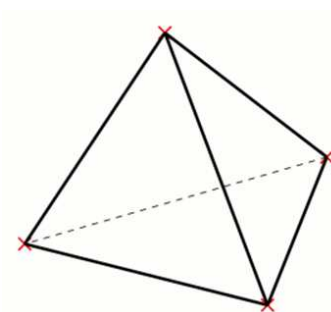
Essayons de construire la molécule de  $\text{CH}_4$  avec les connaissances que nous avons.





<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>théorie</b>	<b>expérience</b>
<b>Angles de liaison</b>	<b>3 à 90° et un variable</b>	<b>tous égaux à 109 °28'</b>
<b>longueur et énergie des liaisons</b>	<b>3 identiques et une différente</b>	<b>toutes identiques</b>
<b>forme de la molécule</b>	<b>?</b>	<b>tétraédrique</b>

**CH<sub>4</sub> est tétraédrique**  
**C occupe le centre**  
**du tétraèdre**  
**et les H les 4 sommets.**



**La « théorie » et l'expérimentation divergent .**

**Introduction d'une théorie supplémentaire :**

**théorie de l'hybridation**

## a) Hybridation $sp^3$

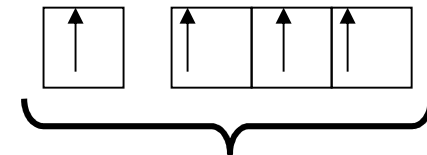
### ➤ le méthane $CH_4$

Pour répondre à l'expérimentation, il nous faut:

✱ 4 OA faisant un angle de  $109^\circ 28'$

✱ 4 OA identiques en énergie

Reprenons le carbone à l'état excité :  ${}_6C \ 2s^1 \ 2p^3$



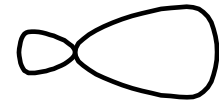
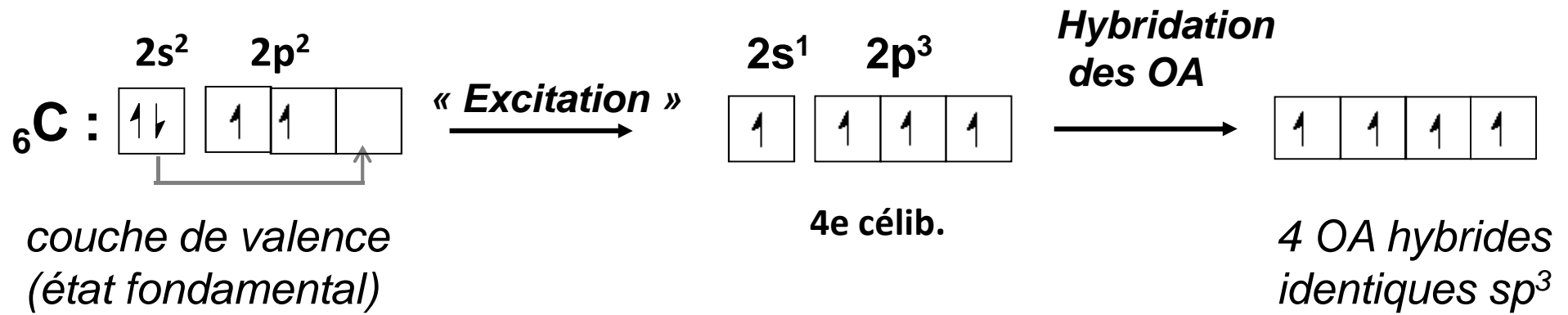
On hybride (mélange) les 4 OA pures (1OA s et les 3 OA p) pour obtenir 4 orbitales hybrides  $sp^3$  identiques qui :

✱ présenteront entre elles un angle de  $109^\circ 28'$

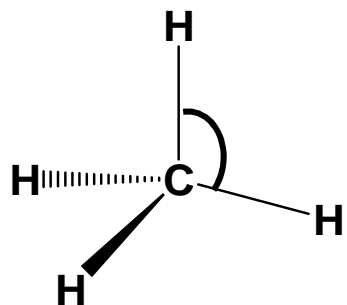
✱ auront, toutes les 4, la même énergie

**C'est une hybridation  $sp^3$**

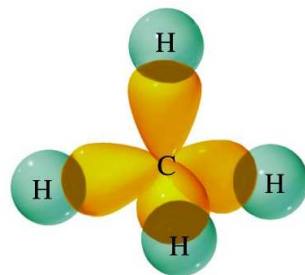
# CH<sub>4</sub> : C hybridé sp<sup>3</sup>



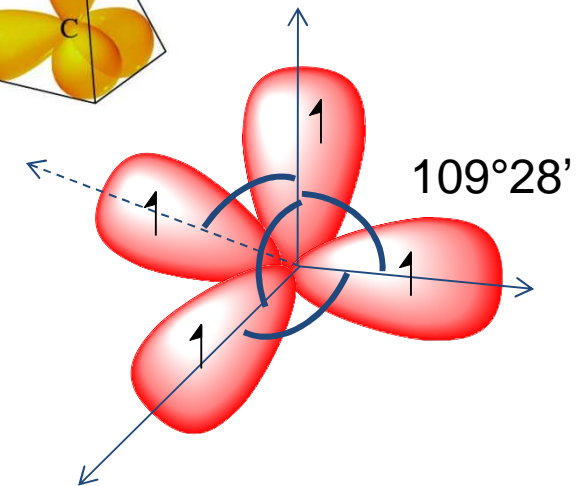
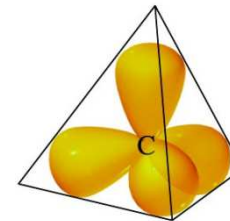
HCH = 109°28'



Représentation en  
Perspective (géométrie  
tétraédrique)

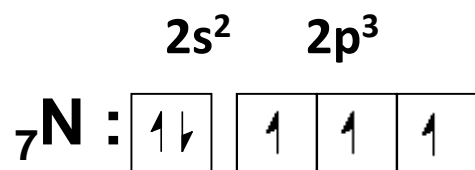


Formation de liaisons  $\sigma$  (C-H)  
par recouvrement axial



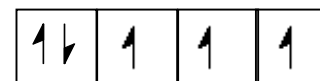
OA hybrides sp<sup>3</sup> du C

## ➤ $\text{NH}_3$ : N hybridé $\text{sp}^3$

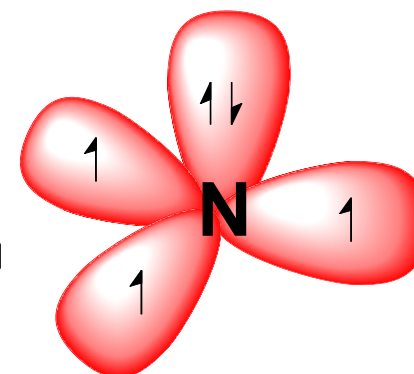
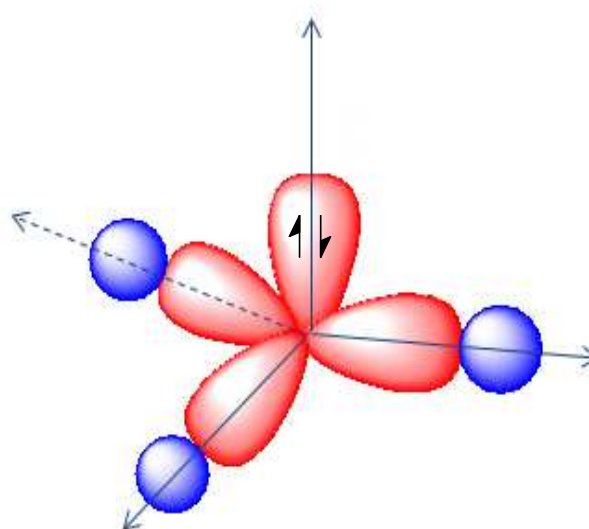
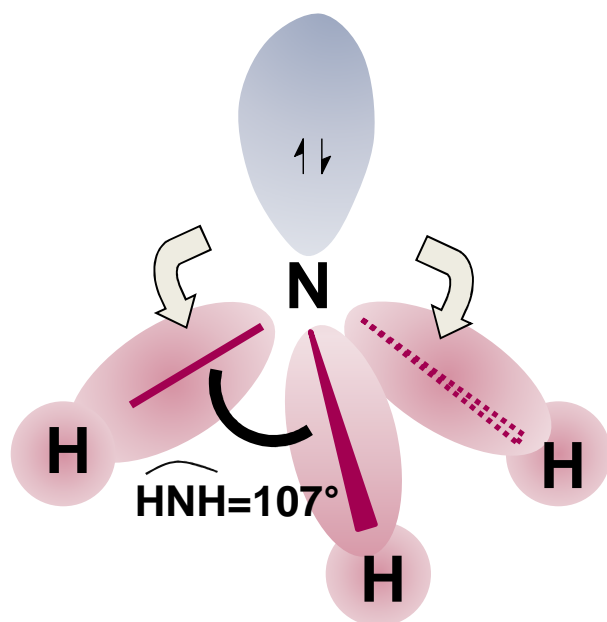


*couche de valence  
(état fondamental)*

*Hybridation  
des OA*



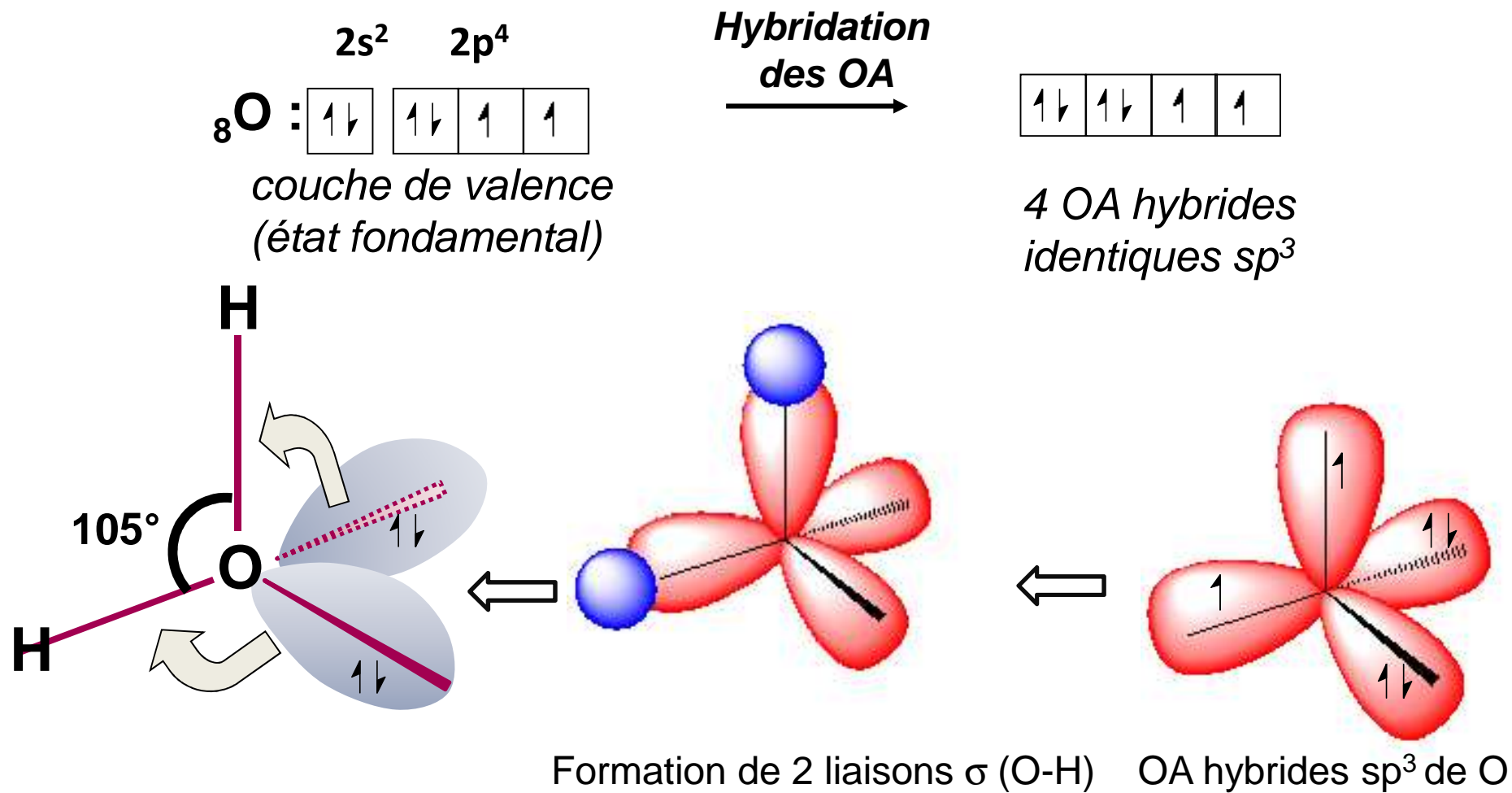
*4 OA hybrides  
identiques  $\text{sp}^3$*



Formation de 3 liaisons  $\sigma$  (N-H)    OA hybrides  $\text{sp}^3$  de N  
par recouvrement axial

L'orbitale qui contient le doublet non liant est plus volumineuse et tend à fermer les angles HNH

## ➤ $\text{H}_2\text{O}$ : O hybridé $\text{sp}^3$



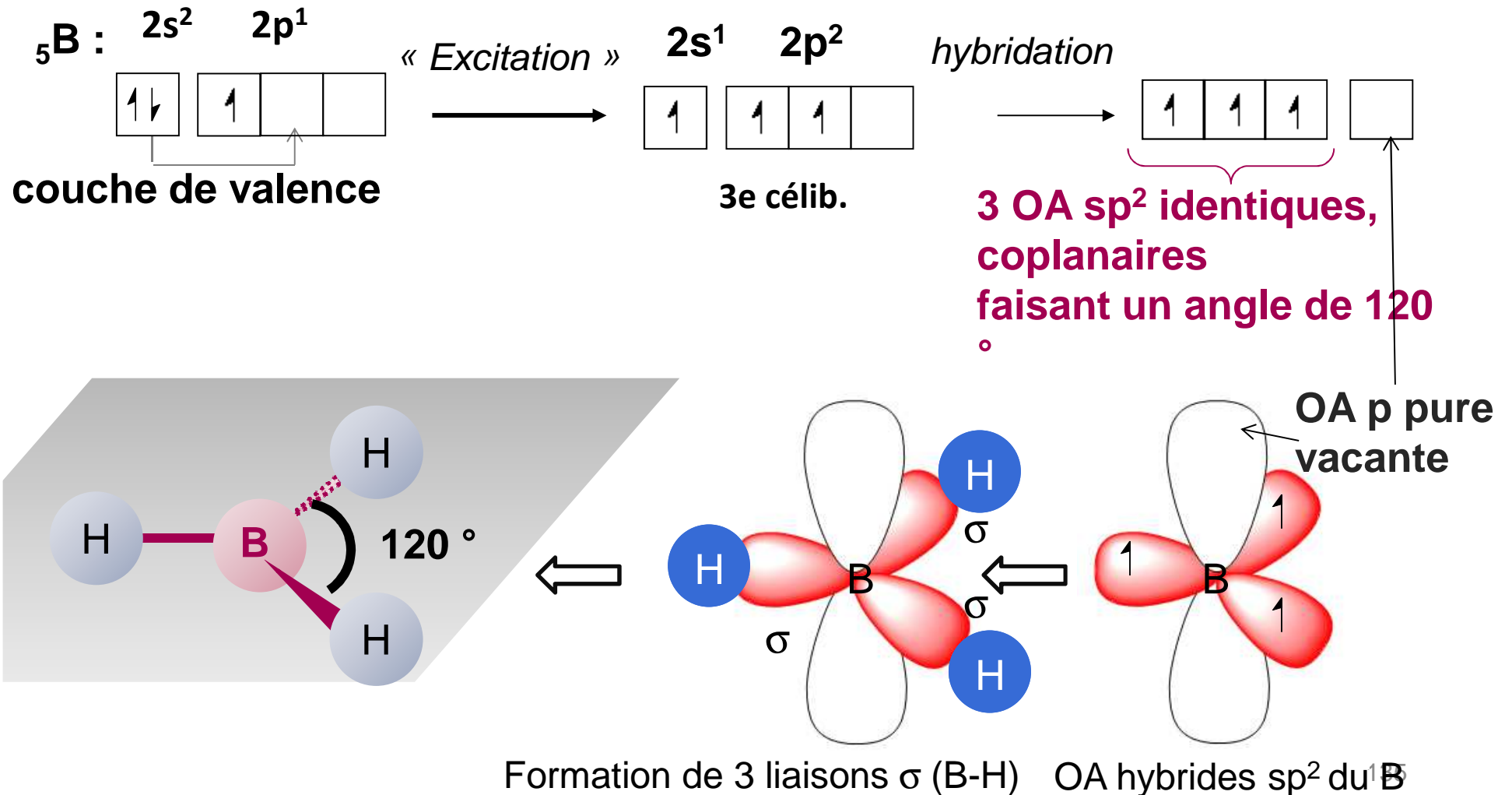
**2 orbitales volumineuses (doublets non liants) ferment l'angle un peu plus que dans  $\text{NH}_3$**

## b) Hybridation $sp^2$

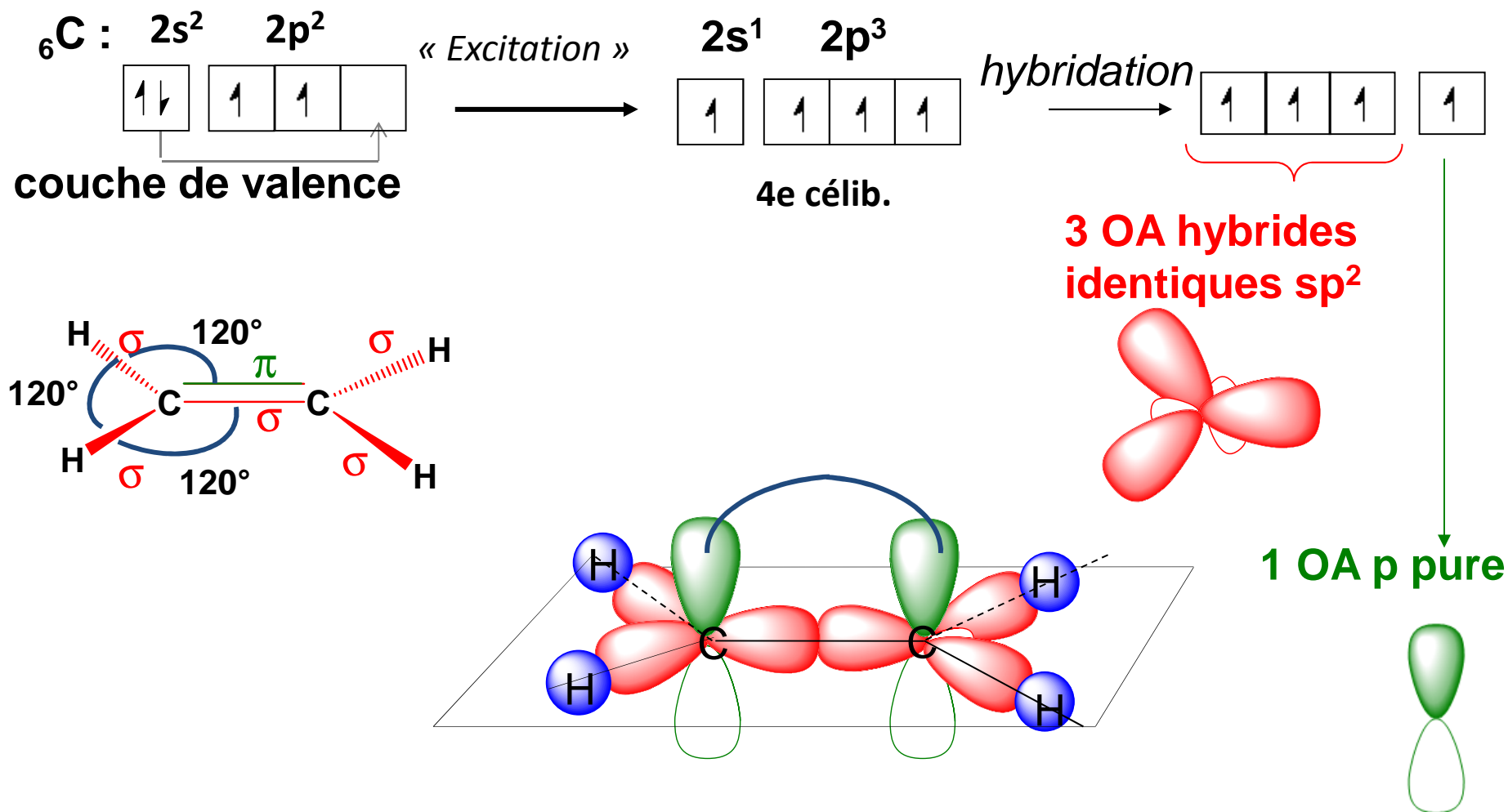
### ➤ $BH_3$ : B hybridé $sp^2$

✱ est plane (les 4 atomes sont coplanaires)

✱ a 3 liaisons identiques faisant entre elles un angle de  $120^\circ$

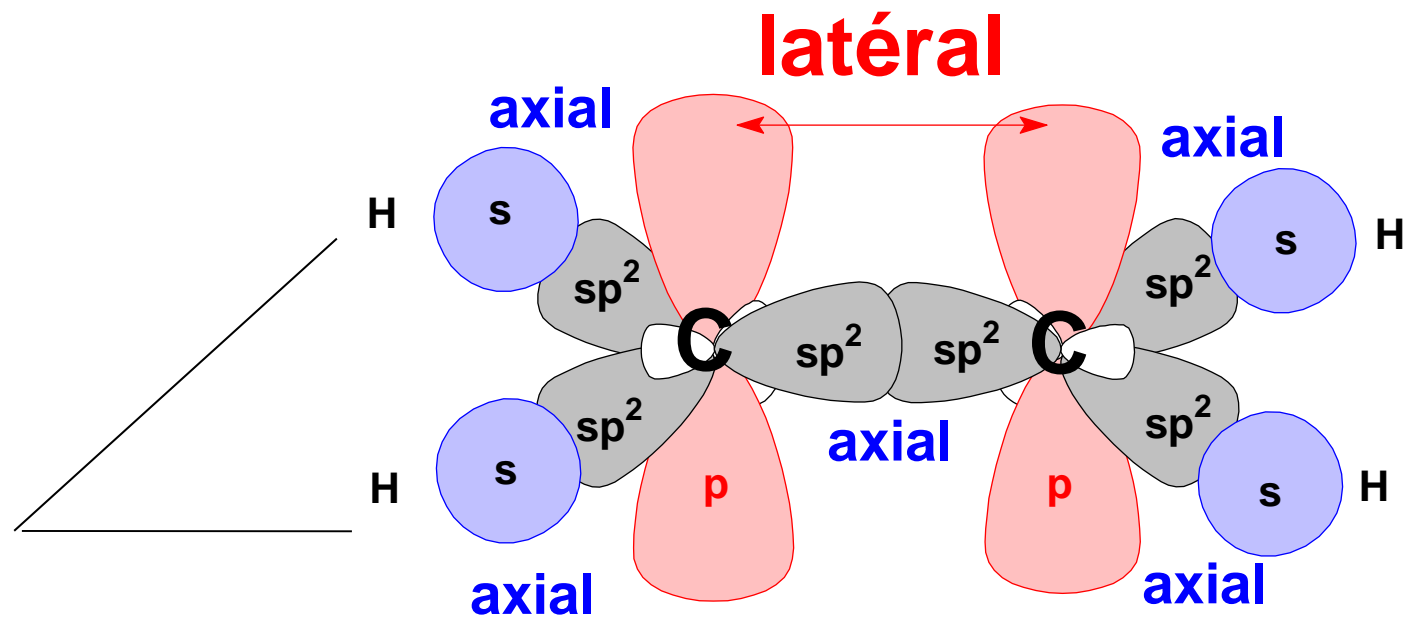


## ➤ l'éthène ou éthylène $C_2H_4$ ( $H_2C = CH_2$ )

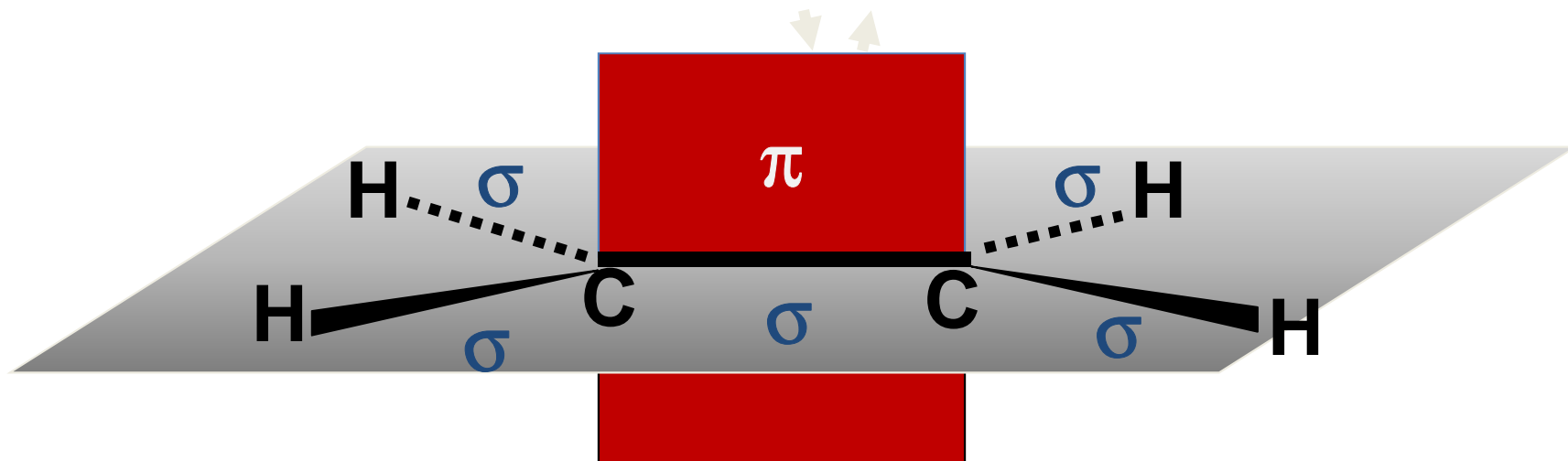


Formation de liaisons  $\sigma$  (C-H et C-C) par recouvrement axial  
 Formation d'une liaison  $\pi$  (C=C) par recouvrement latéral des 2 p pures



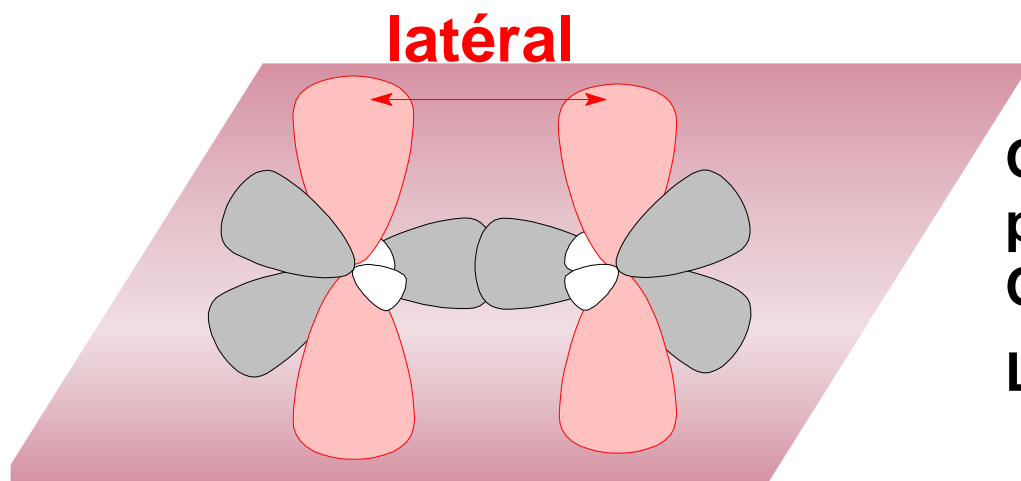


Les liaisons  $\pi$  se font toujours à partir d'orbitales p pures

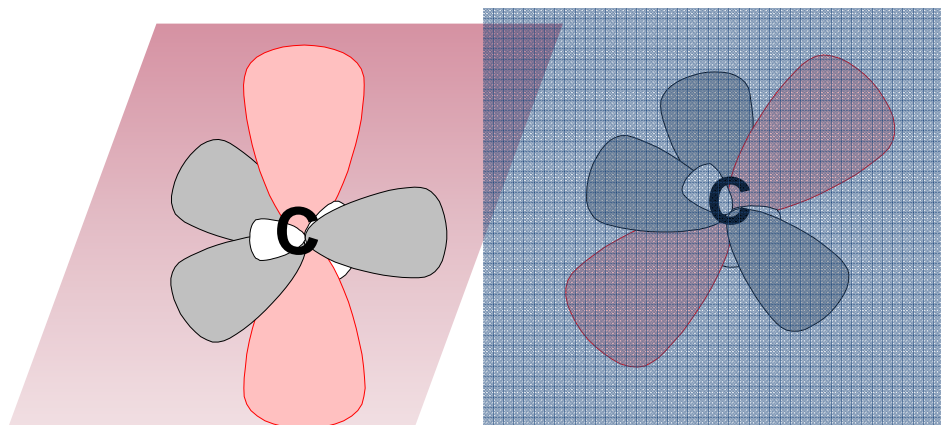


La liaison  $\pi$  est perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$

La présence de la liaison  $\pi$  explique la planéité de la molécule. En effet, pour que le recouvrement latéral puisse avoir lieu il faut que les deux orbitales p soient parallèles entre elles.



Orbitales  $sp^2$  sont dans un même plan (horizontal)  
Orbitales p parallèles  
Liaison  $\pi$  possible

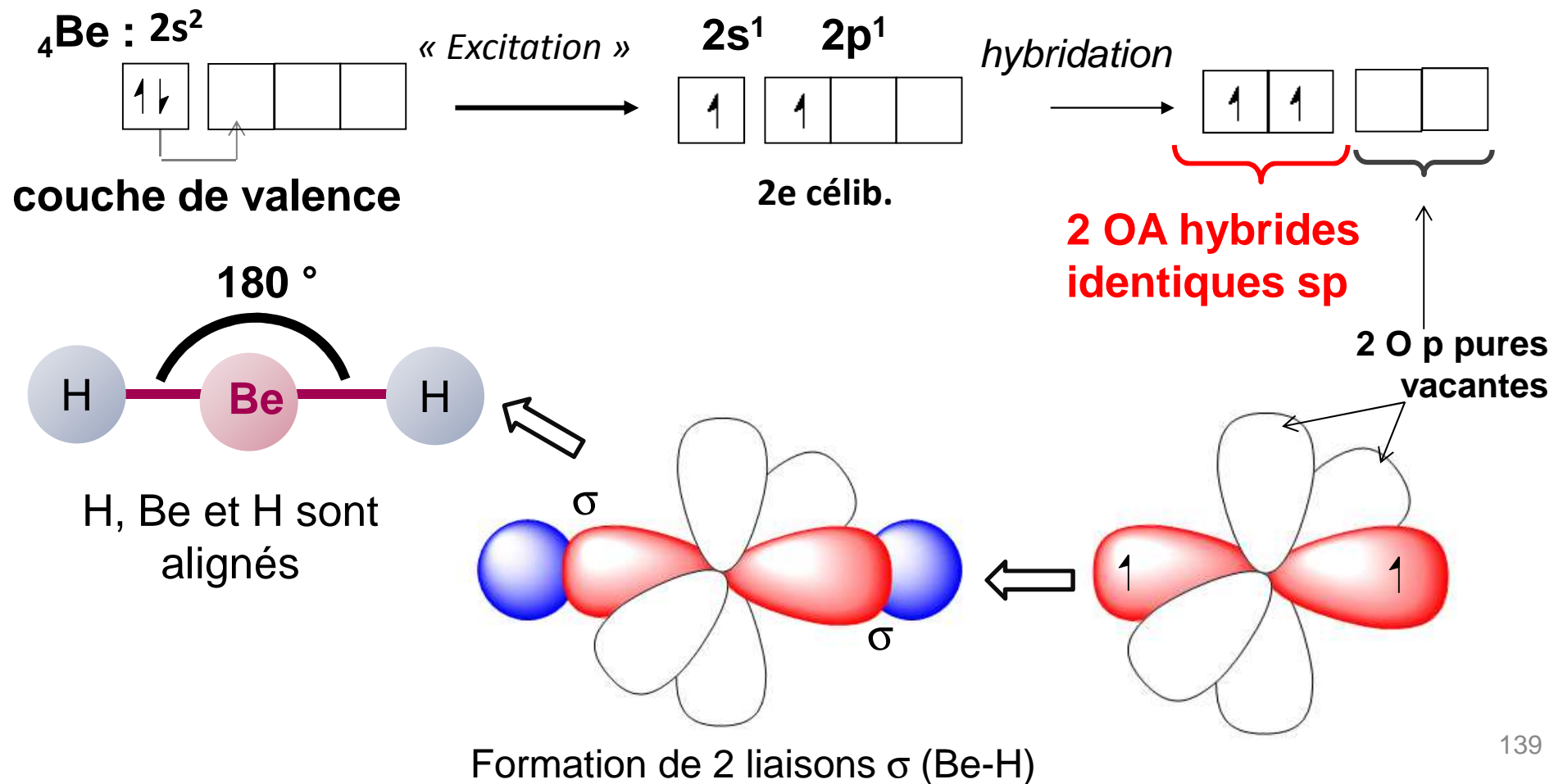


Orbitales  $sp^2$  sont dans deux plans différents  
Orbitales p non-parallèles  
Liaison  $\pi$  impossible

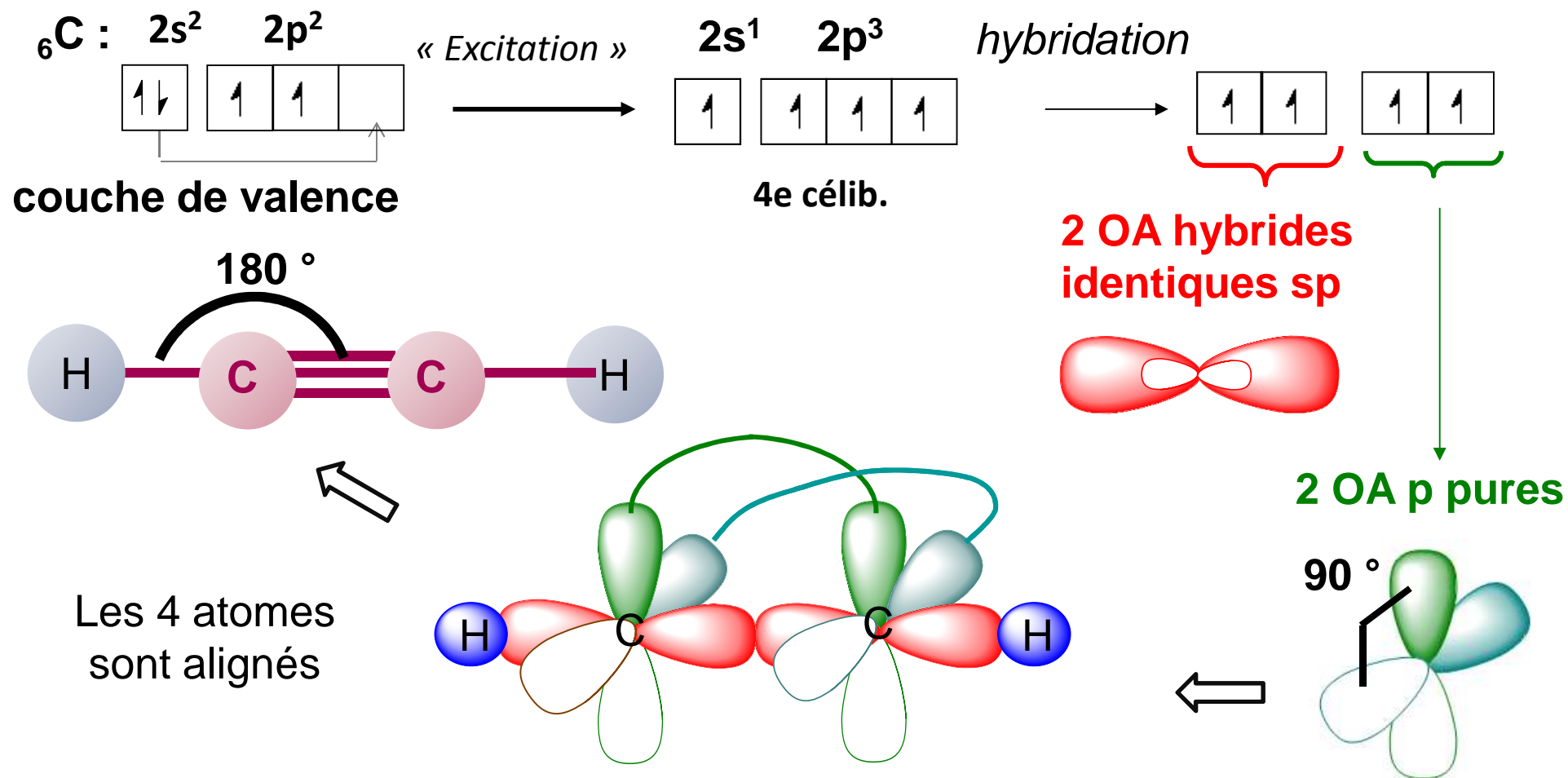
## c) Hybridation sp

### ➤ $\text{BeH}_2$ : Be hybridé sp

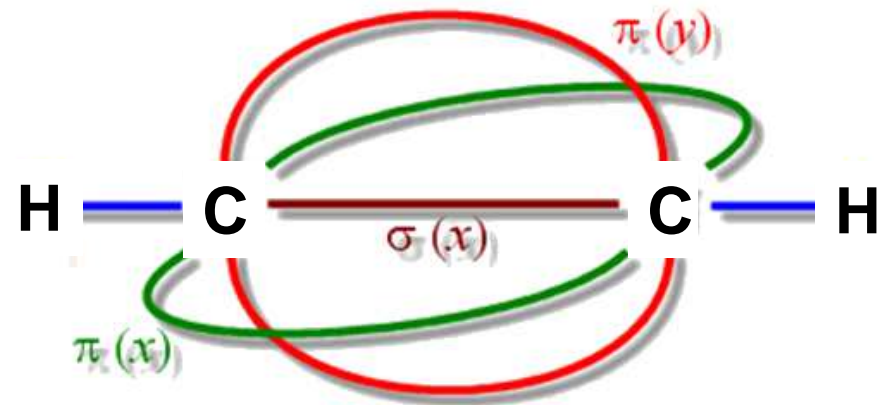
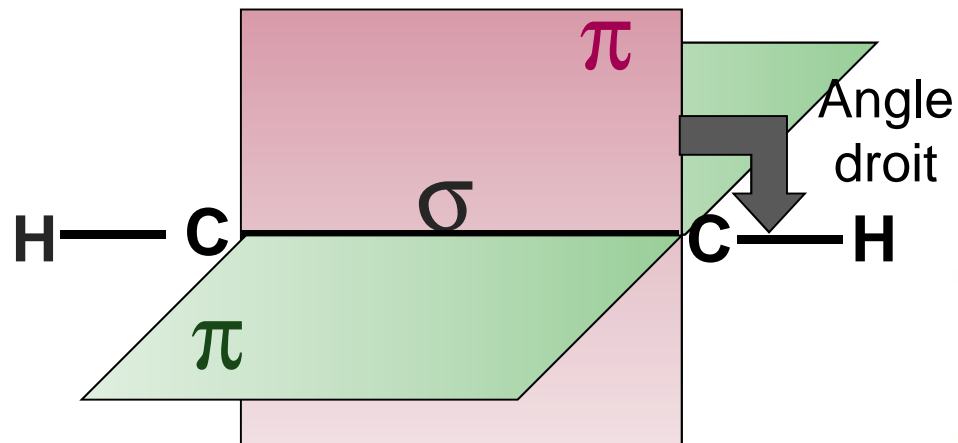
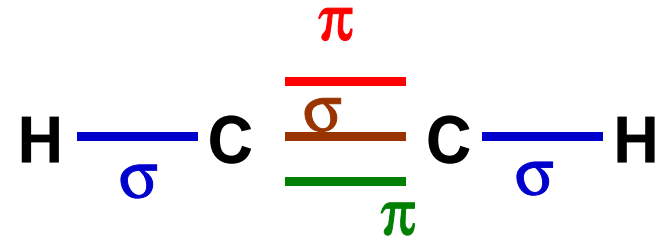
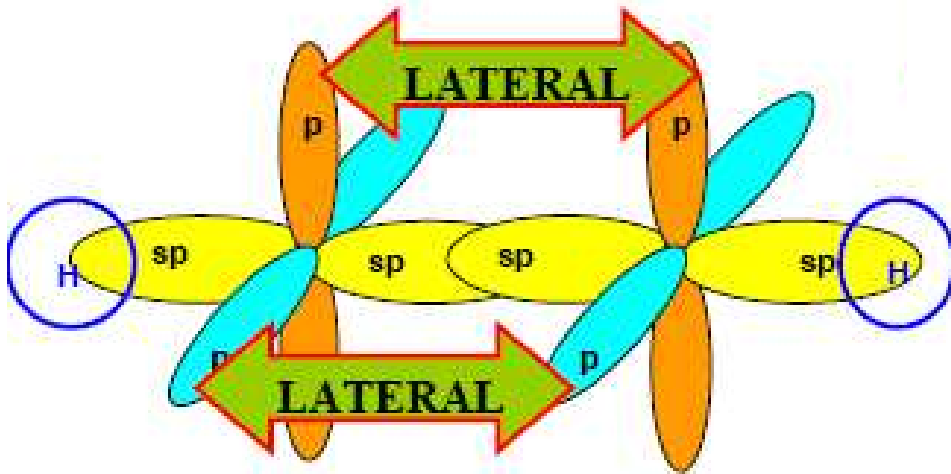
- \* est linéaire (les 3 noyaux sont alignés)
- \* a 2 liaisons identiques faisant entre elles un angle de  $180^\circ$ .



# ➤ l'éthyne ou acétylène $C_2H_2$     $H - C \equiv C - H$



Formation de liaisons  $\sigma$  (C-H et C-C) par recouvrement axial  
 Formation de 2 liaisons  $\pi$  perpendiculaires l'une par rapport à l'autre par recouvrement latéral 2 à 2 des OA p pures

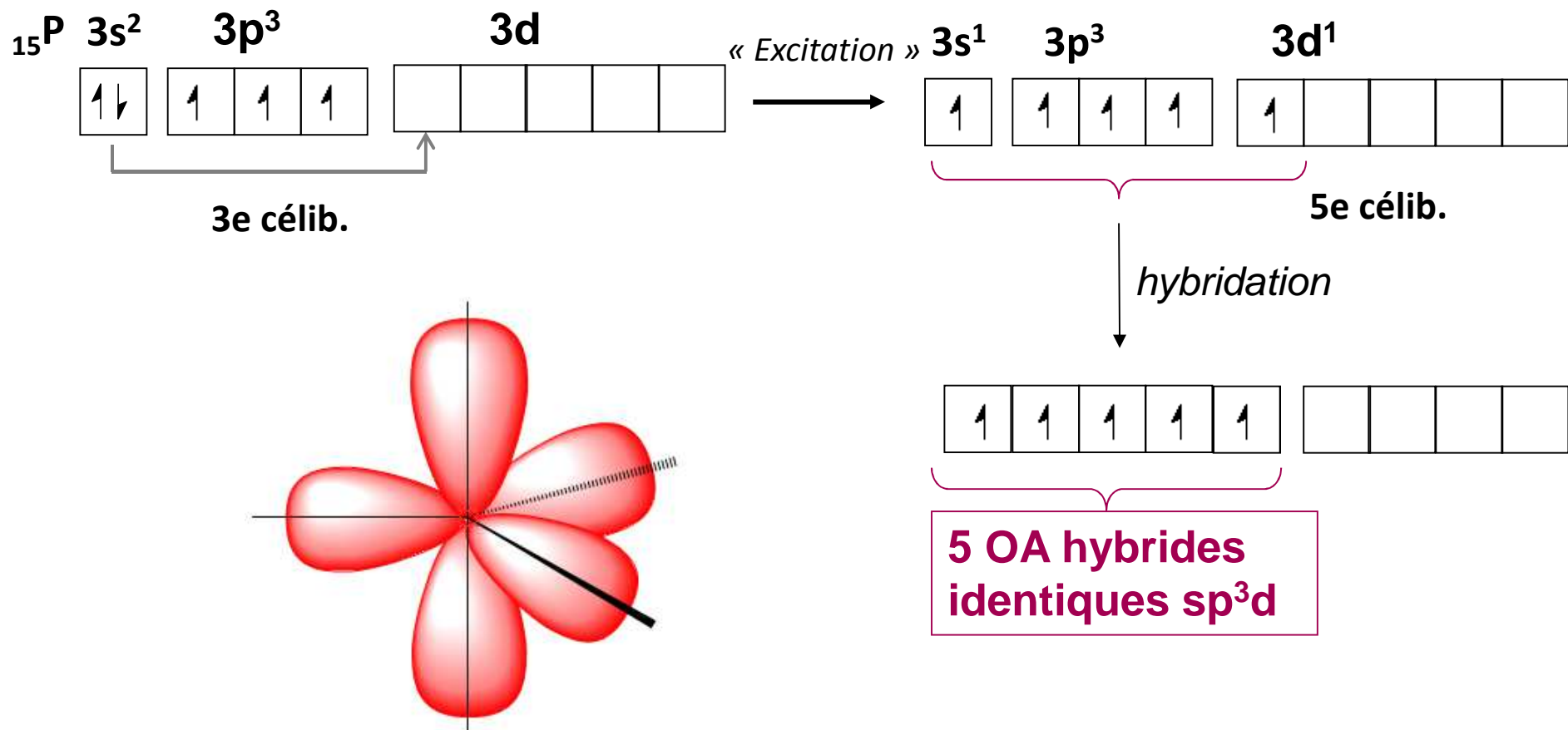


Deux systèmes  $\pi$  orthogonaux - Molécule linéaire.

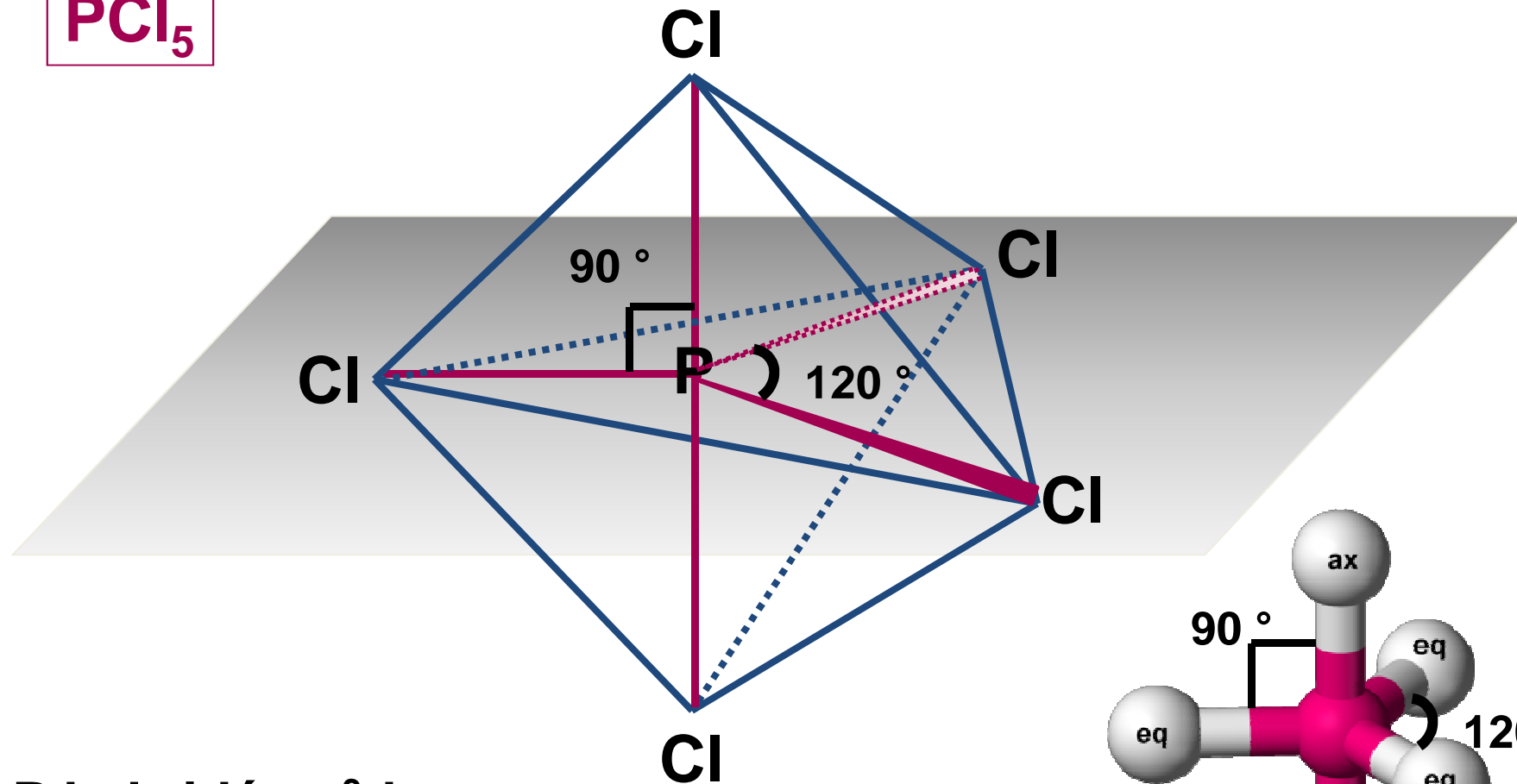
## d) L'hybridation $sp^3d$ : molécule de $PCl_5$

\* est bipyramidale (les noyaux font 2 pyramides opposées par leur base triangulaire)

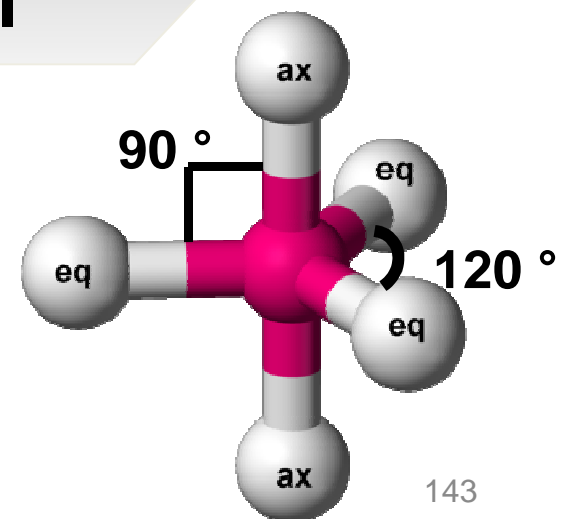
\* a 5 liaisons identiques.



# L'hybridation $sp^3d$ du phosphore explique la forme bipyramidale de la molécule



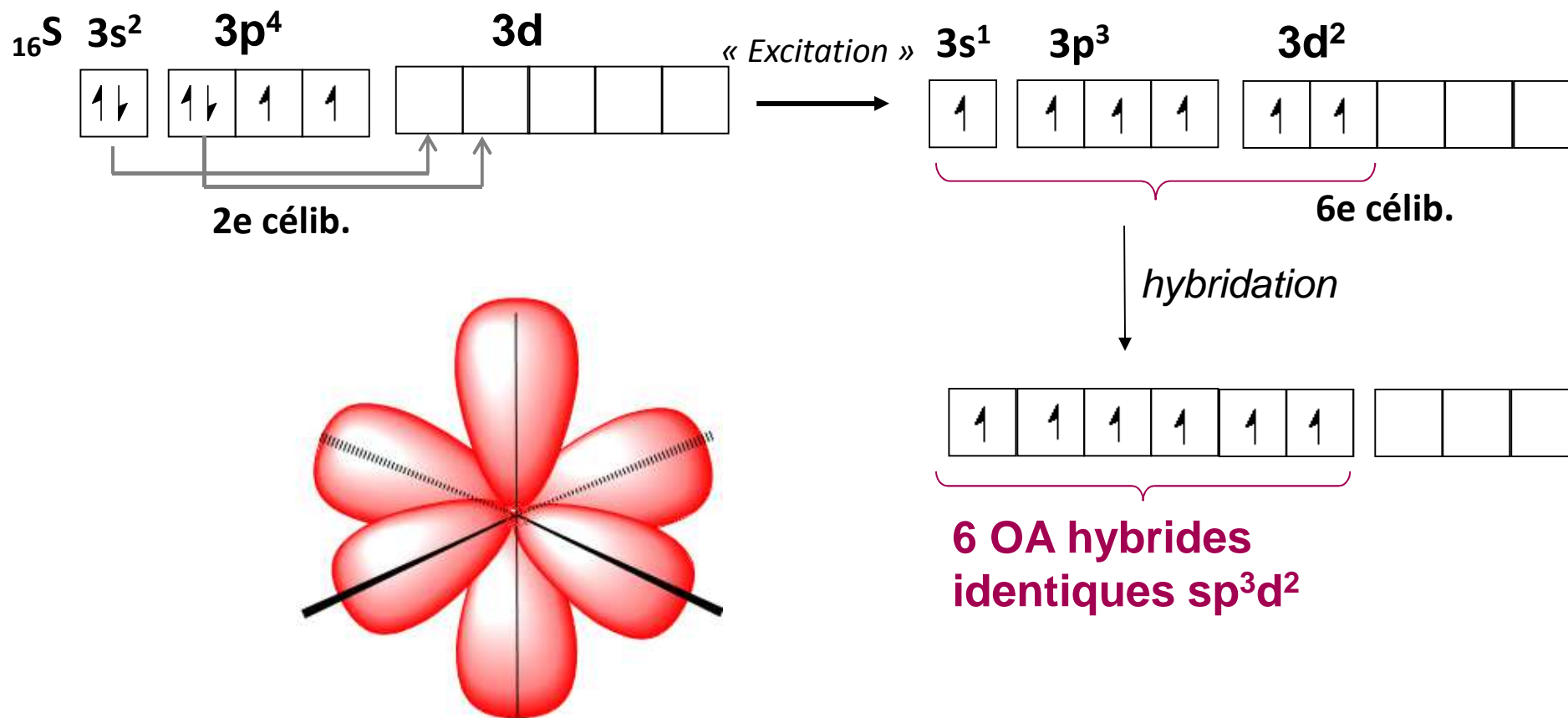
P hybridé  $sp^3d$



## e) L'hybridation $sp^3d^2$ : molécule $SF_6$

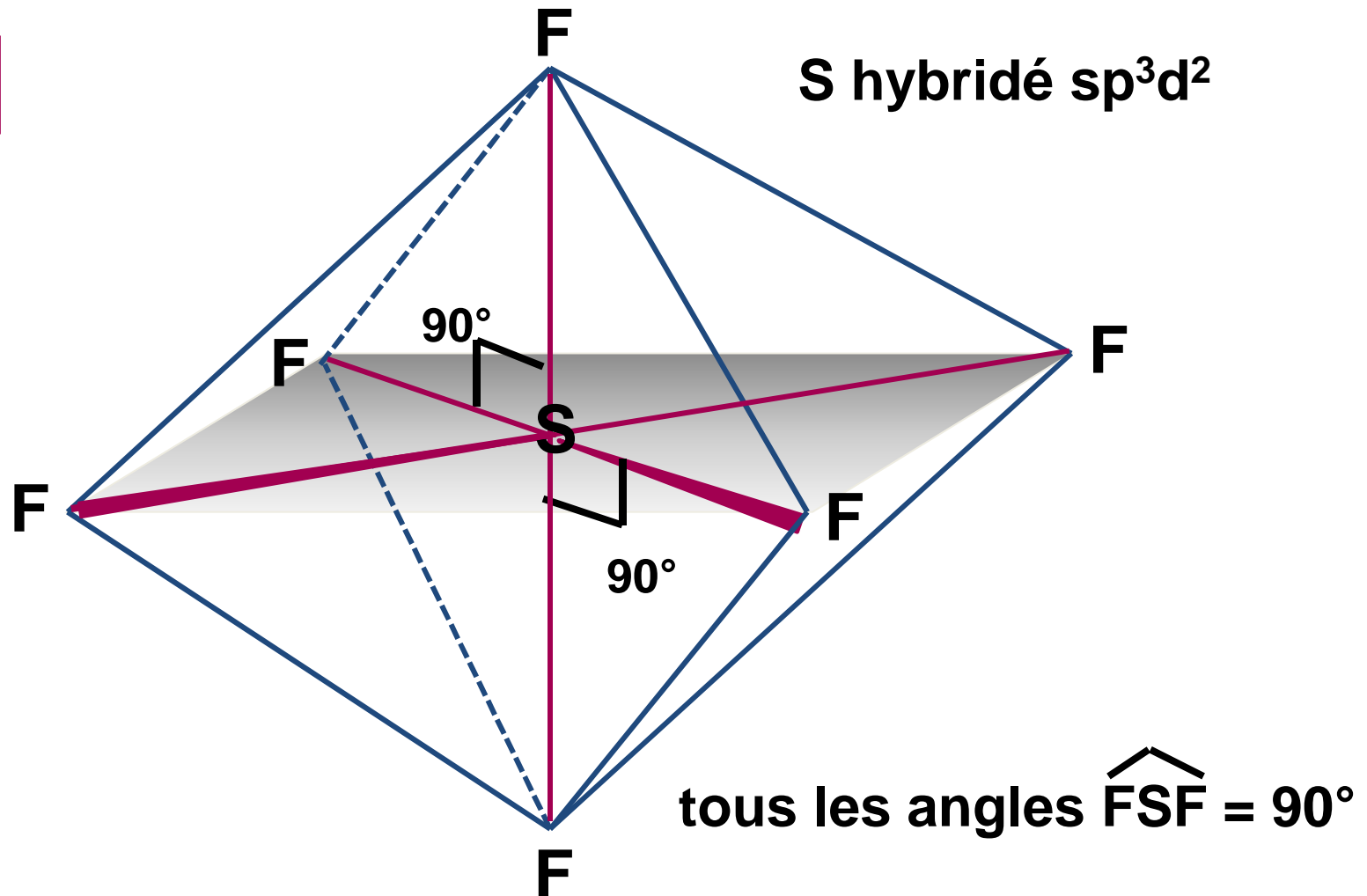
\*est octaédrique (les noyaux font un octaèdre)

\*a 6 liaisons identiques.





L'hybridation  $sp^3d^2$  du soufre explique la forme octaédrique de la molécule



Octaèdre = fig. géométrique à 8 faces

# Remarque sur la longueur et l'énergie des liaisons

---

	Longueur de liaison	Energie de liaison
<b>C — C</b>	0,154 nm	344 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>C = C</b>	0,135 nm	615 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>C ≡ C</b>	0,120 nm	812 kJ.mol <sup>-1</sup>

Plus une liaison est multiple plus elle est courte

$$l_{A \equiv B} < l_{A = B} < l_{A - B}$$

### **3 – 3. Polarité des molécules polyatomiques**

---

**Nous avons vu qu'une liaison pouvait être polarisée.**

**L'ensemble des liaisons polarisées d'une molécule peuvent aboutir à ce que la molécule elle-même soit polarisée.**

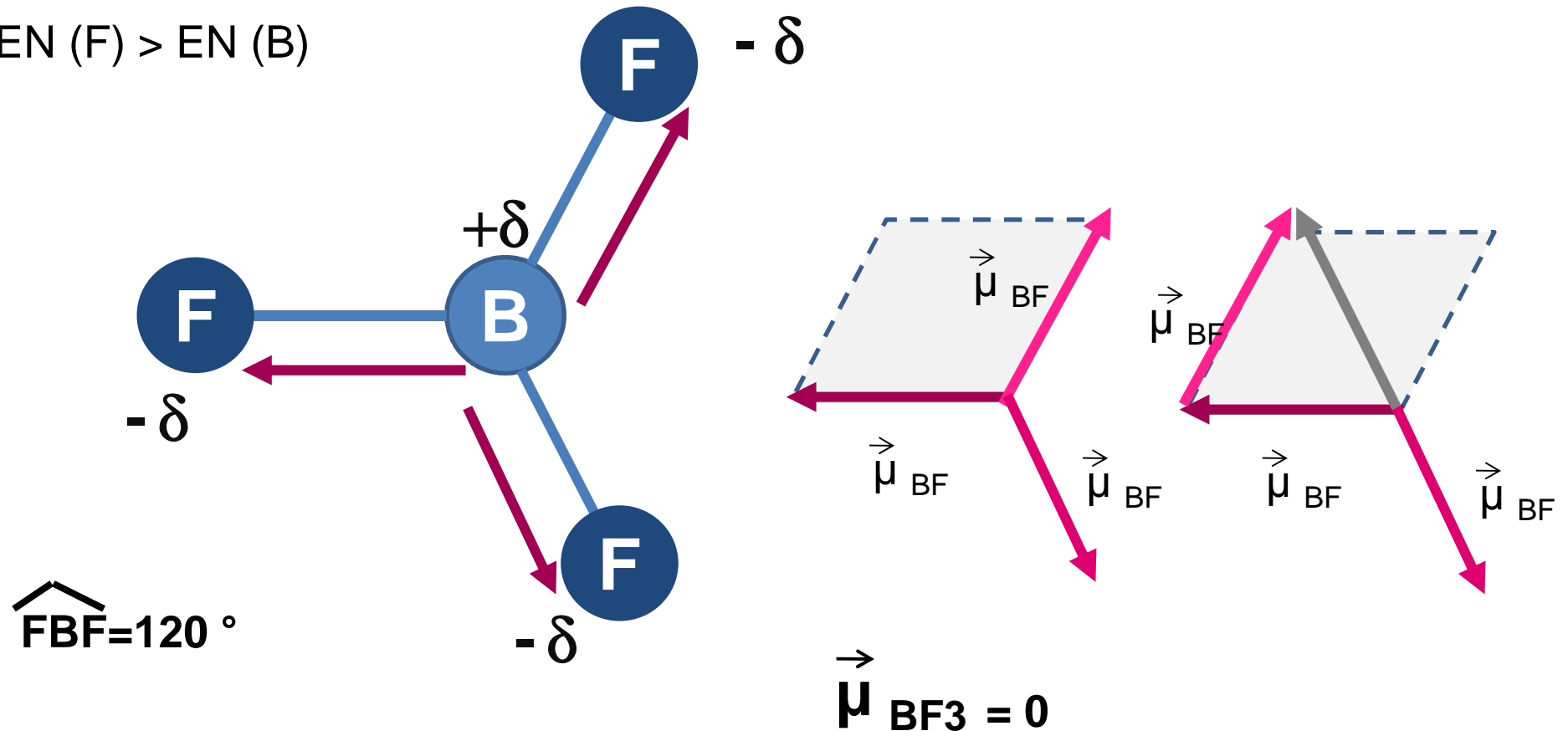
**Les molécules HF ou HCl par exemple qui n'ont qu'une liaison polarisée, sont polaires.**

**La molécule de  $\text{BF}_3$  qui possède 3 liaisons polarisées n'est pas globalement polaire.**

## a) Moment dipolaire de la molécule $\text{BF}_3$

Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison polarisée .

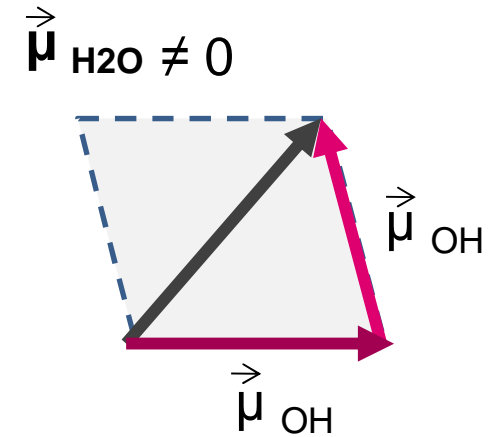
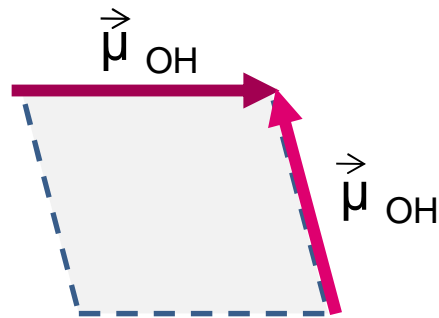
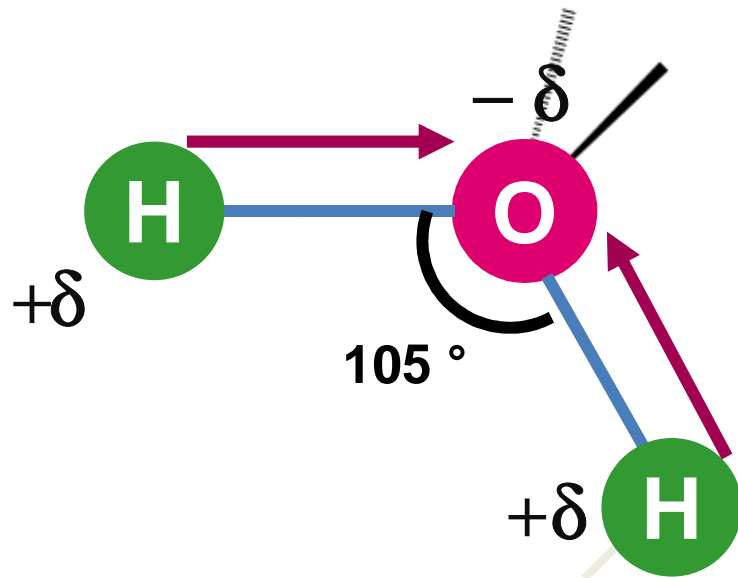
$\text{EN}(\text{F}) > \text{EN}(\text{B})$



Le vecteur somme  $\vec{\mu}_{\text{BF}_3}$  est nul  $\Rightarrow$  la molécule n'est pas polaire.

## b) Moment dipolaire de la molécule H<sub>2</sub>O

EN (O) > EN (H)



Le vecteur somme  $\vec{\mu}_{H_2O}$  est non nul  $\longrightarrow$  la molécule est polaire.

# **Chapitre III**

## **LIAISONS INTER-MOLÉCULAIRES**

# Liaisons inter-moléculaires

---

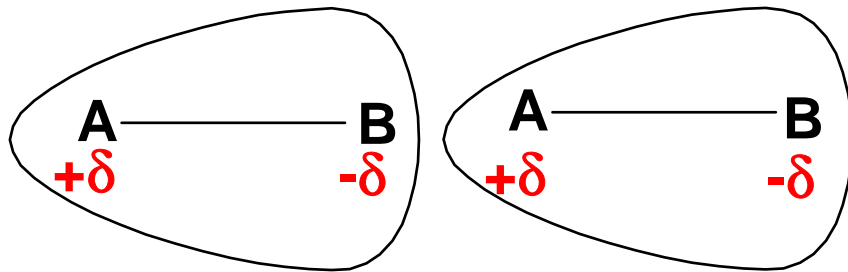
**Les molécules sont capables de s'auto-associer grâce à plusieurs types d'interactions de faible énergie :**

- interactions de Van der Waals ( $E \sim 0$  à  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )**
- liaison hydrogène ( $E \sim 10$  à  $30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )**

## **1 – Interactions de van der Waals** (au nombre de 3) :

- \* Ce sont des interactions non covalentes, de nature électrostatique**
- \* Pas de recouvrement des O.A. ou O.M. des molécules concernées**
- \* Distances entre atomes  $>$  longueur moyenne des liaisons covalentes**
- \* Elles assurent la cohésion des molécules entre elles.**

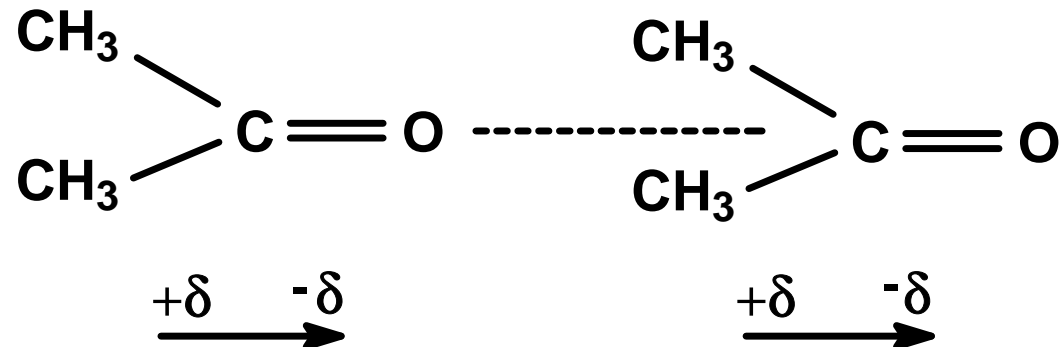
## 1 – 1. Interactions de Keesom (entre 2 molécules polaires : dipôle permanent-dipôle permanent)



Orientations des molécules polaires  
de manière à favoriser l'attraction

Ex : butane ( $T_{eb} = -0.5^{\circ}\text{C}$ ) et acétone ( $T_{eb} = +56^{\circ}\text{C}$ )

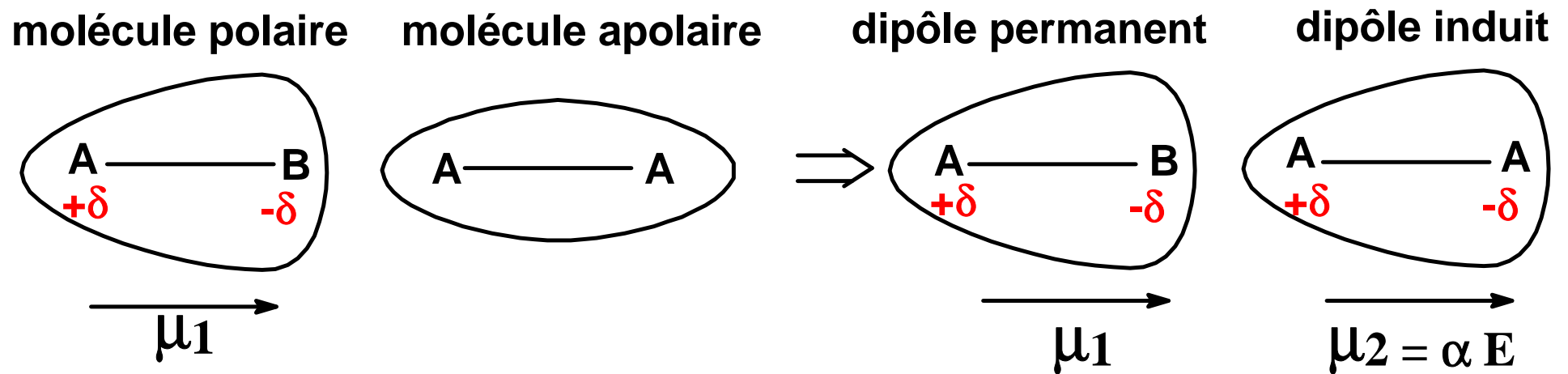
La différence de  $T_{eb}$  entre ces deux composés de masses molaires quasi-identiques, s'explique par l'existence, uniquement dans le cas de l'acétone, d'interactions de Keesom. Il faut donc fournir une énergie supplémentaire pour dissocier les molécules d'acétone et permettre un changement d'état.





## 1 – 2. Interactions de Debye (entre une molécule polaire et une moléculaire apolaire : dipôle permanent-dipôle induit)

Polarisation d'une molécule apolaire (A-A) sous l'influence d'un dipôle permanent voisin (A-B)



$\mu_1$  : moment dipolaire permanent

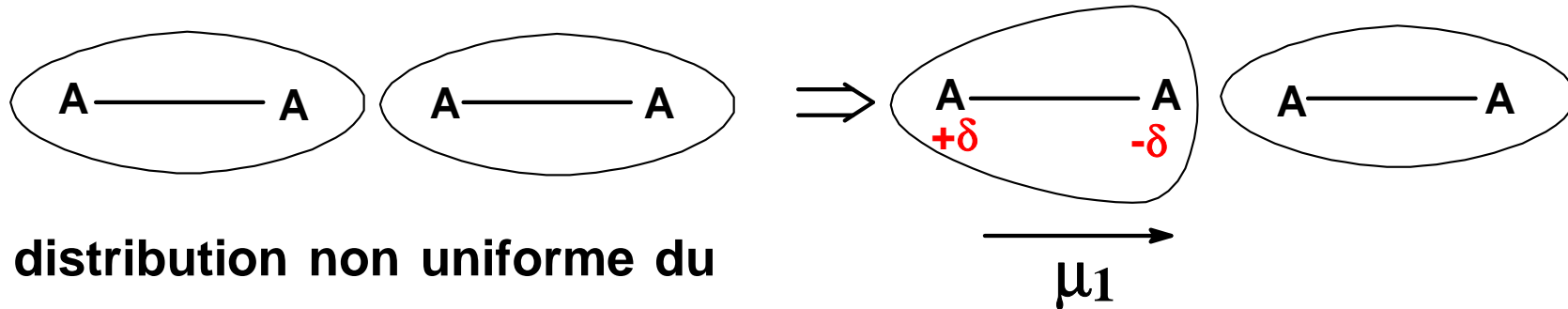
$\mu_2$  : moment dipolaire induit

$\alpha$  : polarisabilité

$E$  : champ électrique

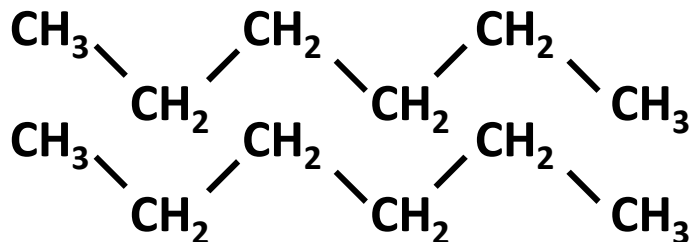
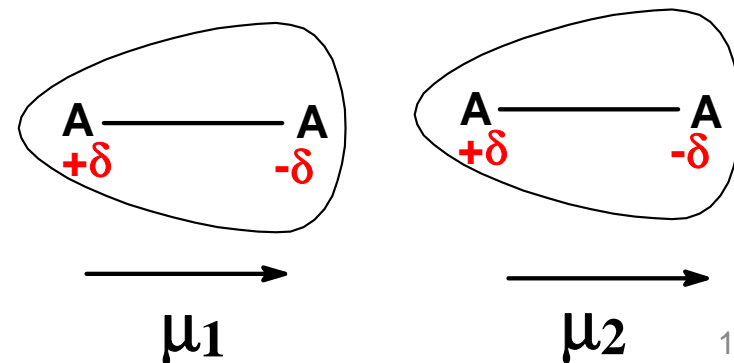
# 1 – 3. Interactions de London (entre 2 molécules apolaires : dipôle instantané - dipôle induit)

molécule apolaire    molécule apolaire    dipôle instantané    molécule apolaire



La distribution non uniforme du nuage électronique dans une molécule apolaire crée un dipôle instantané qui peut polariser les molécules adjacentes.

dipôle instantané    dipôle induit



## Remarques :

**1/ Les molécules polaires (interactions dipôle – dipôle) possèdent aussi des forces de London (car elles ont des protons et des électrons).**

**2/ Dans une molécule chargée, contrairement à ce que l'on pourrait croire à priori, ce sont les forces de London qui sont, et de très loin, les plus importantes quantitativement. Les interactions de London interviennent dans toutes les espèces polaires ou apolaires.**

***Exemple:* H-Cl**

**Interaction de Keesom = 3,30 KJ.mol<sup>-1</sup>**

**Interaction de Debye = 1,00 KJ.mol<sup>-1</sup>**

**Force de London = 16,80 KJ.mol<sup>-1</sup>**

# Comment varient ces forces de van der Waals ?

---

Puisque ce sont les liaisons de London qui priment, quantitativement, plus les molécules ont de protons et d'électrons, c'est à dire plus leur masse molaire augmente plus ces forces sont grandes.

## Règle:

La température d'ébullition d'un corps (passage de l'état liquide à l'état gazeux par rupture des liaisons intermoléculaires) est d'autant plus élevée que sa masse molaire est grande.

## Exemples :

**Cl : Z = 17**

**T<sub>ébullition</sub> Cl<sub>2</sub> = - 34°C**

**gaz à T ambiante**

**<**

**Br : Z = 35**

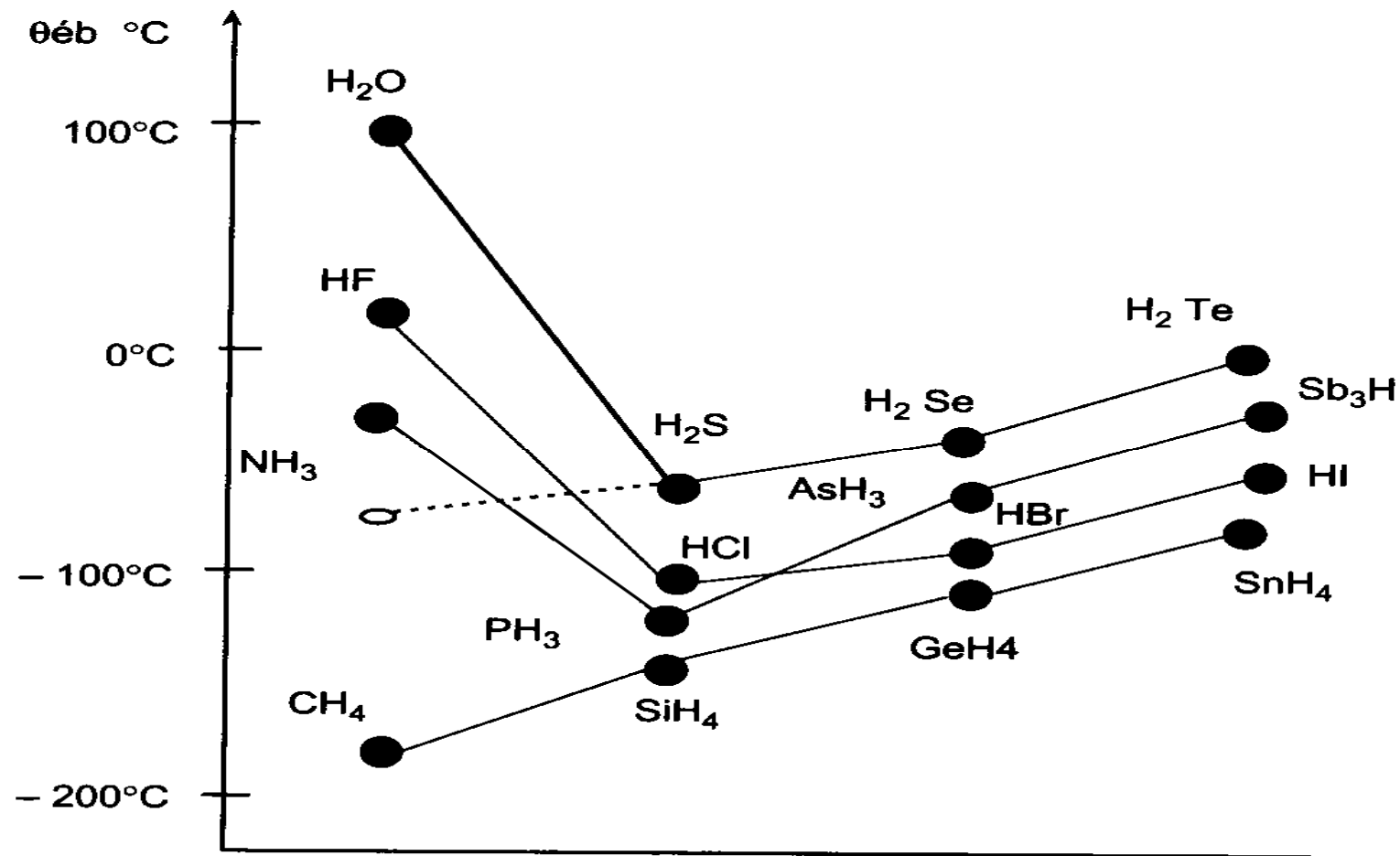
**T<sub>ébullition</sub> Br<sub>2</sub> = + 59°C**

**liquide à T ambiante**

MM / g.mol <sup>-1</sup>		T ébullition /°C
34	H <sub>2</sub> S	-61
81	H <sub>2</sub> Se	-42
130	H <sub>2</sub> Te	+2

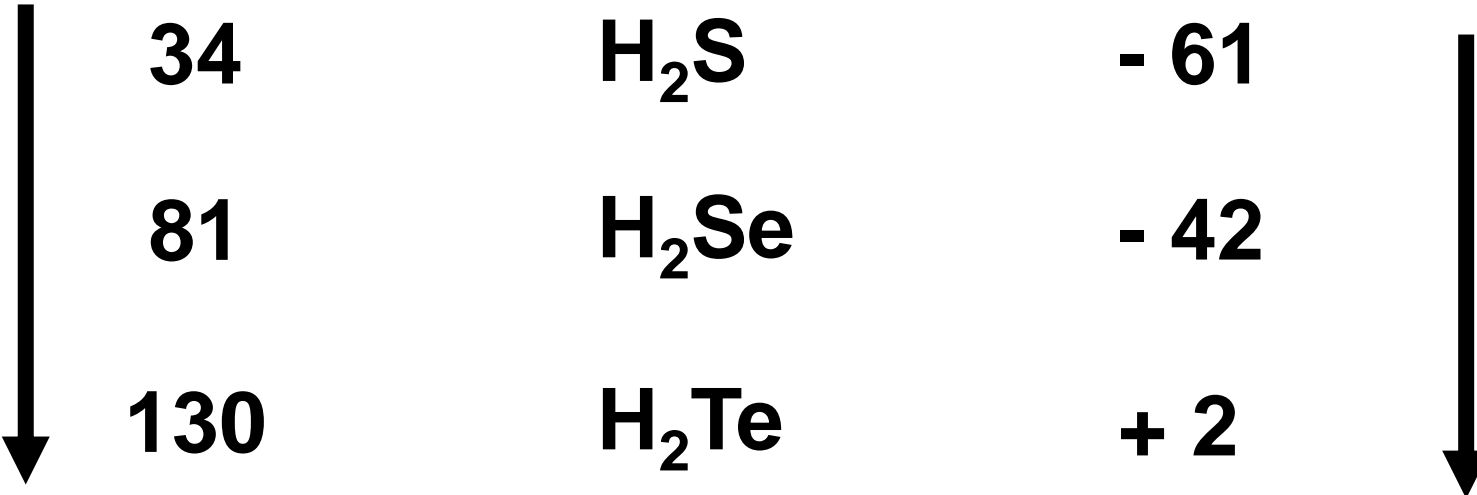
## 2 – Liaison hydrogène

### 2 - 1 Mise en évidence



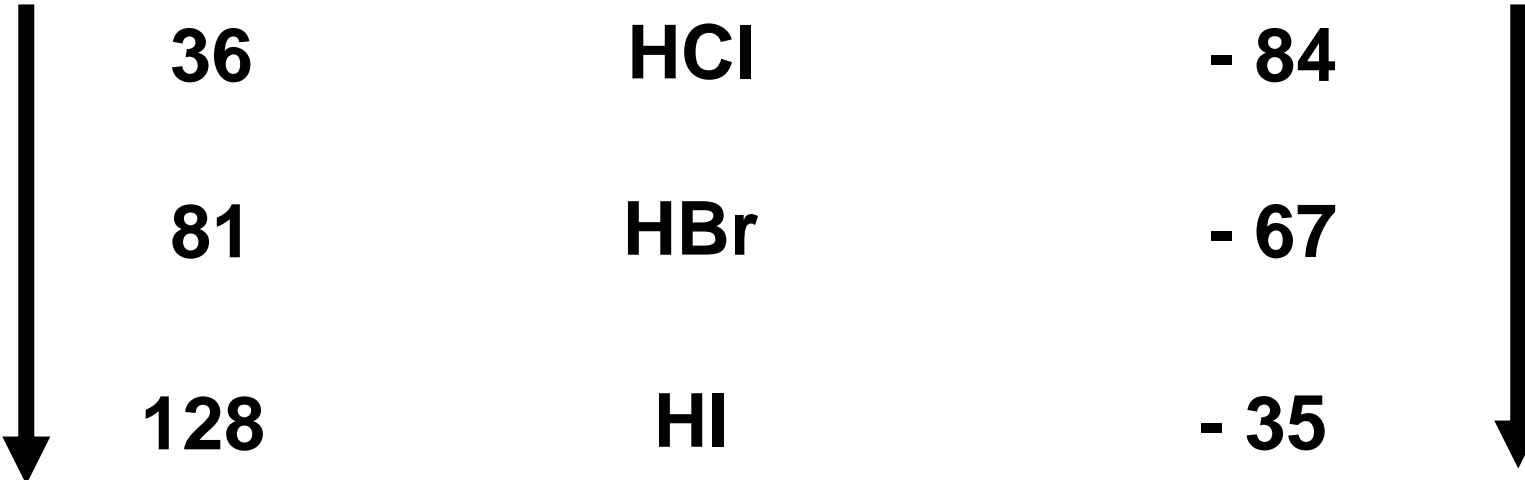
## Exemple 1 :

MM / g.mol <sup>-1</sup>		TE /°C
18	H <sub>2</sub> O	100
34	H <sub>2</sub> S	- 61
81	H <sub>2</sub> Se	- 42
130	H <sub>2</sub> Te	+ 2



## Exemple 2 :

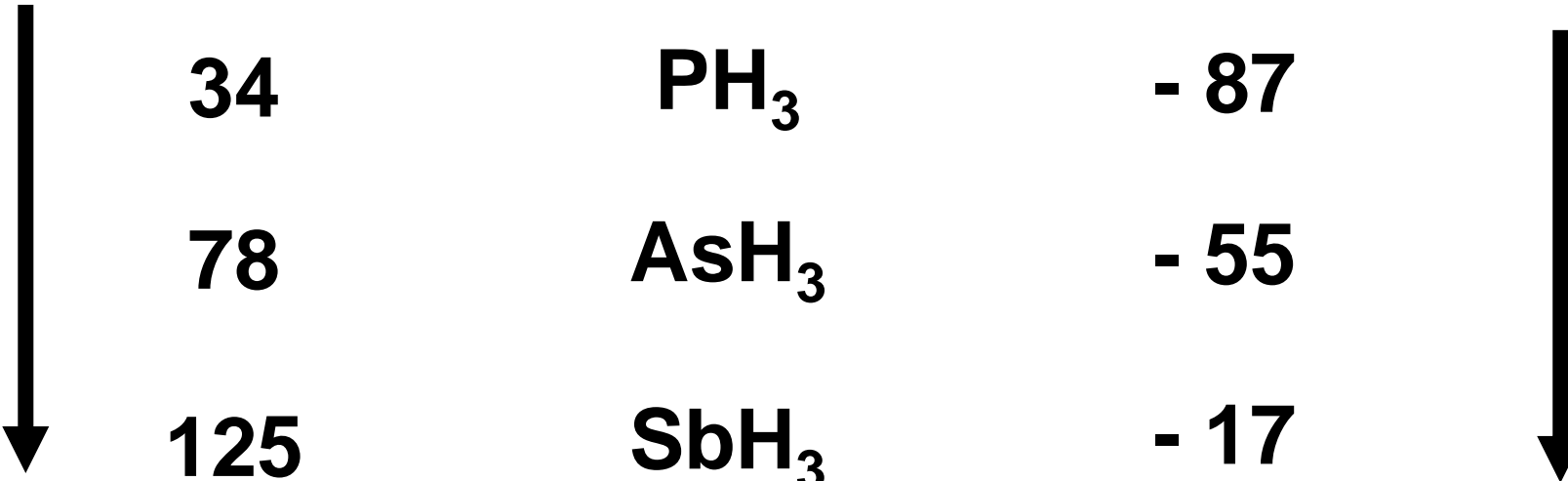
MM / g.mol <sup>-1</sup>		TE /°C
20	HF	+ 19
36	HCl	- 84
81	HBr	- 67
128	HI	- 35





## Exemple 3:

MM /g.mol <sup>-1</sup>		TE /°C
17	NH <sub>3</sub>	- 33
34	PH <sub>3</sub>	- 87
78	AsH <sub>3</sub>	- 55
125	SbH <sub>3</sub>	- 17



**3 exceptions:       $\text{H}_2\text{O}$        $\text{HF}$        $\text{NH}_3$       Pourquoi ?**

---

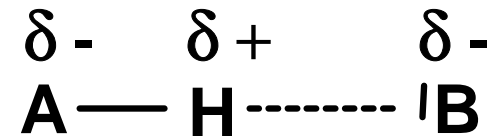
**Parce que les atomes liés à l'hydrogène (F, N,O) sont :**

- \* petits**
- \* très électronégatifs**
- \* et qu'ils possèdent des doublets libres**

## 2 – 2. Nature de la liaison hydrogène

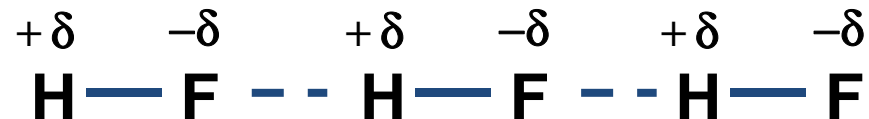
---

Elle est plus forte que les interactions de Van der Waals



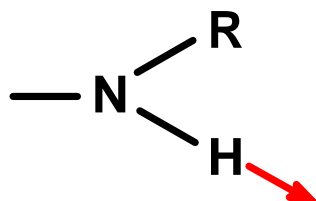
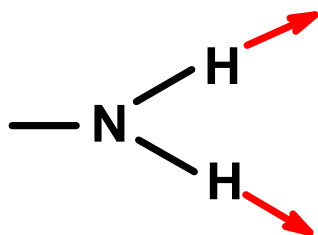
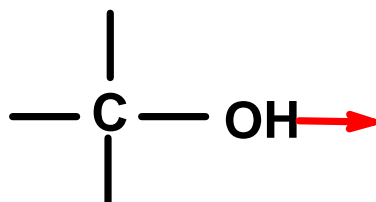
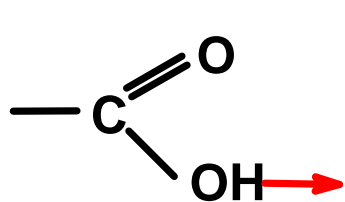
Pour former une liaison hydrogène, il faut:

- \* un atome électronégatif A (O, N, F) lié par une liaison covalente polarisée à un atome d'hydrogène H → **donneur de liaison hydrogène**
- \* un autre atome B électronégatif qui porte un doublet libre → **accepteur de liaison hydrogène**
- \* que l'atome B soit petit → O, N, F

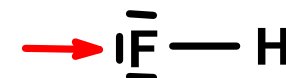
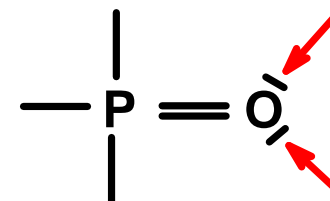
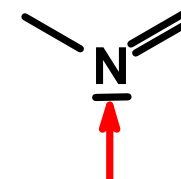
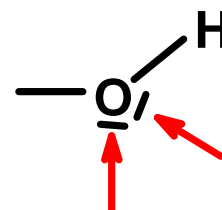
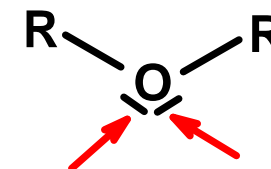
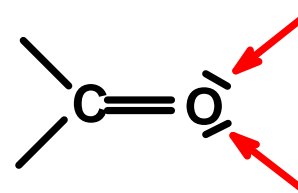


# Principaux groupes donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène

## Donneurs



## Accepteurs



La liaison hydrogène est une liaison intermoléculaire plus forte que les autres, qui se rencontre si, et seulement si, un hydrogène fait un « pont » entre 2 des 3 atomes suivants : F, N, O.

F — H ..... F ou N ou O

N — H ..... F ou N ou O

O — H ..... F ou N ou O

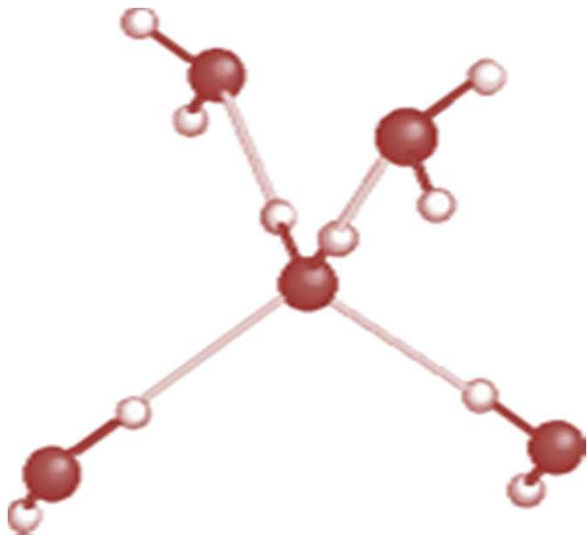
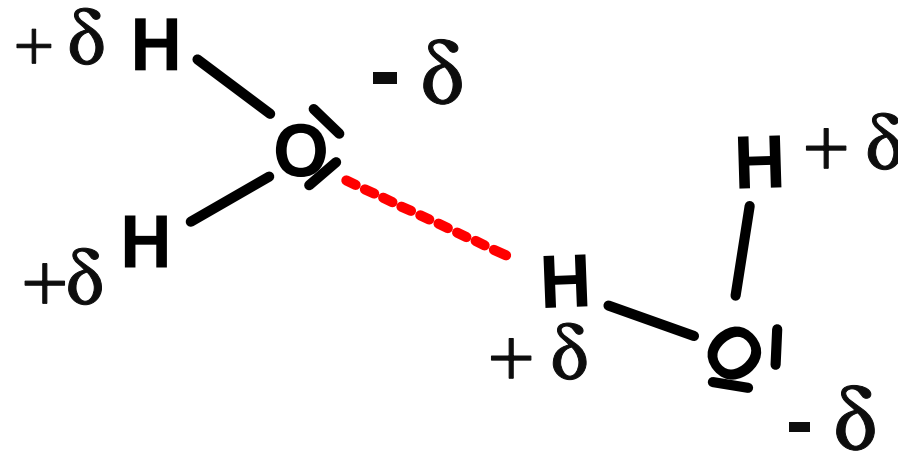


liaison hydrogène (10 à 30 kJ.mol<sup>-1</sup>)

*(la liaison hydrogène ne fait pas partie des liaisons de van der Waals)*

- **Liaisons Hydrogène intermoléculaires**

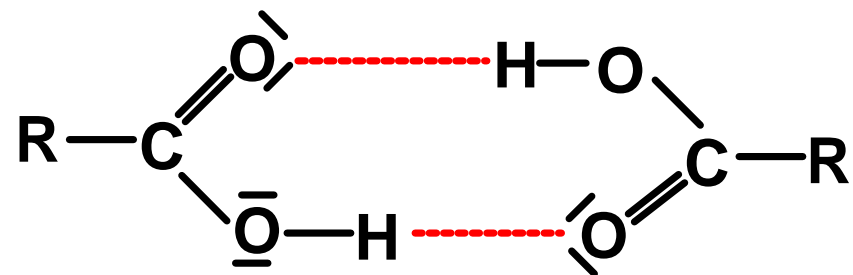
➤ **H<sub>2</sub>O**



**Structure de la glace**

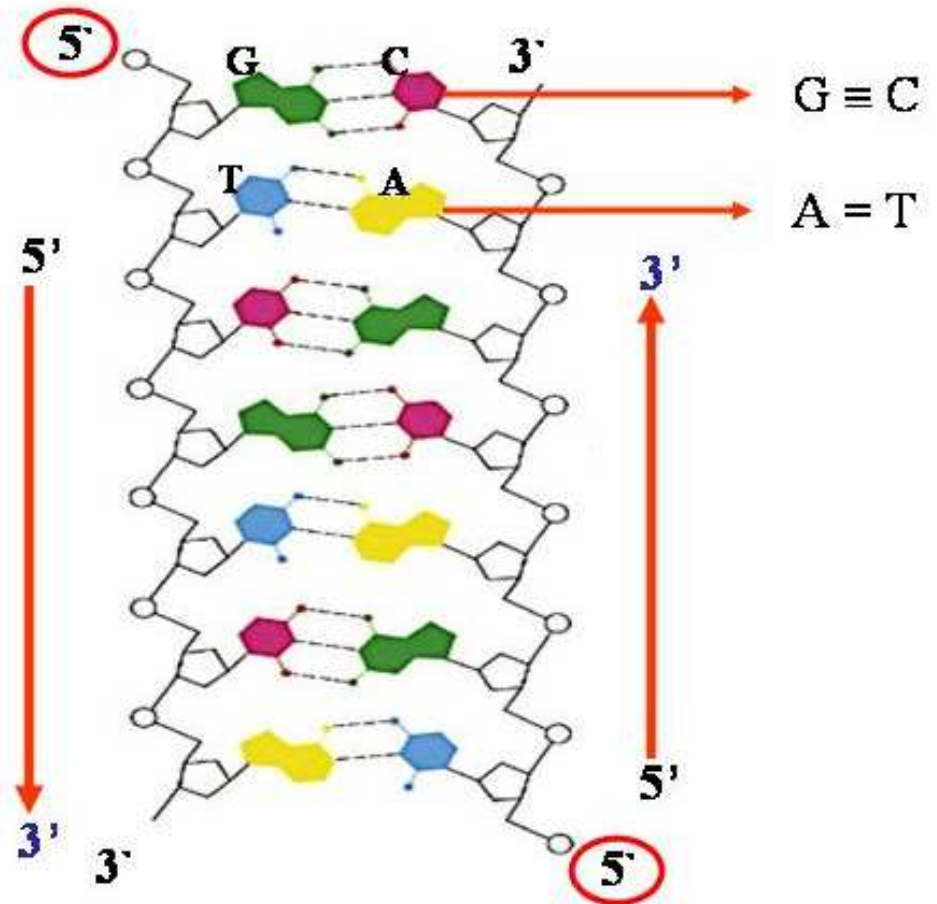
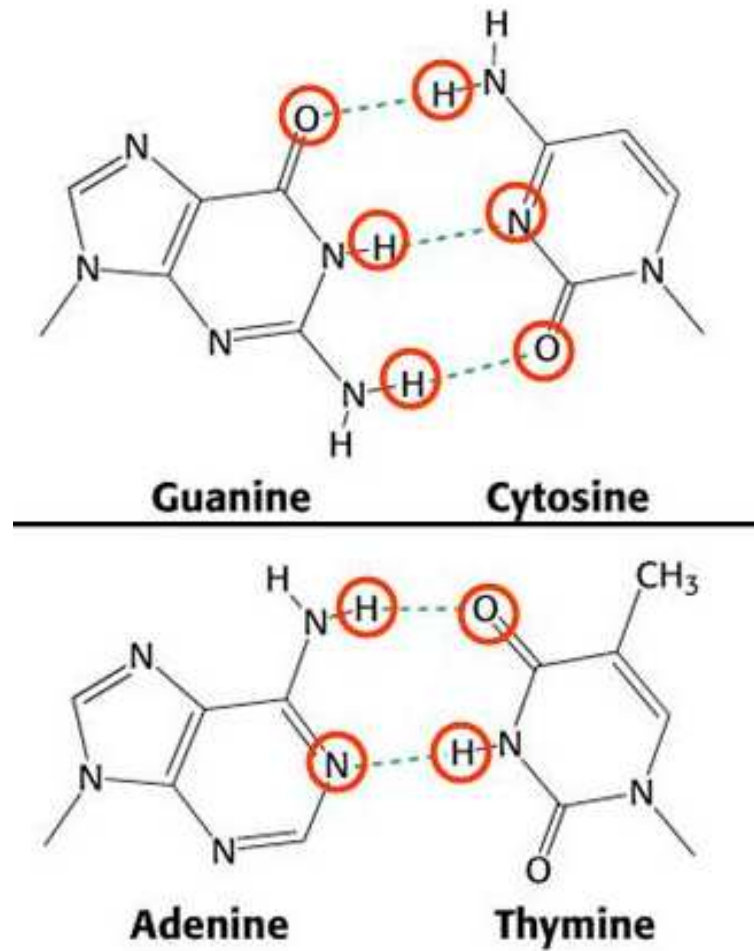
Le doublet libre de O et la charge + de H s'attirent fortement et créent une liaison hydrogène.

## ➤ Acides carboxyliques



**Formation de dimères stables**

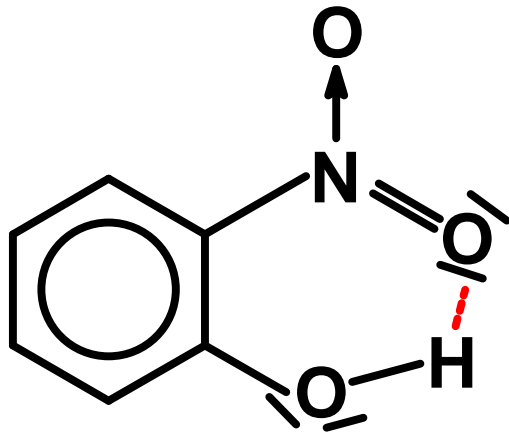
## ➤ Appariement complémentaire des bases d'un brin d'ADN



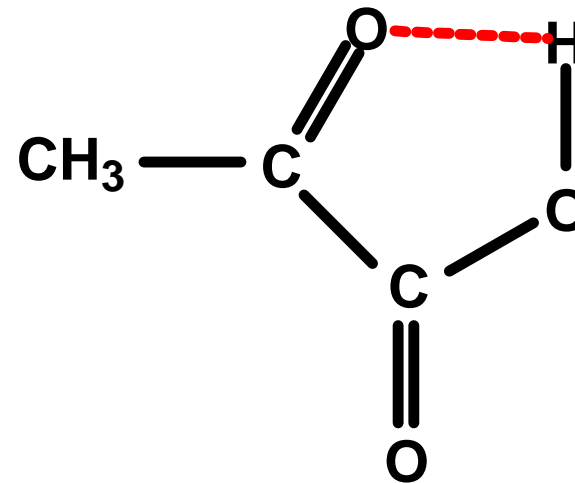


- **Liaisons Hydrogène intramoléculaires**

---



*Ortho*-nitrophénol



Acide pyruvique

- Conséquence sur les températures de changement d'état

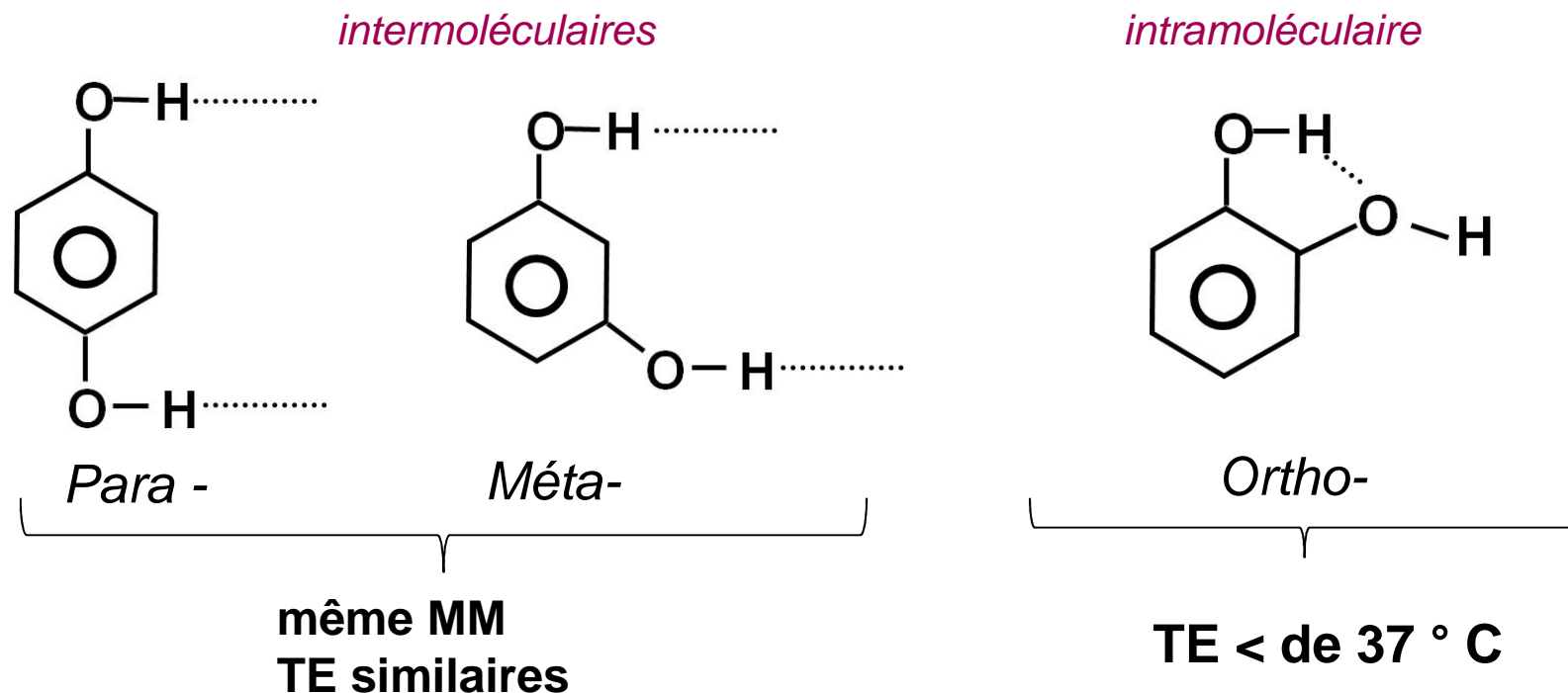
\* Liaisons Hydrogène **inter**moléculaires

⇒ augmentation des  $T_{\text{ebullition}}$  et  $T_{\text{fusion}}$

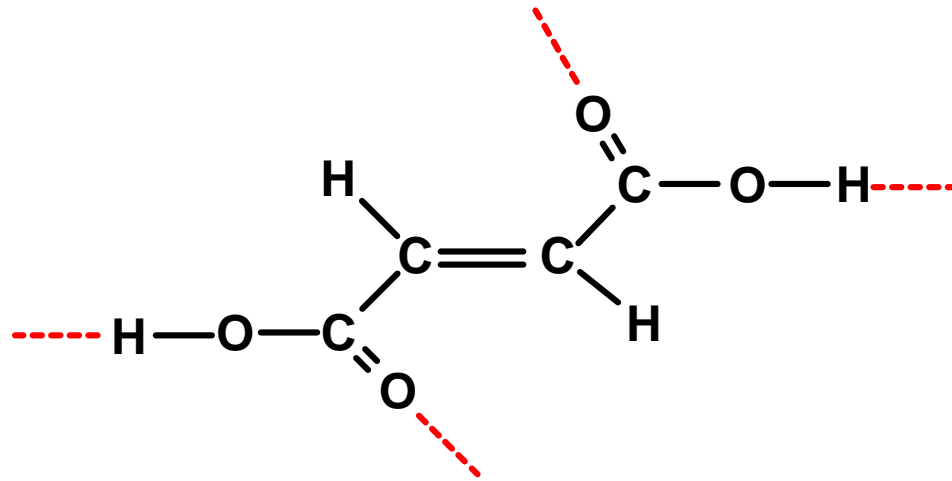
\* Liaisons Hydrogène **intra**moléculaires

⇒ diminution des  $T_{\text{ebullition}}$  et  $T_{\text{fusion}}$

Exemple : diphénol

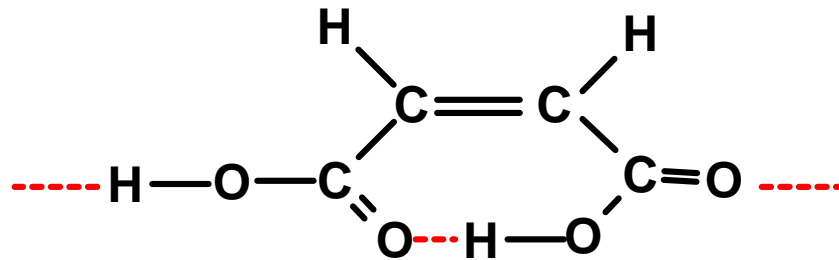


## Acide fumarique (E) ou (trans)



T de fusion = 287 °C

## Acide maléique (Z) ou (Cis)



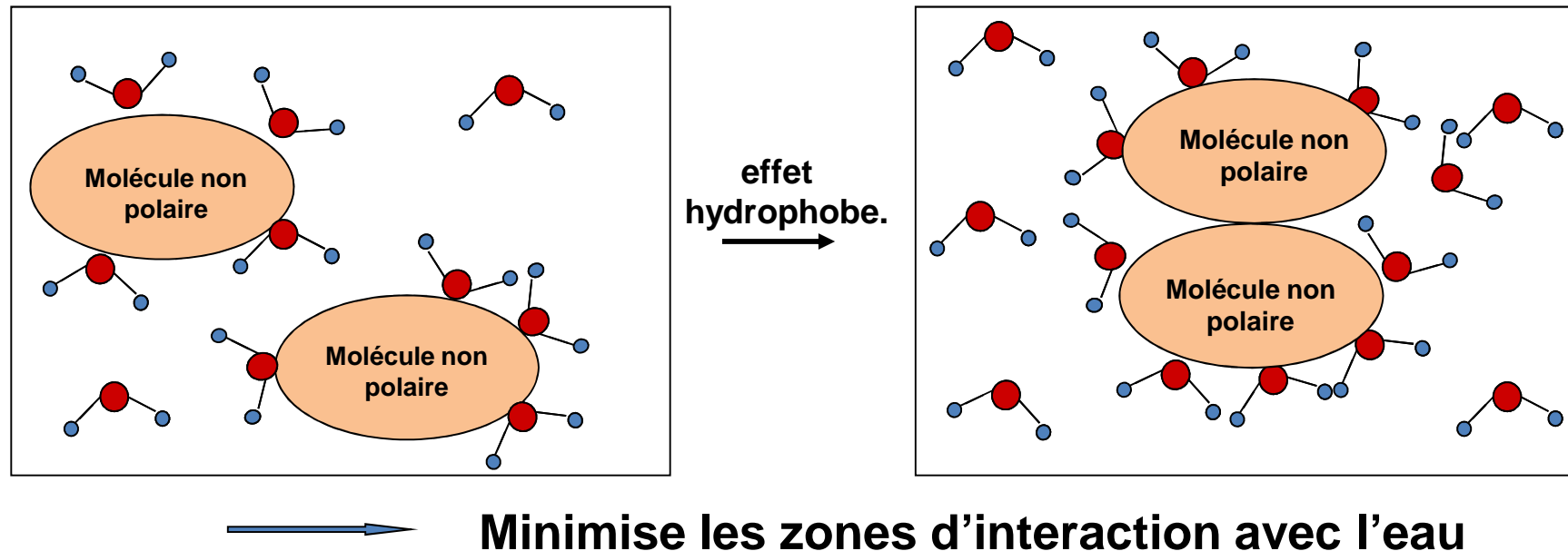
T de fusion = 137 °C

1 liaison «intra» donc moins de liaisons « inter »

### 3 - Effet hydrophobe

Un composé hydrophobe est un composé apolaire « qui n'aime pas l'eau ». Ex. huiles, hydrocarbures...

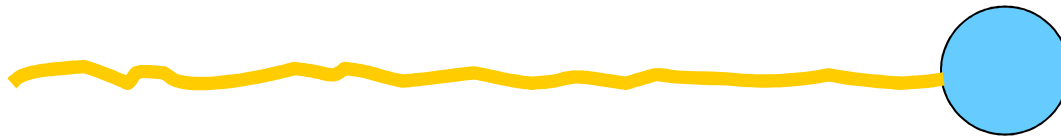
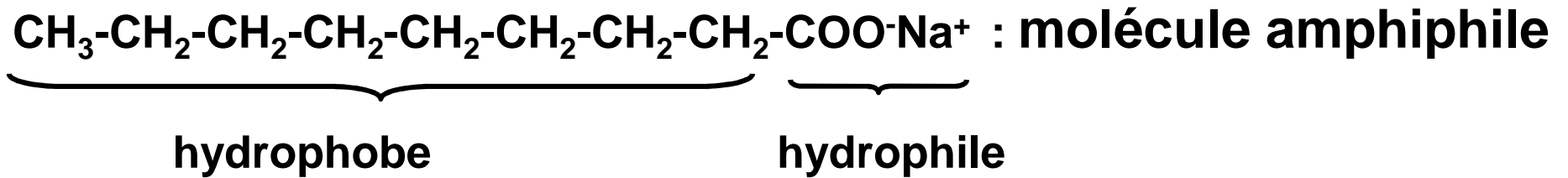
Si l'on met des molécules d'huile dans de l'eau, elles auront tendance à se regrouper de façon à minimiser leur contact avec l'eau jusqu'à former une phase distincte : c'est ce que l'on appelle l'effet hydrophobe.



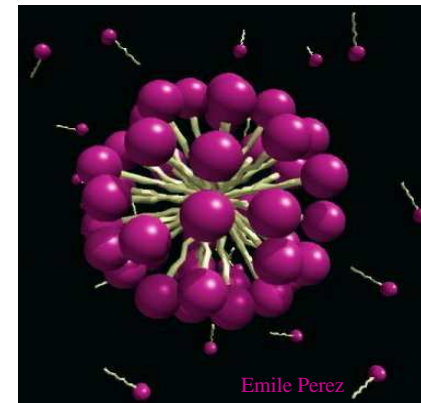
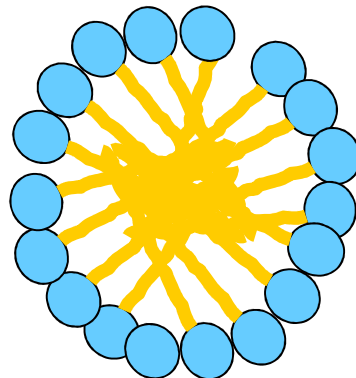
Les molécules **d'huile** sont maintenues entre elles par des forces de London

- **Conséquences de l'effet hydrophobe**

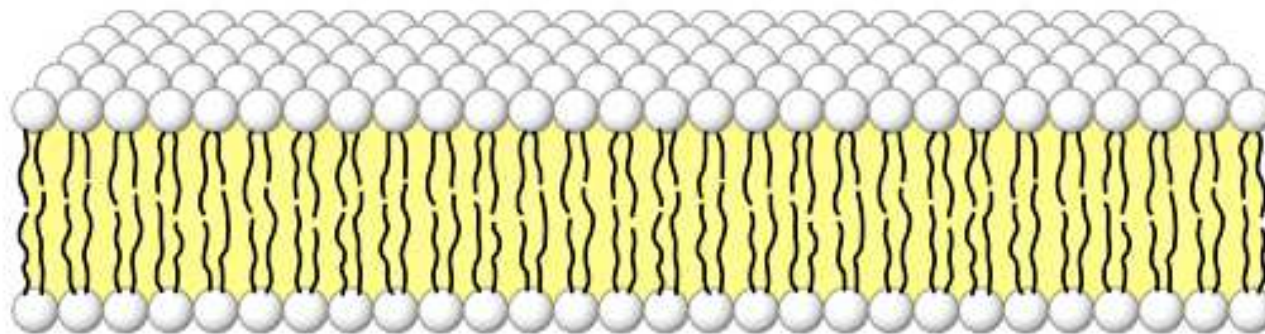
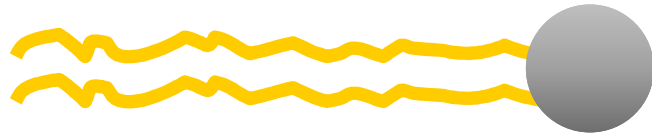
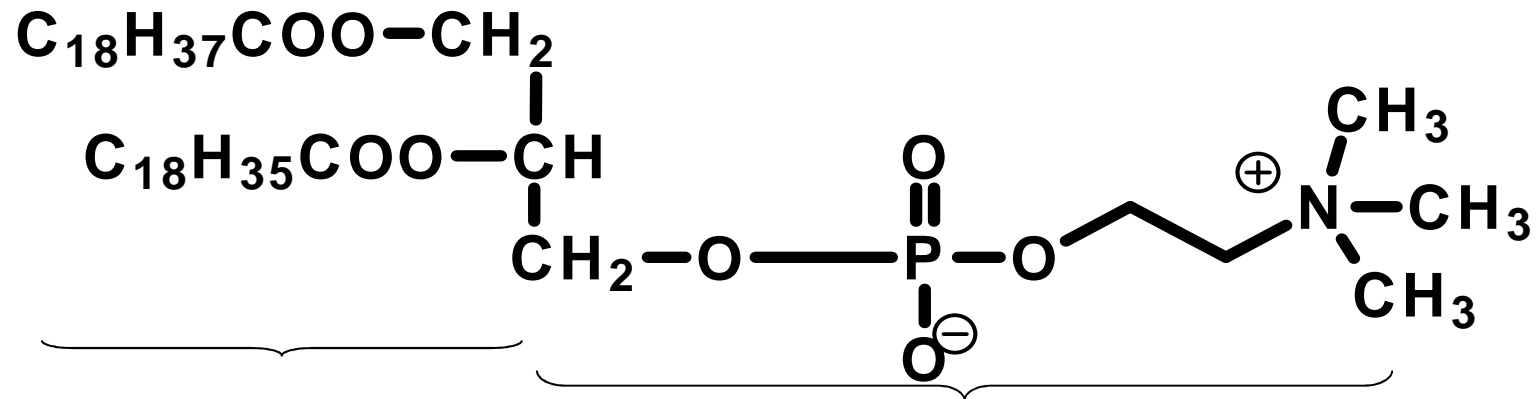
## Exemple 1 : le savon



Dans l'eau, sous l'effet hydrophobe, les chaînes hydrophobes se regroupent entre elles et les parties hydrophiles restent dans l'eau pour former des **micelles**



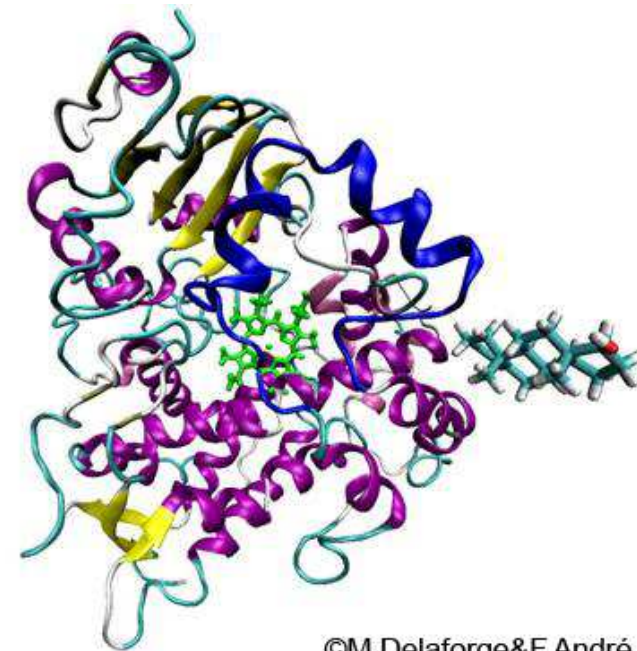
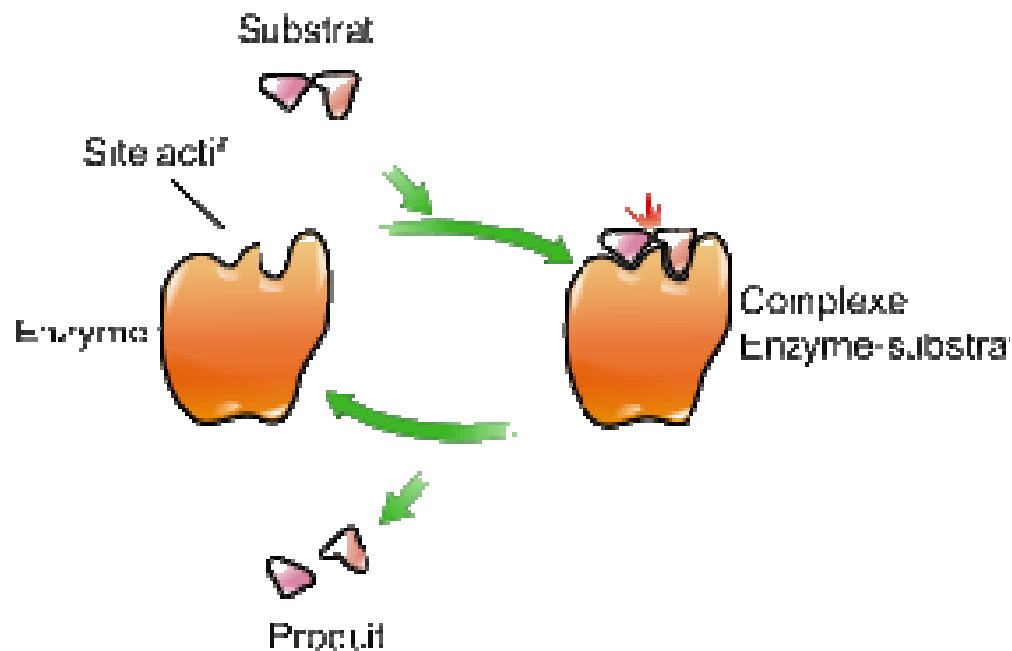
## Exemple 2 : phospholipides (bicouche lipidique)



} Bicouche  
phospholipidique

## 4 - Importance biologique des liaisons de faible énergie

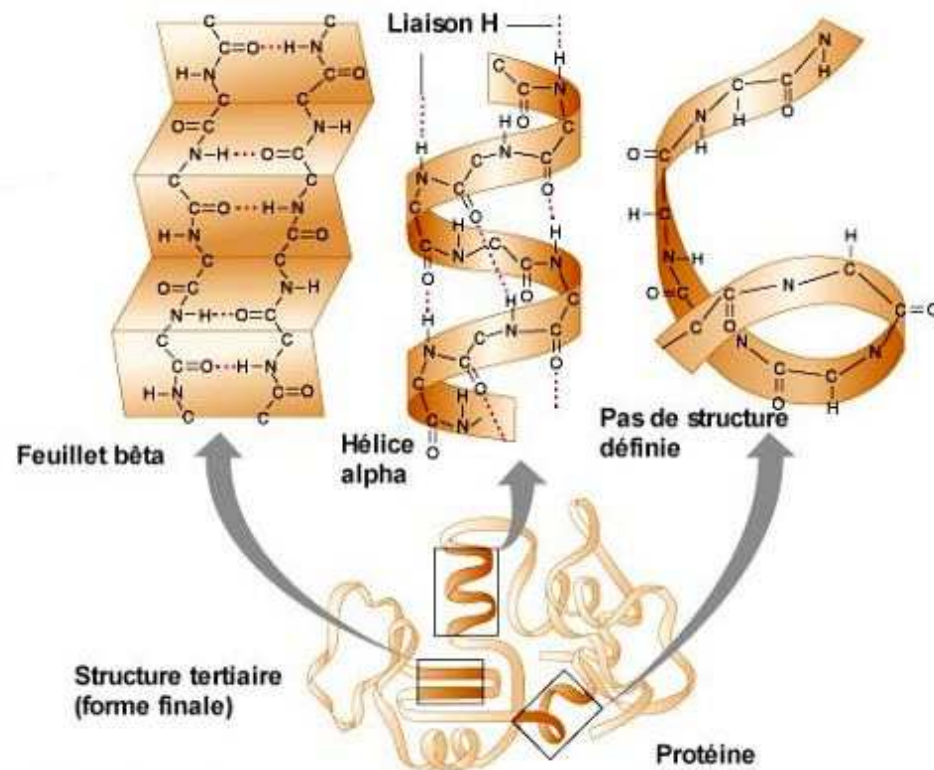
- \* **Double hélice de l'ADN**  
(appariement des bases puriques et pyrimidiques)
- \* **Reconnaissance**  
(enzyme-substrat, récepteur-hormone, anticorps-antigène...)



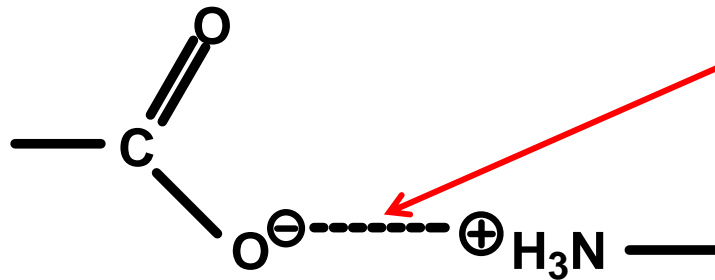
©M.Delaforge&F.André

Structure du Cytochrome P450 3A4 avec pré-positionnement d'un substrat (testostérone)

# Structures secondaire, tertiaire et quaternaire des protéines (hélices $\alpha$ et feuillet $\beta$ )

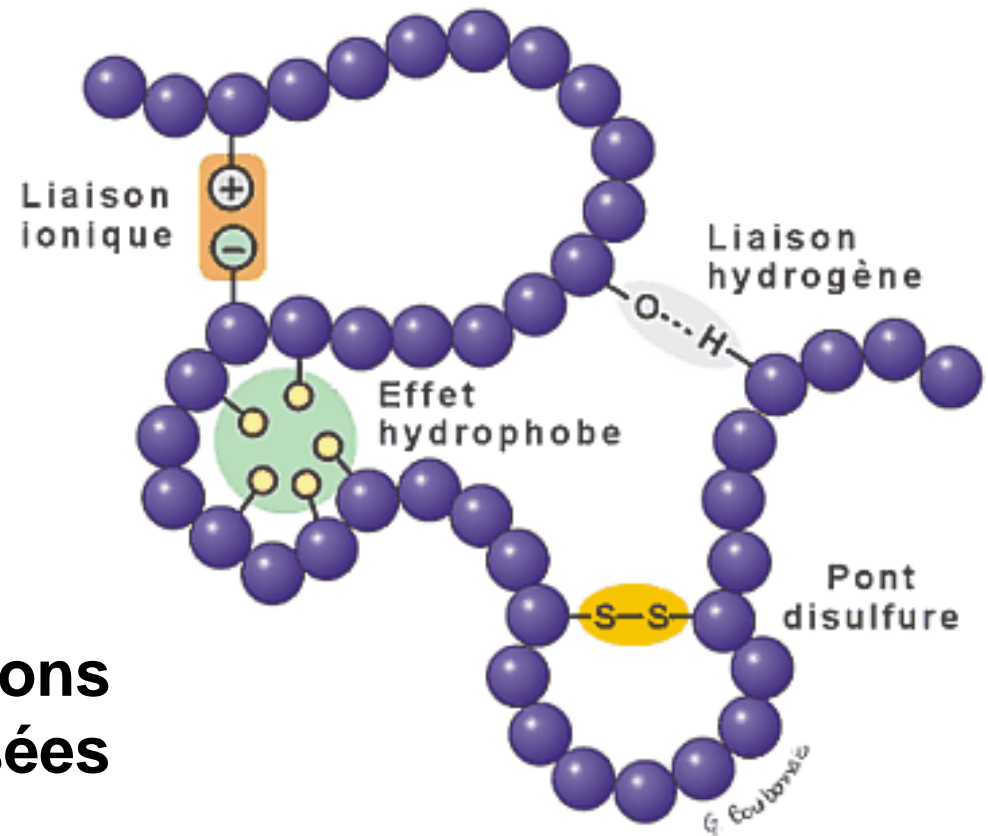






**Attraction entre 2 fonctions polaires de charges opposées (paire d'ions)**

**(Energie de l'ordre de  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )**



## **Chapitre IV**

# **ELEMENTS DE THERMODYNAMIQUE POUR LA CHIMIE ET LA BIOCHIMIE**

# 1. INTRODUCTION

✱ Toutes les réactions chimiques s'accompagnent d'échanges d'énergie.

**La thermodynamique chimique** est l'étude des transferts d'énergie au cours des réactions chimiques.

✱ Elle s'applique à toutes les branches de la science :

E. chimique      E. mécanique      E. Lumineuse (photosynthèse)

✱ Il est possible d'expliquer les phénomènes biologiques grâce à la thermodynamique (contraction musculaire, transports membranaires, respiration cellulaire, voies métaboliques ...)

✳ La thermodynamique permet de prévoir :

- l'évolution des systèmes chimiques (dans quel sens se produira une réaction)
- la composition du milieu réactionnel à l'équilibre
- la quantité d'énergie échangée.

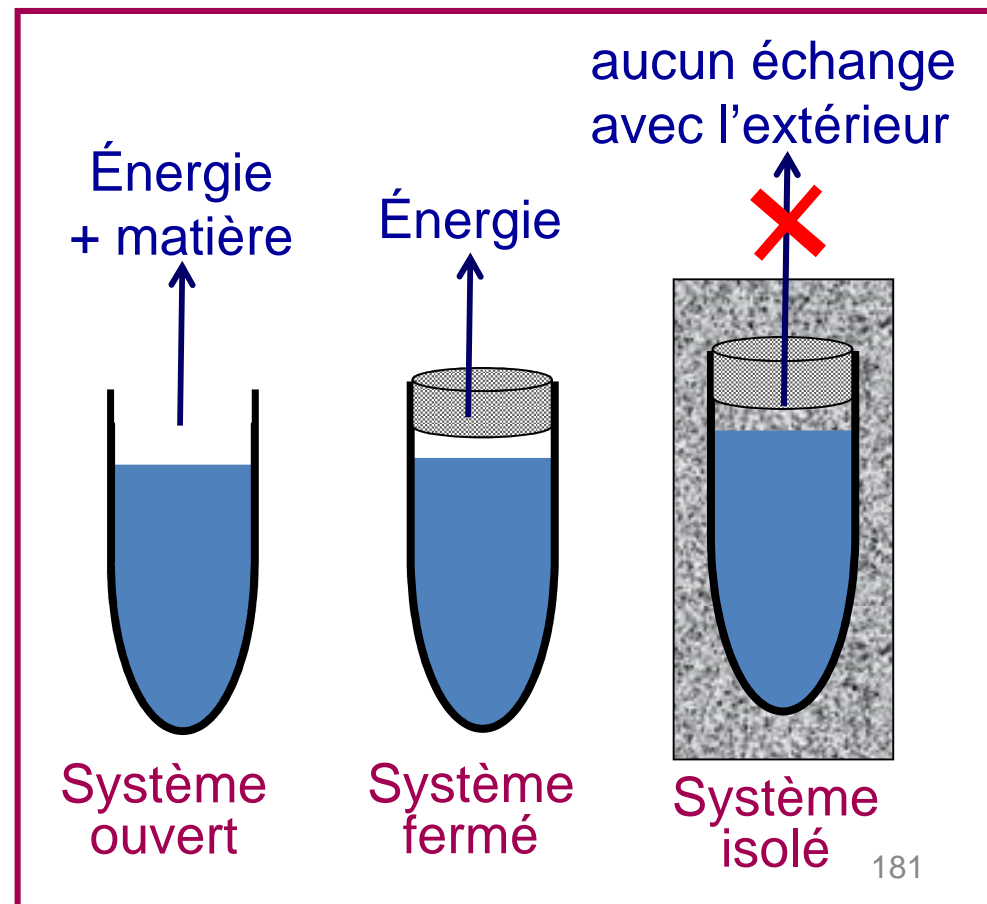
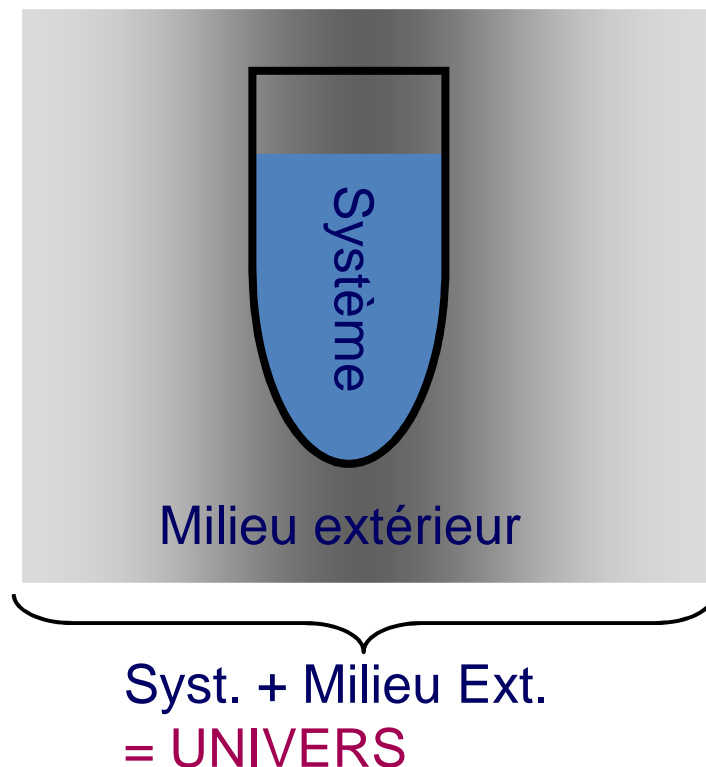
✳ Pas d'intervention directe du temps (cinétique)

✳ se réfère uniquement aux états initial et final  $\Rightarrow$  bilan

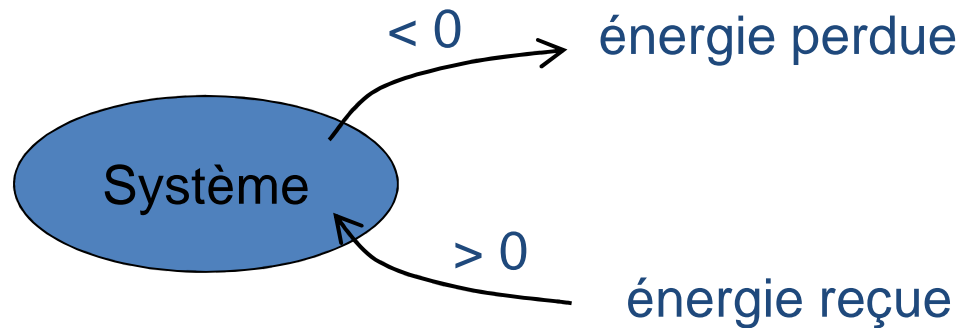
## 2. DEFINITIONS

### 2.1. Notion de système en thermodynamique

- **Système** : partie de l'univers que l'on étudie (milieu réactionnel, cellule vivante...)
- **Milieu extérieur** = le reste de **l'univers** (d'où sont faites les observations)



## 2.2. Conventions de signe.



- l'énergie fournie par le système est *négative*
- l'énergie reçue par le système est *positive*

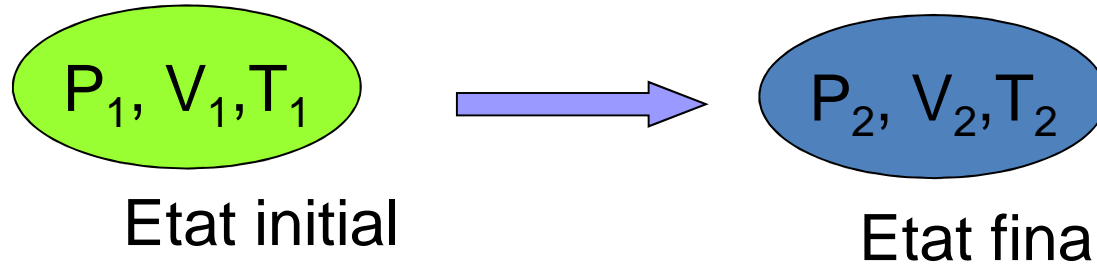
## 2.3 Etat d'un système

\* Un système est caractérisé par des variables d'état :  $P$ ,  $V$ ,  $T$ , nombre de moles  $n$ , densité  $d$ , etc...

\* Etat d'équilibre thermodynamique : les variables d'état sont invariables (constantes) en tout point du système.

## 2.4. Transformation d'un système

Passage du système d'un état initial à un état final.

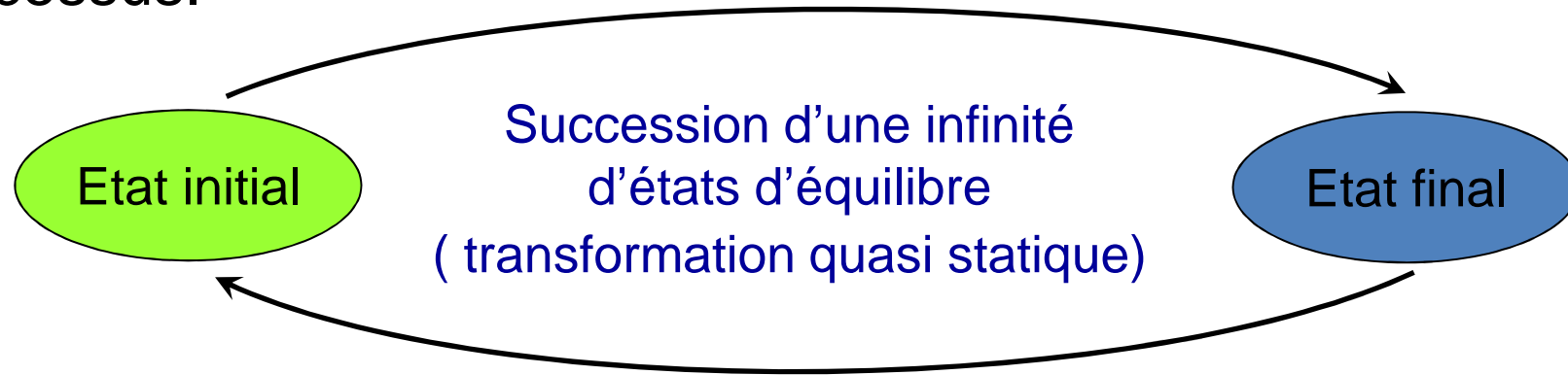


- Transformation **isotherme** : se fait à  $T = \text{cte}$
  - Transformation **isobare** : se fait à  $P = \text{cte}$
  - Transformation **isochore** : se fait à  $V = \text{cte}$
  - Transformation **adiabatique** : se fait sans échange de chaleur.
- 
- **Transformation irréversible** : transformation spontanée, naturelle.
    - hors équilibre.
    - impossibilité de revenir à l'état initial par le même chemin réactionnel.

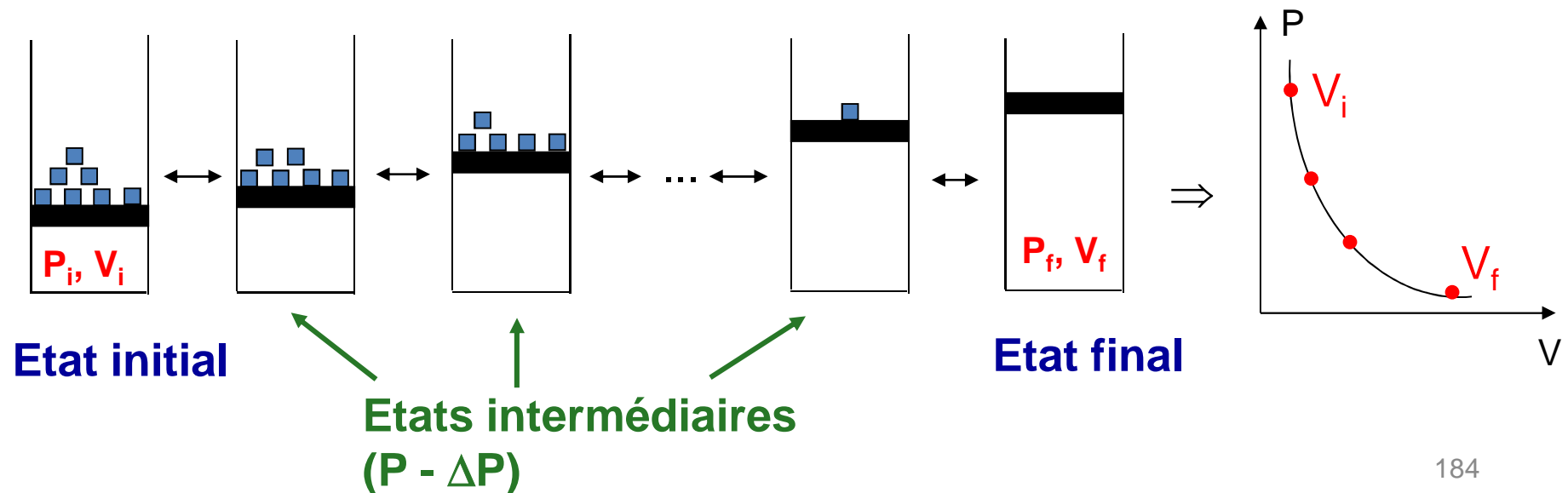
Ex. combustion, transformations réelles...

## \* Transformation réversible

- Infiniment lente, le système est à l'équilibre à tout instant du processus.



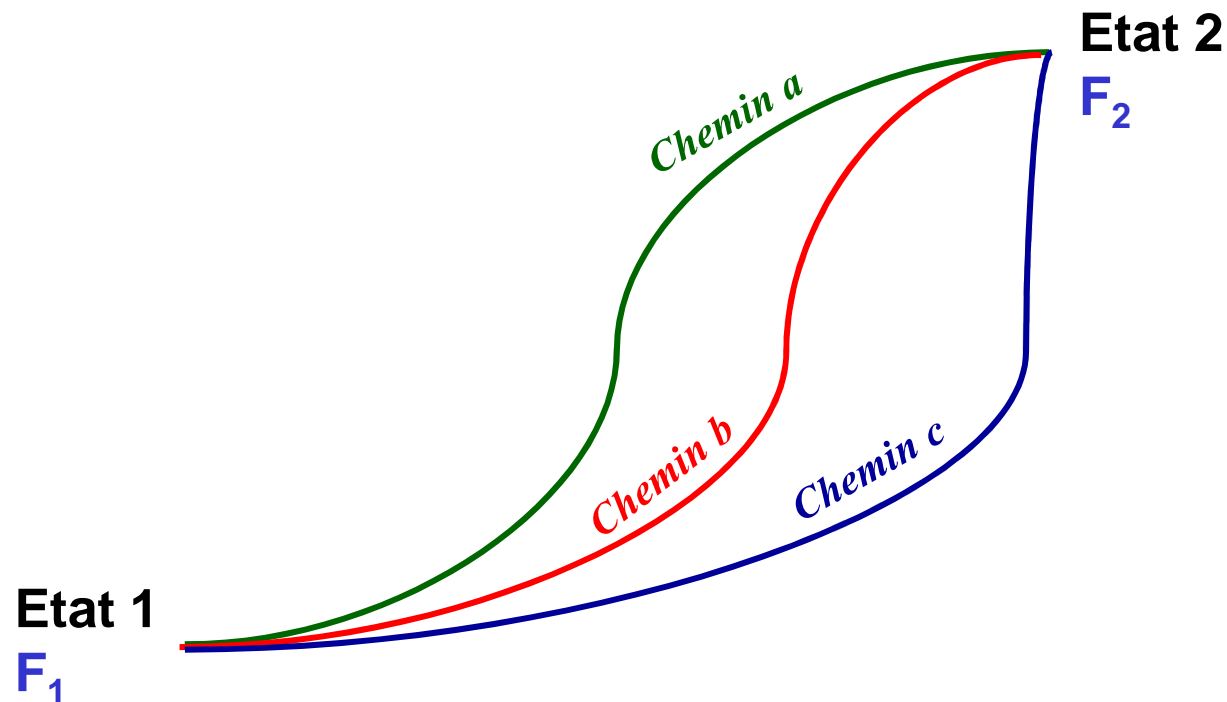
- Cas idéal, irréalisable en pratique





## 2.5. Fonction d'état

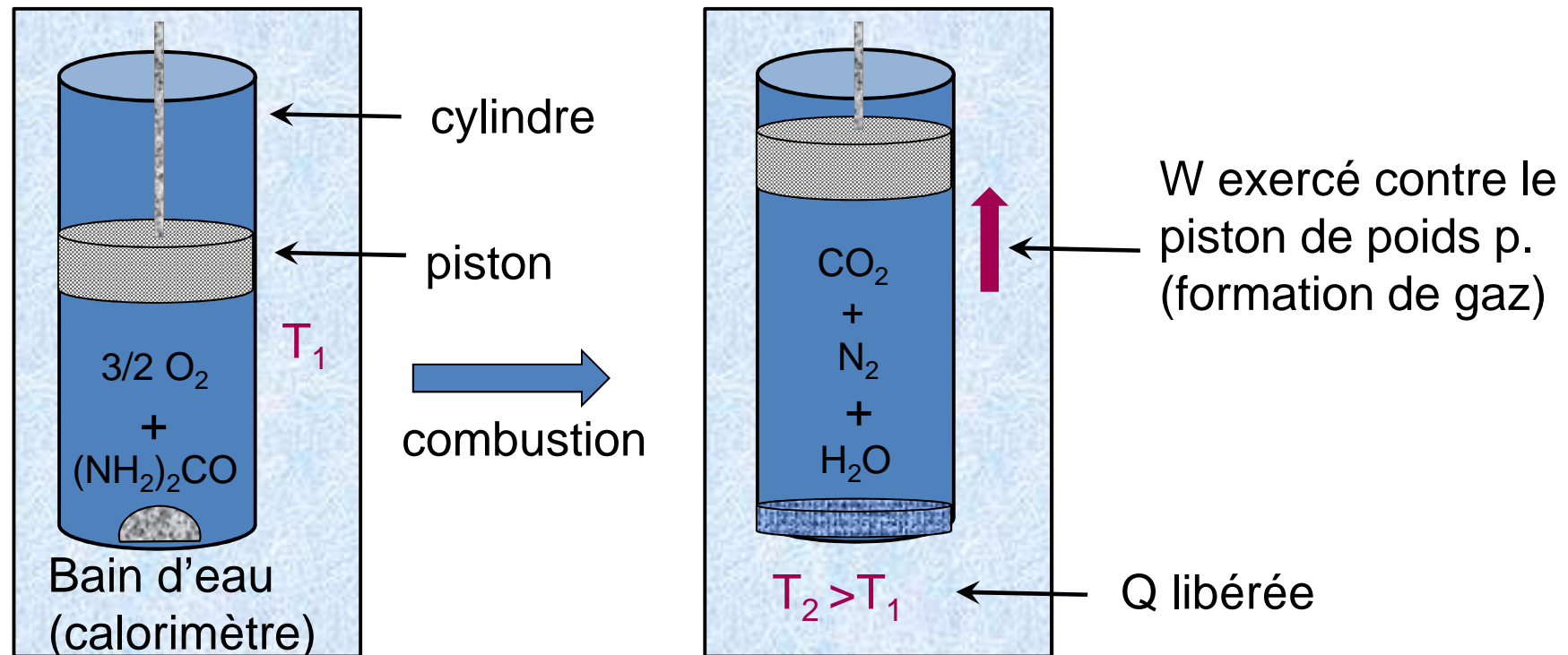
Fonction  $F$  dont la variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi.



$\Delta F = F_2 - F_1$  quel que soit le chemin suivi : a, b, ou c  
 $\Rightarrow F$  Fonction d'état

### 3. ECHANGES D'ENERGIE

- **Chaleur** (énergie thermique) : **Q**
- **Travail** (énergie mécanique) : **W**



Echanges d'énergie sous forme de chaleur et de travail lors de la combustion de l'urée.

N.B. W et Q ne sont pas des fonctions d'état.

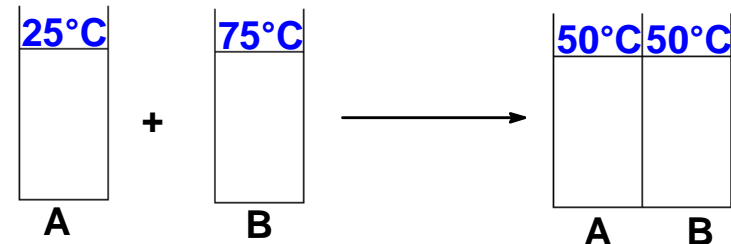
### 3.1. La température T

- Renseigne sur l'équilibre thermique d'un système (par rapport à un autre système).
- Deux systèmes en équilibre thermique sont à la même température.

En thermodynamique  $\Rightarrow$  Echelle Kelvin

$$T_{\text{Kelvin}} = T_{\text{Celsius}} + 273,16$$

### 3.2. La chaleur Q



- C'est l'énergie thermique échangée entre deux systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique
- Son transfert se fait d'un milieu chaud vers un milieu de plus basse température

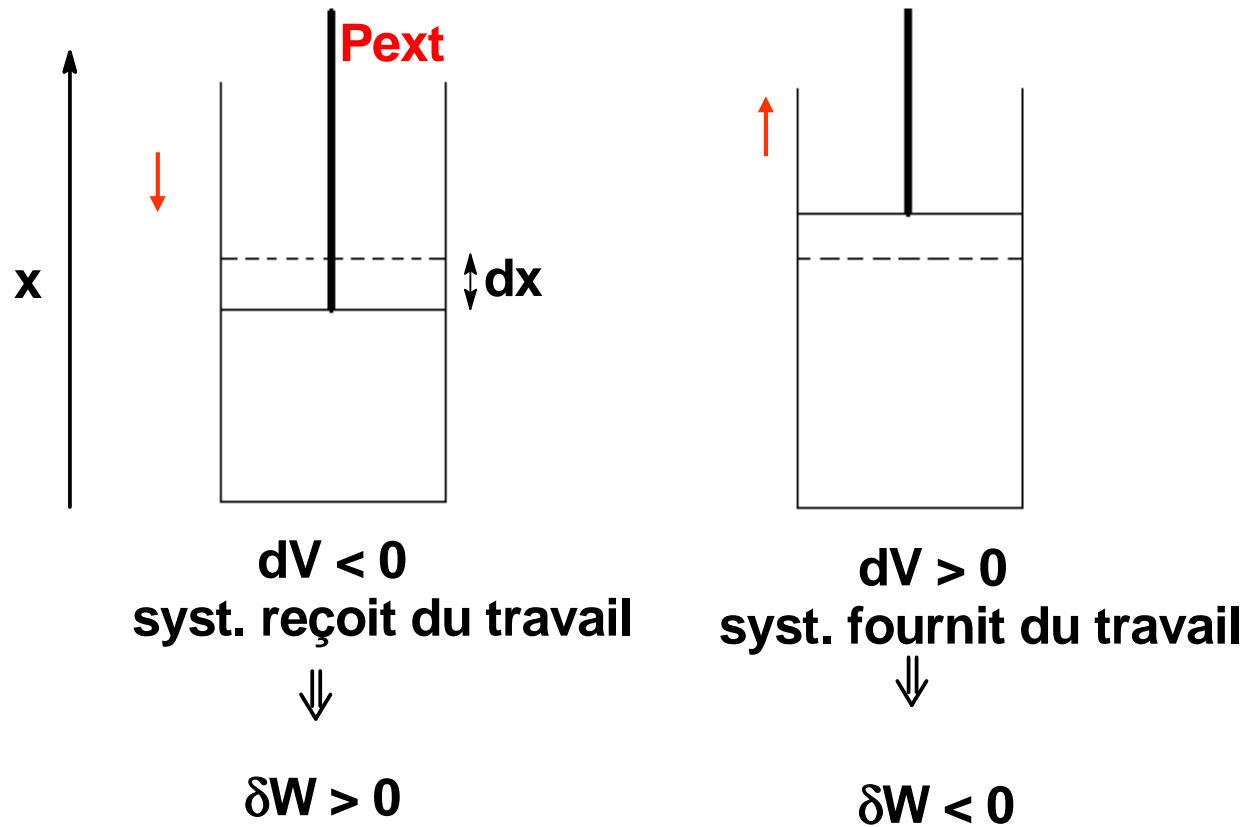
### 3.3. Le travail d'un gaz : W (énergie mécanique)

*En respectant les conventions de signes :*

Travail échangé :  $\delta W = - F_{\text{ext}} \cdot dx = - P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx = - P_{\text{ext}} \cdot dV$  ( $S \cdot dx = dV$ )

$dx$  : déplacement

$F$  : force opposée au déplacement ( $P_{\text{ext}}$ )



Pour une transformation finie: 1  $\rightarrow$  2 :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

# 4. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 4 - 1. Enoncé

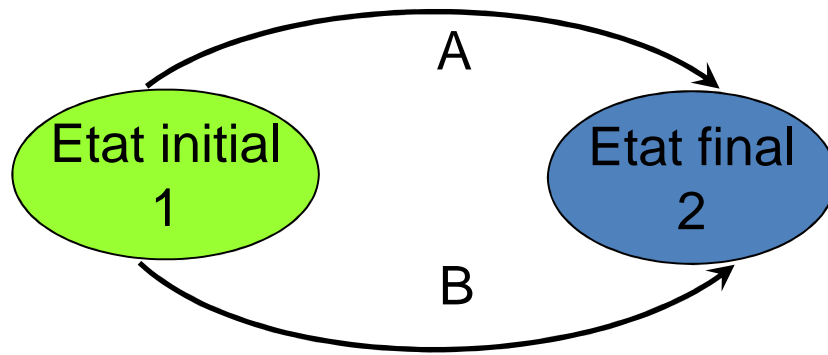
C'est le principe de la **conservation d'énergie** :

« L'énergie d'un système isolé est constante. »

## 4 - 2. Energie interne U d'un système

- U = somme de toutes les énergies du système (*chaleur, travail, ...*)
- En thermodynamique, on ne peut pas calculer U. On peut seulement calculer sa variation  $\Delta U$ .

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$



W et Q : Travail et Chaleur mis en jeu au cours de la transformation  $1 \rightarrow 2$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_A + W_A = Q_B + W_B \text{ avec : } W_A \neq W_B \text{ et } Q_A \neq Q_B$$

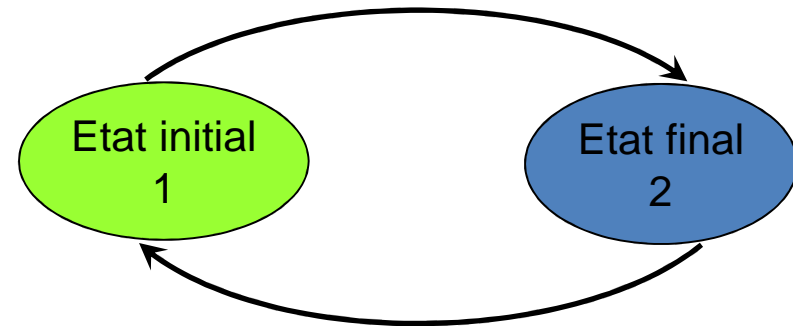
**U est une fonction d'état**  $\Rightarrow \Delta U$  ne dépend que des états initial et final et non du chemin parcouru.

## 4 - 3. Principe de conservation de l'énergie : conséquences

✱ Transformation cyclique

$$\Delta U = U_1 - U_1 = 0$$

$$W + Q = 0 \quad \text{avec } W \text{ et } Q \neq 0$$



✱ Pour un système **isolé** qui évolue de l'état 1 à l'état 2 : pas d'échange de chaleur et de travail avec le milieu extérieur

$$\Rightarrow Q = 0 \text{ et } W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

L'Univers est un système isolé (puisque'il n'existe pas de milieu extérieur) :

2<sup>ème</sup> énoncé du 1er principe : l'énergie de l'univers est constante

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{univers}} = 0$$

## 4.4. Chaleur échangée au cours de transformations à volume constant ( $Q_V$ )

$$\Delta U_{\text{ystème}} = Q + W = Q_V - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

$$dV = 0 \Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = Q_V$$

La chaleur  $Q_V$  échangée lors d'une transformation à volume constant = variation d'énergie interne  $\Delta U$ .

- $Q_V$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final

## 4.5. Chaleur échangée au cours de transformations à pression constante ( $Q_p$ )

$$\Delta U_{\text{ystème}} = U_2 - U_1 = Q_p - \int_{V_1}^{V_2} P.dV$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - P [V_2 - V_1] \Rightarrow Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

➤ Nouvelle fonction d'état :  $H$  = Enthalpie

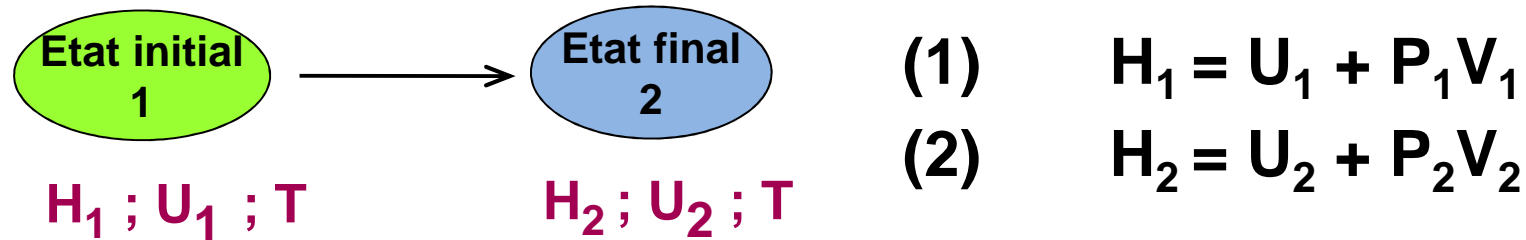
$$H = U + PV$$

$$\Rightarrow Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H : \text{variation d'enthalpie}$$

$\Delta H < 0$  : exothermique  
 $\Delta H > 0$  : endothermique



## 4.6. Relation entre $\Delta H$ et $\Delta U$



$$(2) - (1) : H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

Dans le cas d'un gaz parfait :

$$\text{Etat 1} \rightarrow P_1 V_1 = n_1 RT$$

$$\text{Etat 2} \rightarrow P_2 V_2 = n_2 RT$$

$$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \Delta U + (n_2 - n_1) RT$$

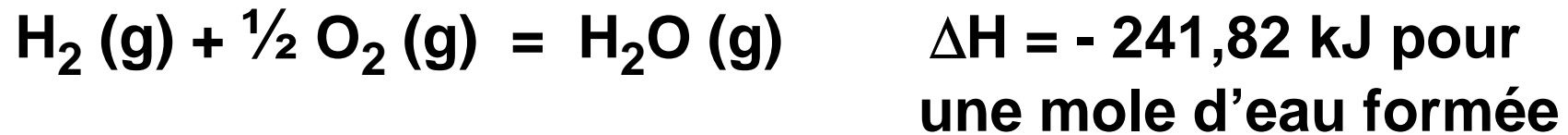
$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

avec  $\Delta n$  : variation du nombre de moles de gaz

$$R : \text{constante des gaz parfaits} \\ = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

## 4.7. Exemple

à 25°C (T = 273 + 25 = 298 K)



⇒ Enthalpie de réaction :  $\Delta_r H = - 241,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta U = ?$$

---

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT \quad \text{avec } \Delta n = 1 - 1,5 = - 0,5$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= - 241,82 - (-0,5) 8,31 \cdot 10^{-3} \times 298 \\ &= - 241,82 - (-1,24) \end{aligned}$$

$$\Delta U = - 240,58 \text{ kJ} \quad (\Delta_r U = - 240,58 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

## 5 . LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE. L'ENTROPIE

- ✱ Le premier principe (conservation de l'énergie) ne donne aucun renseignement sur le sens d'évolution d'un système.
- ✱ Recherche d'un critère de spontanéité :  
réaction spontanée = réaction qui peut se produire sans intervention extérieure

### *Exemples de réactions spontanées:*

- la chaleur passe toujours d'un objet chaud à un objet froid
- l'expansion d'un gaz
- à  $T > 0^{\circ}\text{C}$ , la glace fond :  $\text{H}_2\text{O (s)} = \text{H}_2\text{O (l)}$   
 $\Delta_r H^{\circ} = + 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (fusion)

De nombreuses réactions endothermiques (nécessitant un apport d'énergie) sont spontanées.

⇒ **Nécessité d'introduire une fonction d'état : l'entropie S**

➤ **L'entropie est une mesure du désordre d'un système**

$$S = k \ln \Omega$$

avec k : cte de Boltzmann

(thermodynamique statistique)

$\Omega$  : représente le désordre du système défini comme le nombre de façons différentes suivant lesquelles les atomes de l'échantillon peuvent s'arranger tout en gardant la même énergie totale.

**2ème principe** ⇒ Au cours d'une transformation spontanée l'entropie de l'univers ne peut pas diminuer.

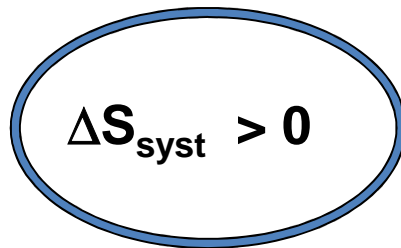
$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext.}} \geq 0$$

➤ Au cours d'une transformation **réversible** l'entropie de l'univers reste constante :  $\Rightarrow \Delta S_{\text{univers}} = 0$

➤ Au cours d'une transformation **irréversible** :

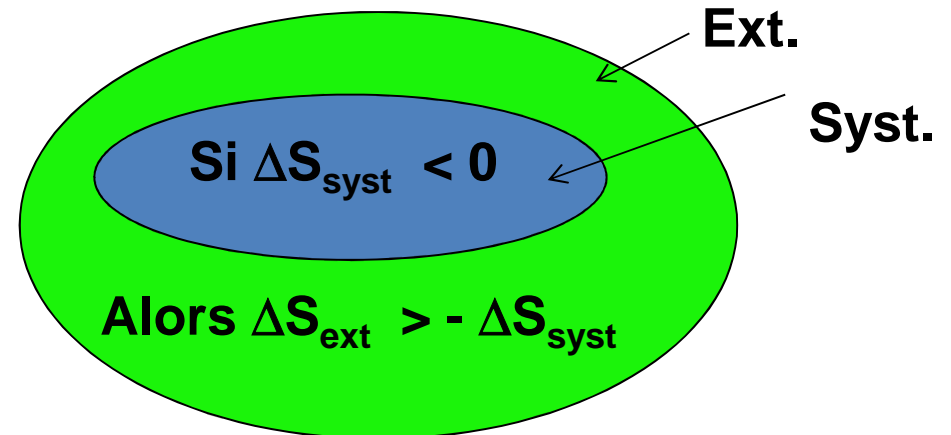
$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext.}} > 0$$

Si système isolé :



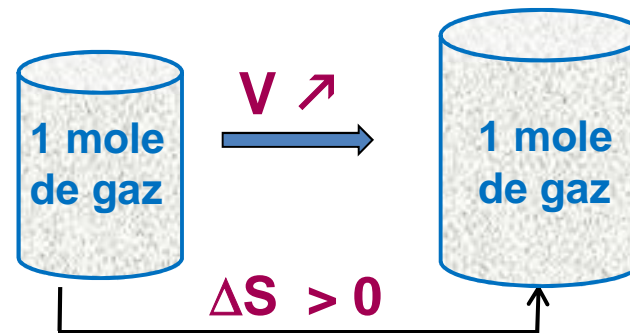
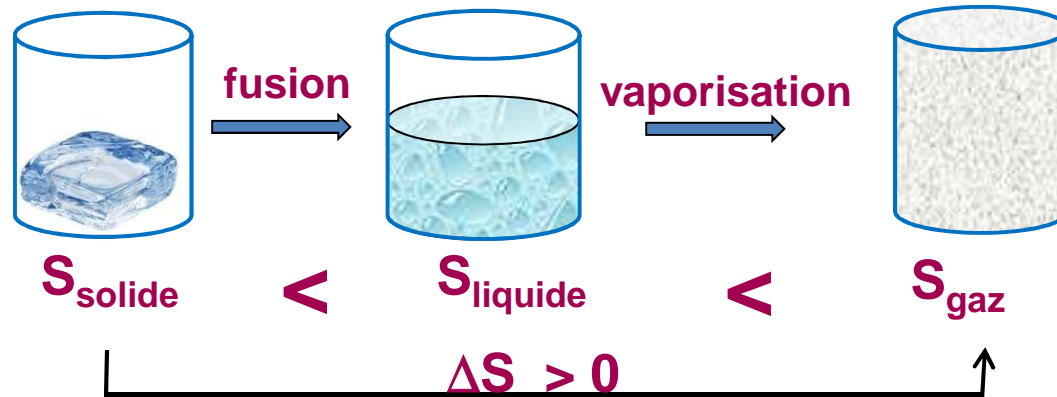
L'entropie d'un système isolé ne peut que croître

Si système non isolé :



$\Rightarrow$  Une  $\searrow$  d'entropie du système ne peut avoir lieu que dans un système non isolé.

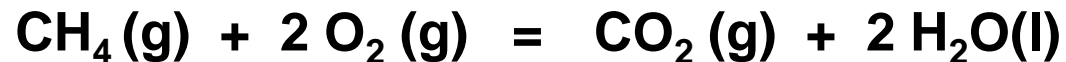
## Interprétation moléculaire de l'entropie :



**augmentation du désordre = augmentation du nombre d'états microscopiques**

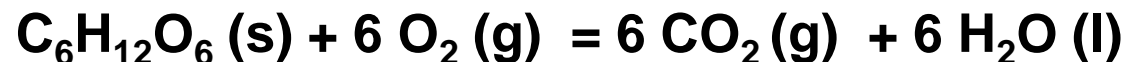
## ***Exemples de réactions chimiques***

### **. Combustion du méthane :**



**↘ du nombre de moles de gaz (↘ du désordre)  $\Rightarrow \Delta_r S < 0$**

### **• Combustion du glucose :**



**Disparition d'un solide (ordonné) et apparition d'un liquide  
(↗ du désordre)  $\Rightarrow \Delta_r S > 0$**

## 6 - L'ENTHALPIE LIBRE : G (= fonction de Gibbs)

- Inconvénient de l'entropie : tient compte du milieu extérieur
- L'enthalpie libre ne s'intéresse qu'à l'évolution du système.
- L'enthalpie libre G prend en compte l'enthalpie et l'entropie  $\Rightarrow$

$$G = H - T \cdot S$$

### 6 – 1. Critères de transformation

à T et P ctes, pour une transformation la variation d'enthalpie libre est définie par :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta_r G < 0$  (Réact° exergonique)  $\Rightarrow$  transf. spontanée

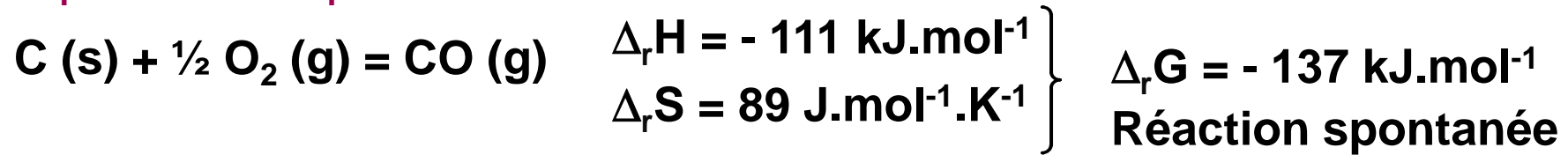
$\Delta_r G > 0$  (Réact° endergonique)  $\Rightarrow$  transf. Inverse

$\Delta_r G = 0 \Rightarrow$  état d'équilibre

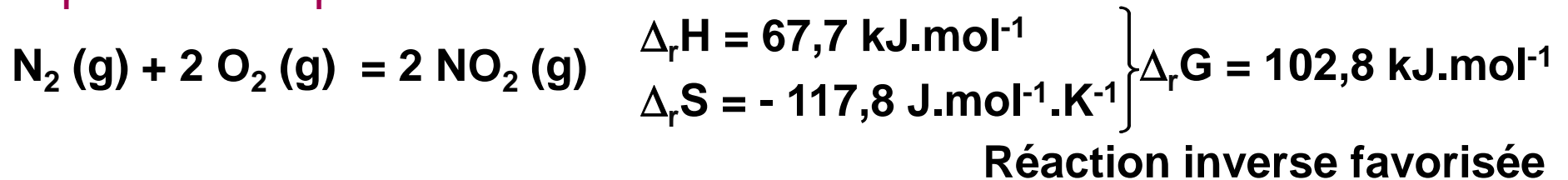


- $\Delta_r H < 0$  et  $\Delta_r S > 0$

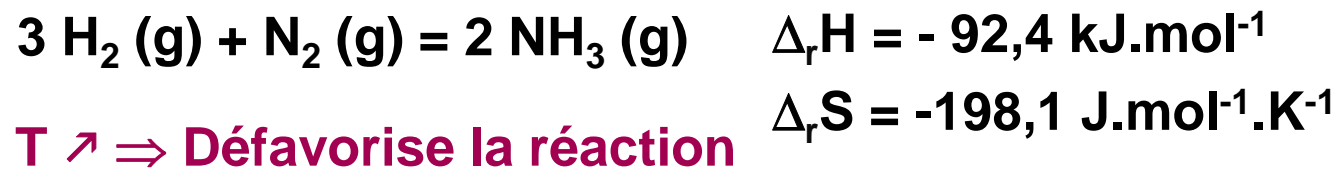
à T = 298 K :



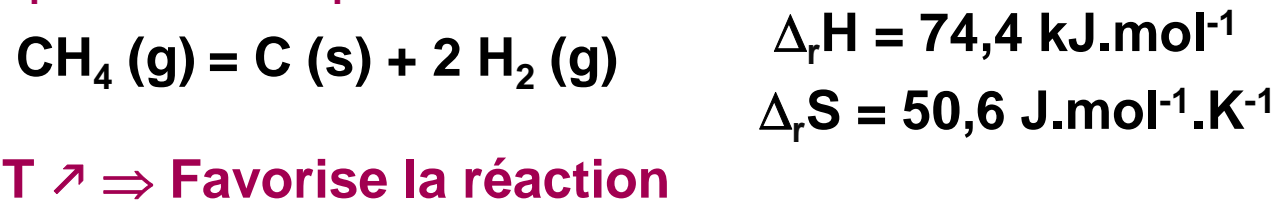
- $\Delta_r H > 0$  et  $\Delta_r S < 0$



- $\Delta_r H < 0$  et  $\Delta_r S < 0$



- $\Delta_r H > 0$  et  $\Delta_r S > 0$



## 6 – 2. Etats standards

Etat standard (noté °) d'un corps pur :

- l'état physique le plus stable
- à T fixée constante
- $P = 1 \text{ bar}$
- Concentration des solutés:  $C = 1 \text{ M}$

Exemple :  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$  donc  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 0$

À ce pH, les enzymes sont dénaturées donc introduction de nouvelles conditions standards notées (°') dans lesquelles seul le pH est modifié

**Etat standard biologique défini** à  $\text{pH} = 7$  ( $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ )

## 6 – 3. Enthalpie libre $\Delta_r G$ d'un mélange réactionnel

Soit la réaction chimique :  $a A + b B = c C + d D$

Pour des concentrations différentes de l'état standard la variation d'enthalpie libre est donnée par la relation :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Lorsque l'équilibre chimique est atteint :

$$\Delta_r G = 0 \text{ et } \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b} = K \Rightarrow \Delta_r G^\circ = - RT \ln K$$

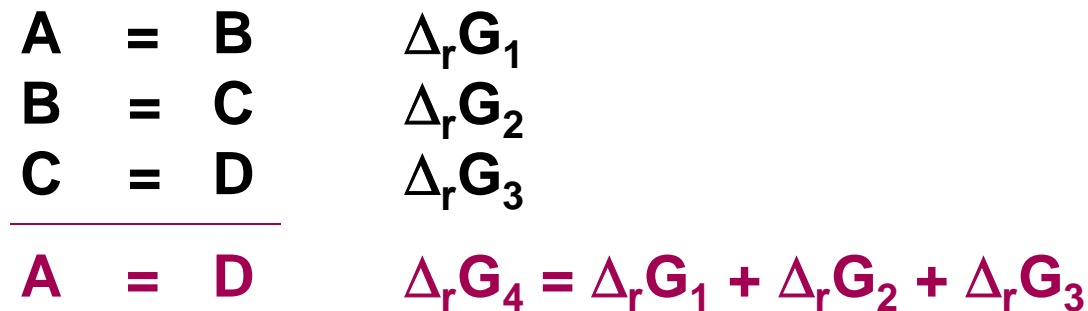
***K : constante d'équilibre***

Constante d'équilibre à la température T :

- K dépend uniquement de la température
- K est sans unités

## 6 – 4. Réactions couplées en bioénergétique

Certaines réactions biochimiques non spontanées (endergoniques) sont rendues possibles grâce à l'apport énergétique d'autres réactions exergoniques. Ces réactions sont dites couplées :

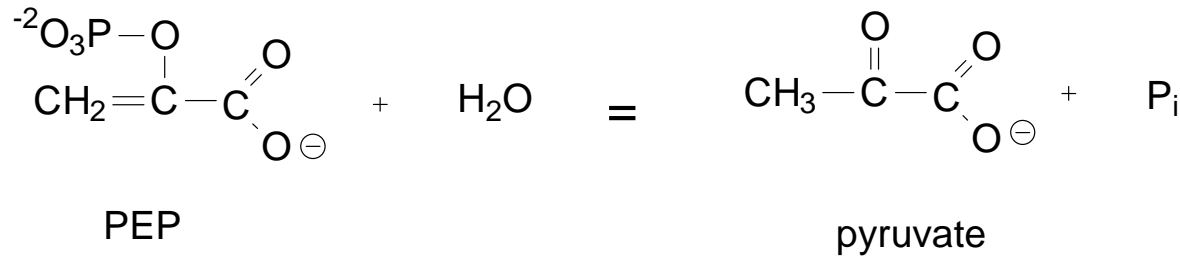


### Exemple

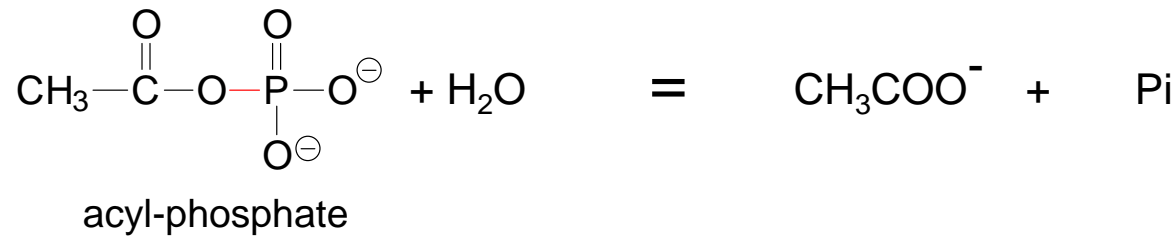


$$\Delta_r G^{\circ'} = 13.8 - 30.5 = - 16.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

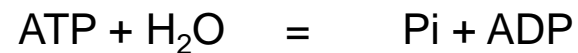
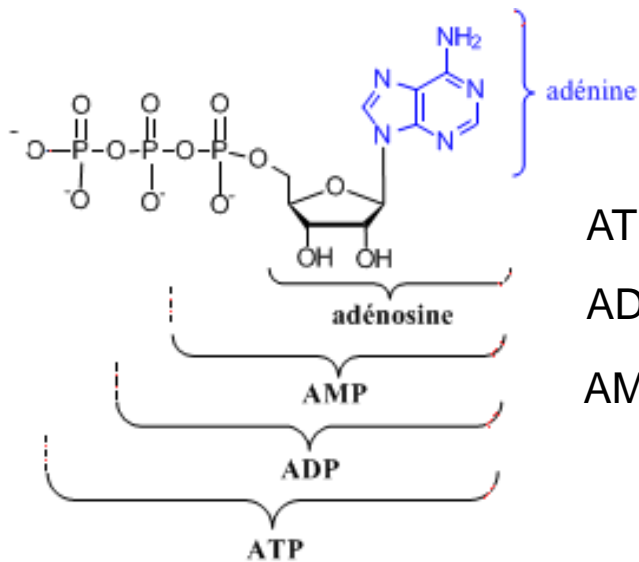
## Exemple : liaisons riches en énergie



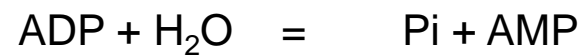
$$\Delta_r G^{\circ'} = - 62,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G^{\circ'} = - 43,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G^{\circ'} = - 35,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

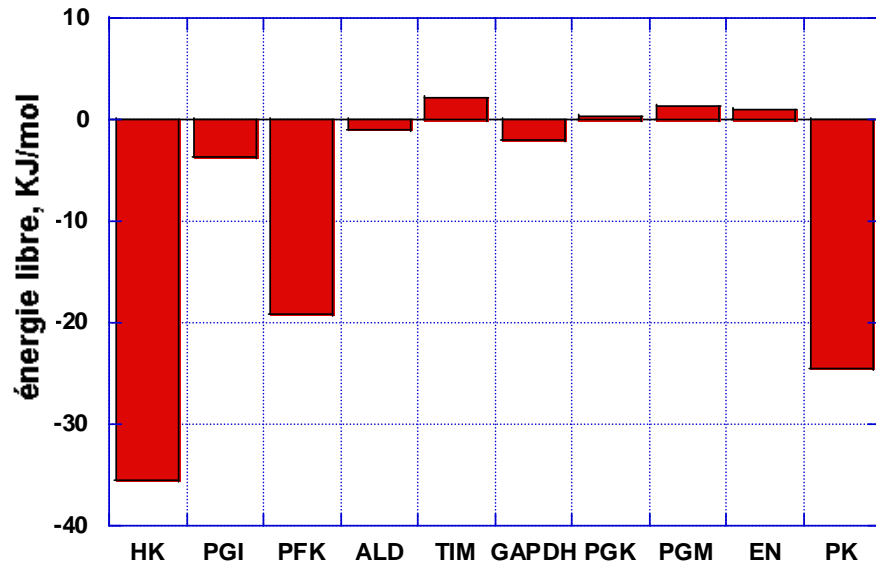
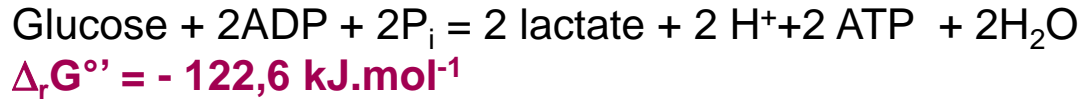
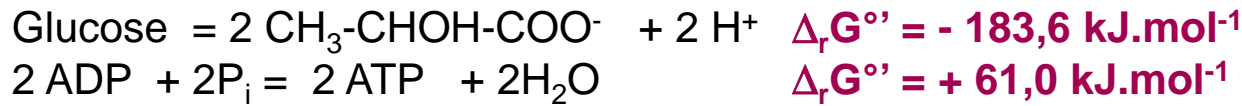


$$\Delta_r G^{\circ'} = - 35,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G^{\circ'} = - 9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

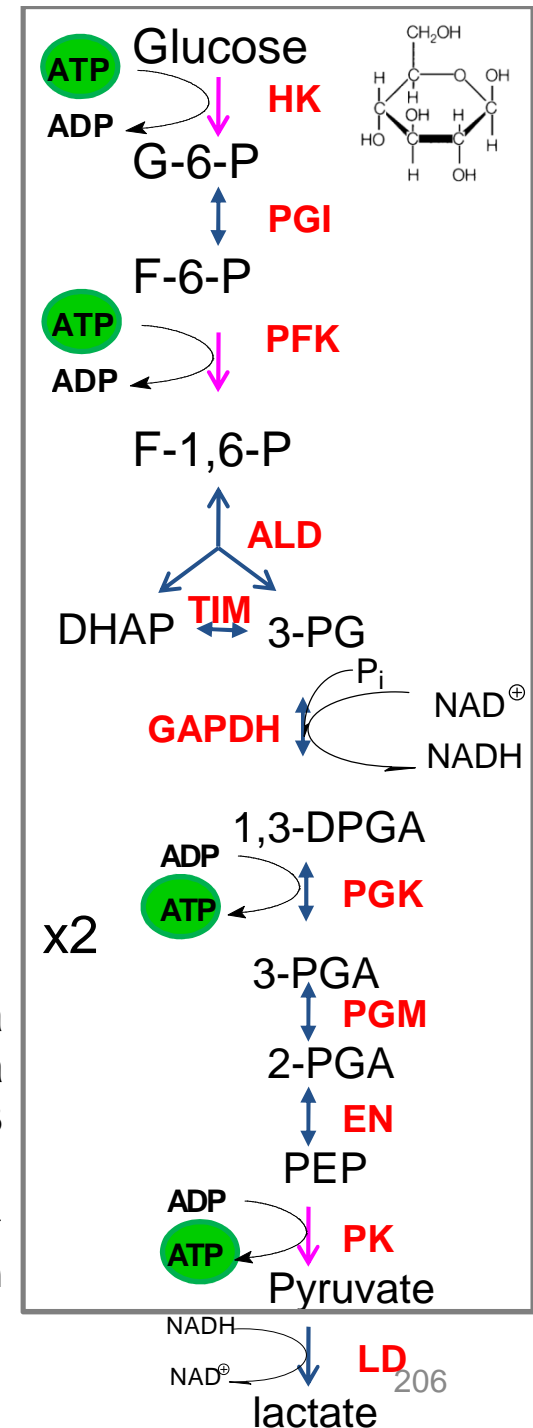
## Exemple : glycolyse



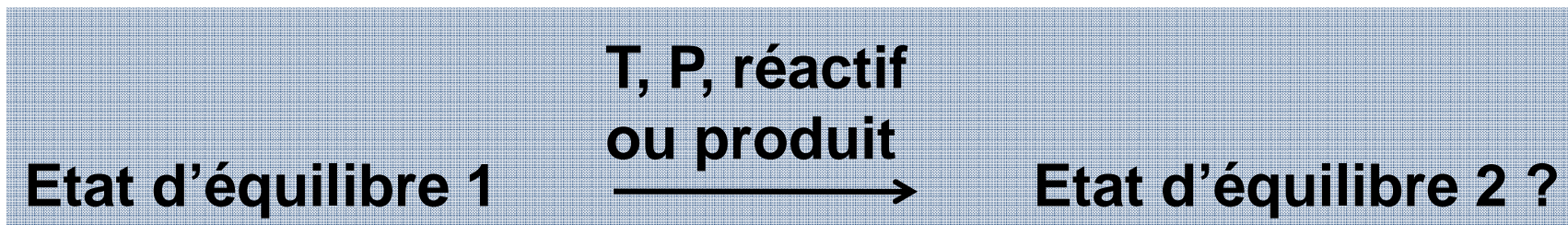
*globules rouges : ΔG' dans les conditions cellulaires*

**HK, PGI et PK** :  $\Delta_r G' < 0 \Rightarrow$  bons sites pour la régulation de la glycolyse (inhibition par effecteurs allostériques). Dans la néoglucogénèse, des enzymes différentes remplacent ces 3 protéines.

**Autres enzymes** :  $\Delta_r G' \approx 0$  : réactions pratiquement à l'équilibre  $\Rightarrow$  contrôlées par une faible variation de concentrations en substrats. Ces enzymes participent aussi à la néoglucogénèse.



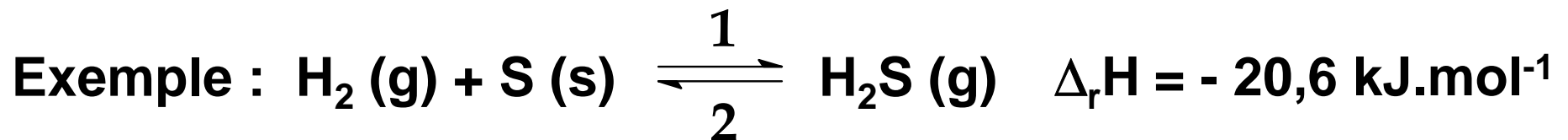
## 6 – 5. Déplacements d'équilibre



**Principe de Le Chatelier** : Toute variation d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement de ce dernier de façon à s'opposer à cette variation.

### ✳ Effet de la température

Si T augmente  $\Rightarrow$  déplacement de l'équilibre dans le sens qui consomme la chaleur (endothermique  $\Delta_r H > 0$ )

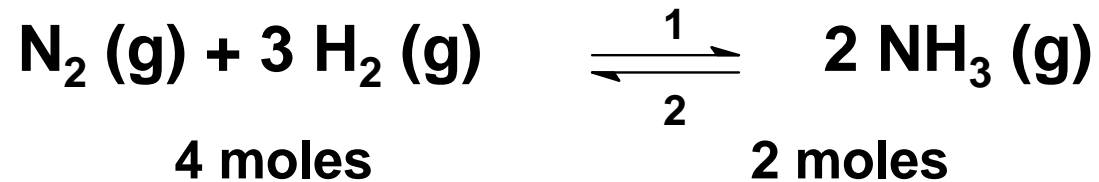


si T  $\nearrow$  : évolution sens 2

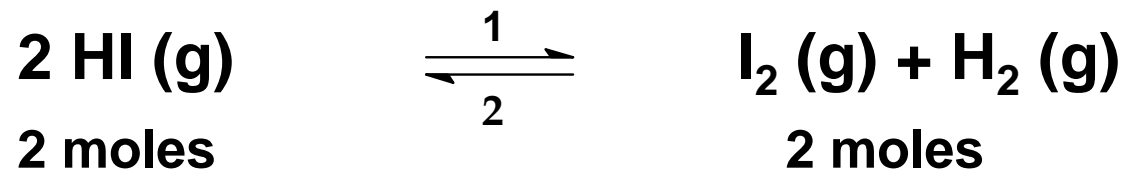
## ✳ Effet de la pression totale

**Si  $P$  augmente  $\Rightarrow$  déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses.**

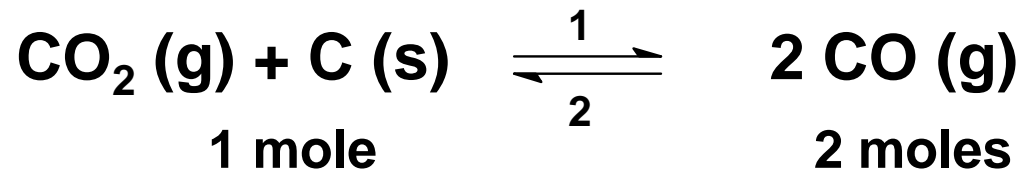
**Exemples :**



$\Rightarrow$  si  $P \nearrow$  : évolution sens 1



$\Rightarrow$  pas d'influence d'un changement de  $P$

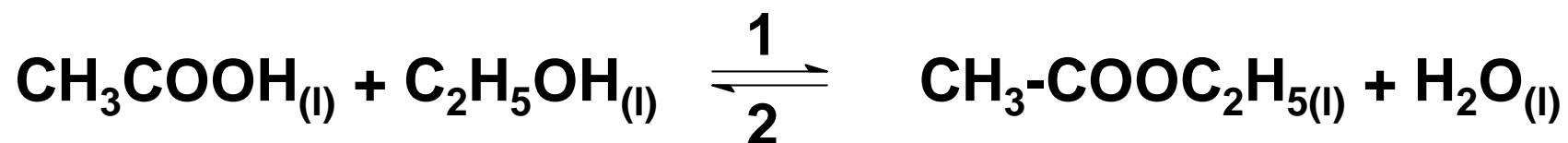


$\Rightarrow$  si  $P \nearrow$  : évolution sens 2



## ✳ Effet des concentrations (ou pressions partielles)

Si on ajoute/élimine un corps, l'équilibre se déplacera dans le sens de la disparition/formation de ce corps.



• si  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \nearrow \Rightarrow$  sens 1

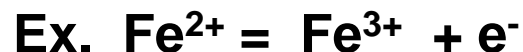
• si  $[\text{H}_2\text{O}] \nearrow \Rightarrow$  sens 2

# **Chapitre V**

## **LES EQUILIBRES D'OXYDO- REDUCTION**

# 1. Définitions

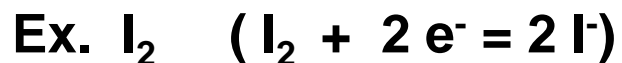
- **Oxydation** : perte d'électrons (charge ↗)



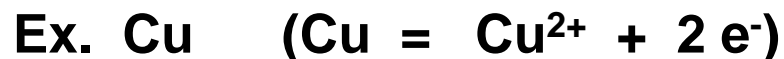
- **Réduction** : gain d'électrons (charge ↘)



- **Oxydant** : espèce susceptible de gagner des électrons (subit une réduction)



- **Réducteur** : espèce susceptible de perdre des électrons (subit une oxydation)



Autres définitions : oxydation = ajout d'oxygène, enlèvement d'hydrogène.....

- **Couples d'oxydo-réduction ou couple redox :**

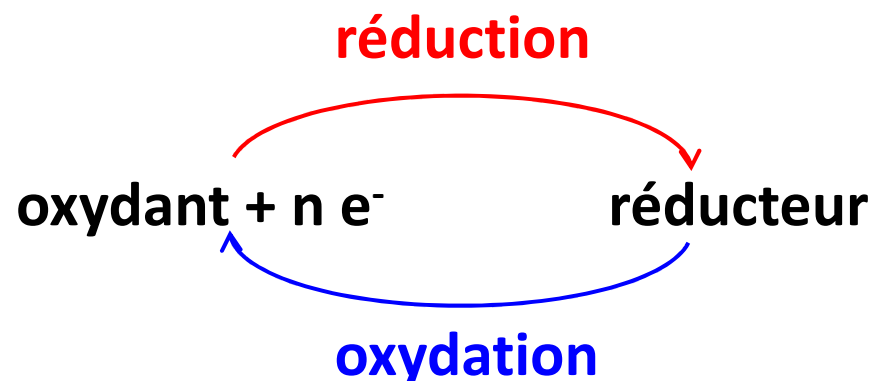
A chaque oxydant correspond un réducteur et inversement.  
Ils forment un couple **oxydo-réducteur** ou **couple redox**

**Notation :** oxydant / réducteur.

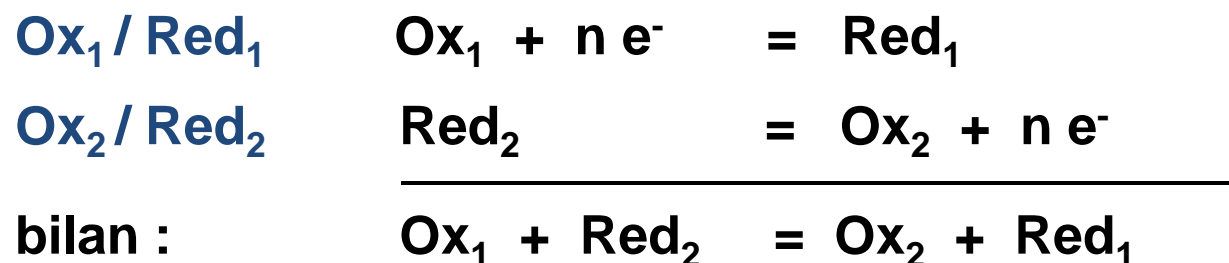
*Exemple :*  $I_2 / I^-$

$I_2$  : oxydant ou forme oxydée

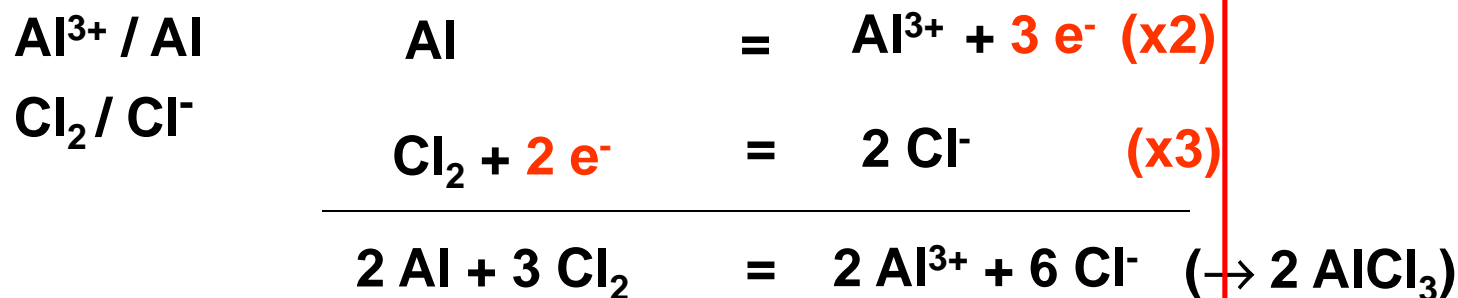
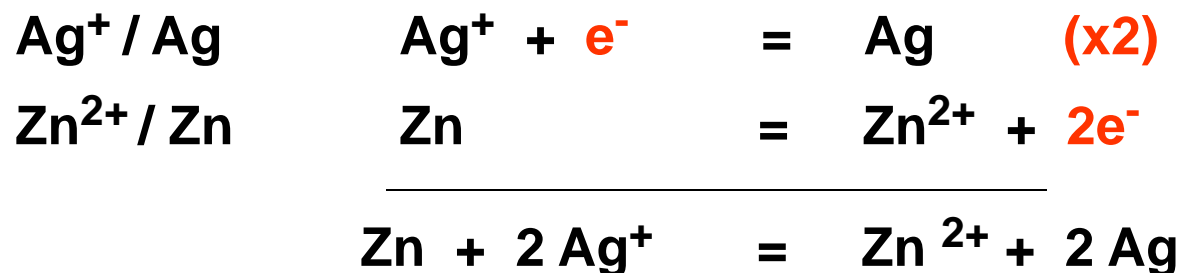
$I^-$  : réducteur ou forme réduite



\* Une réaction d'oxydo-réduction ou « **redox** » est le siège d'une transformation avec échange d'électrons entre deux couples redox :



*Exemples :*



N.B. : réaction spontanée  $\Rightarrow$  oxydant le plus fort / réducteur le plus fort.

## 2. Nombre d'oxydation

### 2 - 1. Définitions

- \* L'état d'oxydation d'un élément est caractérisé par un nombre d'oxydation (n.o.).
- \* Il indique la charge prise par l'atome au cours d'une ionisation (réelle ou fictive), par rapport à l'atome neutre, conduisant à la configuration du gaz rare le plus proche.
- \* C'est un nombre positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains.

### Exemples d'états d'ionisation :

	n.o.
$\text{NaCl} \left\{ \begin{array}{l} \text{Na}^+ \\ \text{Cl}^- \end{array} \right.$ réelle	+ I - I
$\text{HCl} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \text{Cl}^- \end{array} \right.$ fictive	+ I - I
$\text{NH}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}^{3-} \\ \text{H}^+ \end{array} \right.$ fictive	- III + I
$\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{2+} \\ \text{O}^{2-} \end{array} \right.$ fictive	+ II - II

## 2 - 2. Détermination du nombre d'oxydation

✱ dans un corps pur simple, **n.o. = 0**

Ex.  $\text{H}_2$  (g),  $\text{Cl}_2$  (g),  $\text{O}_2$  (g), Cu (s)

✱ n.o. d'un corps composé = somme algébrique des n.o. des atomes constituant ce corps

▪ n.o. d'une molécule = **0**

▪ n.o. d'un ion = **charge de l'ion.**

Ex.  $\text{S}^{2-}$  (-II) ;  $\text{Sn}^{4+}$  (+IV)

$\text{MnO}_4^-$  : n.o. (Mn) + 4 n.o. (O) = -I

✱ n.o. de l'hydrogène = + I      sauf dans les hydrures = - I  
(Na<sup>+</sup>H<sup>-</sup>)

✱ n.o. des alcalins = + I

✱ n.o. des alcalino-terreux = + II

✱ n.o. de l'oxygène = - II sauf cas particuliers,  
ex : dans les peroxydes = - I (H-O-O-H)

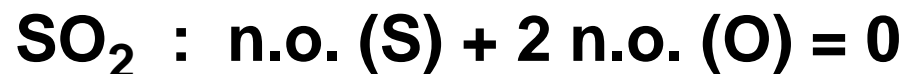
✱ n.o. du fluor = - I

✱ n.o. des éléments de transition : Fe = +II, +III

Mn = +II, +III, +IV, +VI, +VII.



## Exemples :



$$\text{n.o. (O)} = - \text{II}$$

$$\Rightarrow \text{n.o. (S)} = + \text{IV}$$



$$\text{n.o. (O)} = - \text{II} \text{ et } \text{n.o. (H)} = +1$$

$$\Rightarrow \text{n.o. (N)} = + \text{V}$$



$$\Rightarrow \text{n.o. (S)} = + \text{VI}$$

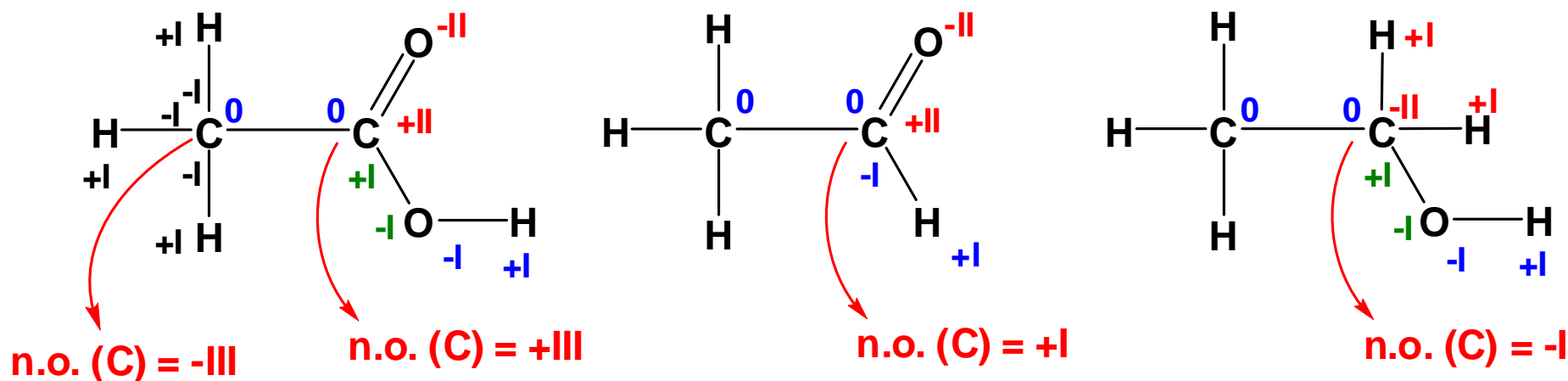


$$\Rightarrow \text{n.o. (Mn)} = + \text{VII}$$

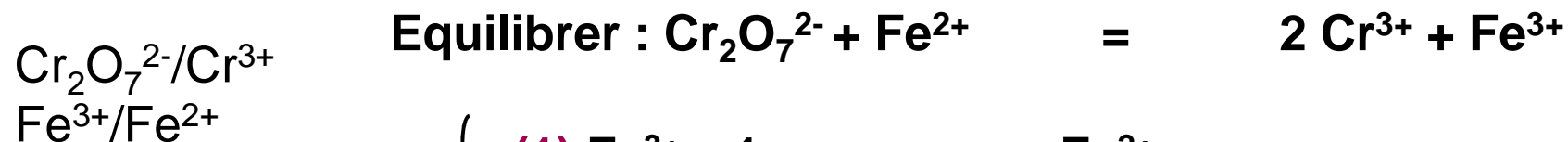
## Cas du carbone dans les composés organiques :

✱ Le nombre d'oxydation est le nombre d'électrons virtuellement "donnés" ou "captés" par un atome de carbone à ses voisins.

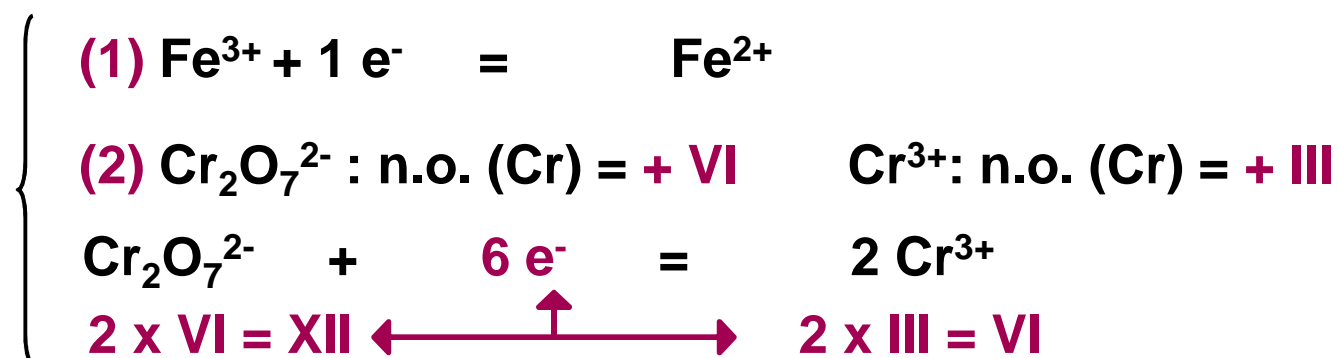
✱ Ce nombre est compté négativement lorsque l'atome de carbone est plus électronégatif que l'atome auquel il est lié, positivement dans le cas contraire et égal à 0 si les deux atomes sont des Carbones.



## 2.3. Détermination des coefficients d'une équation d'oxydo-réduction à l'aide des nombres d'oxydation



⇒ **Calcul du nombre d'électrons :**



⇒ **Equilibrage des charges avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ou  $\text{OH}^-$ ) :**



⇒ **Equilibrage de la matière avec  $\text{H}_2\text{O}$  :**



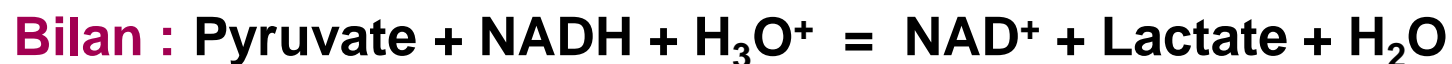
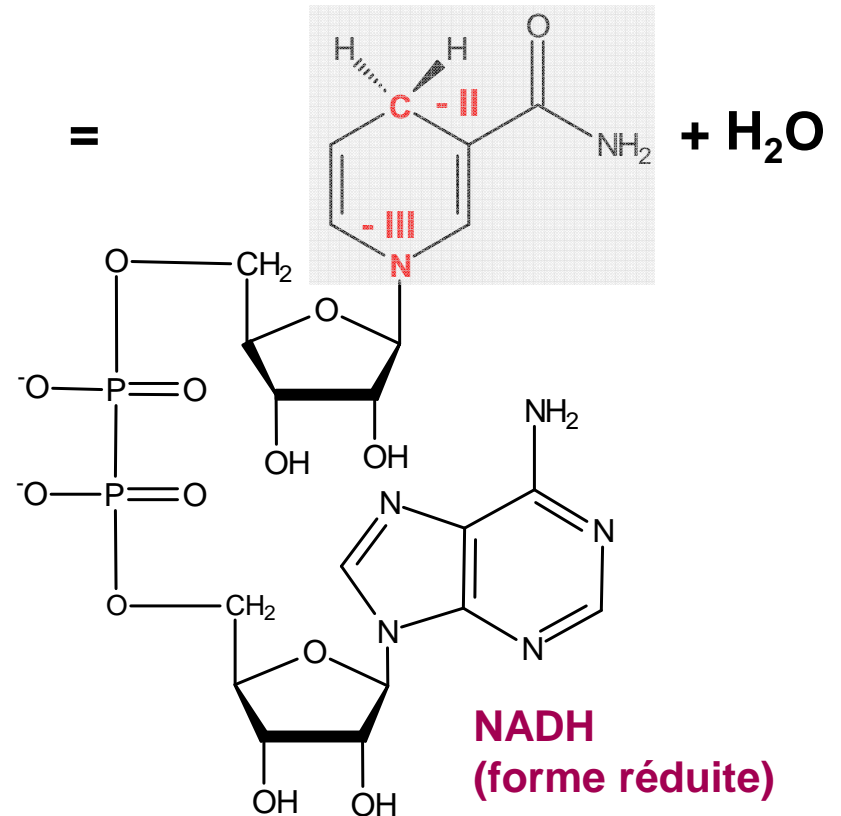
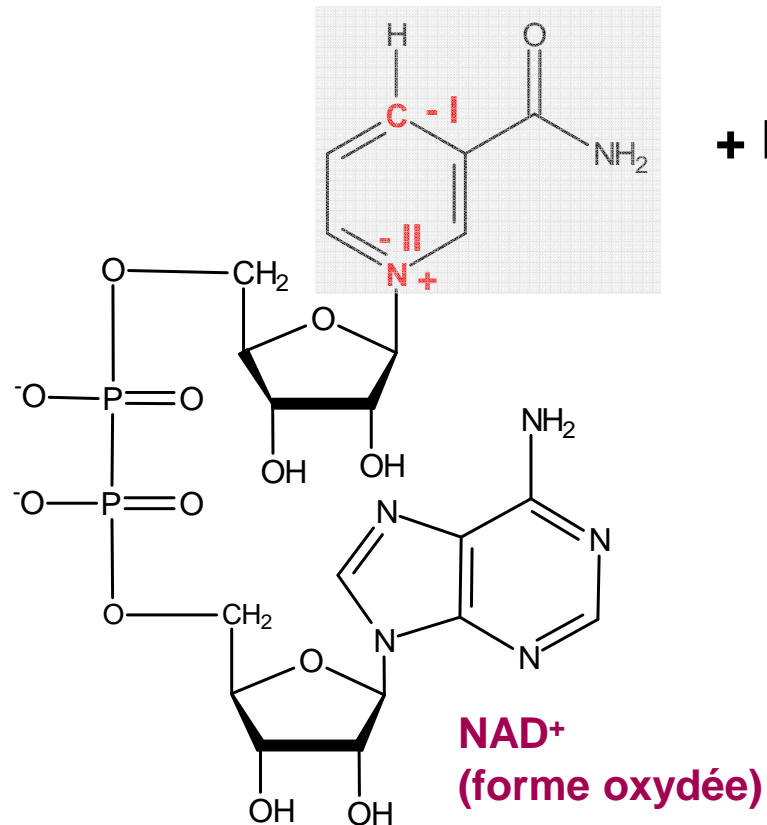
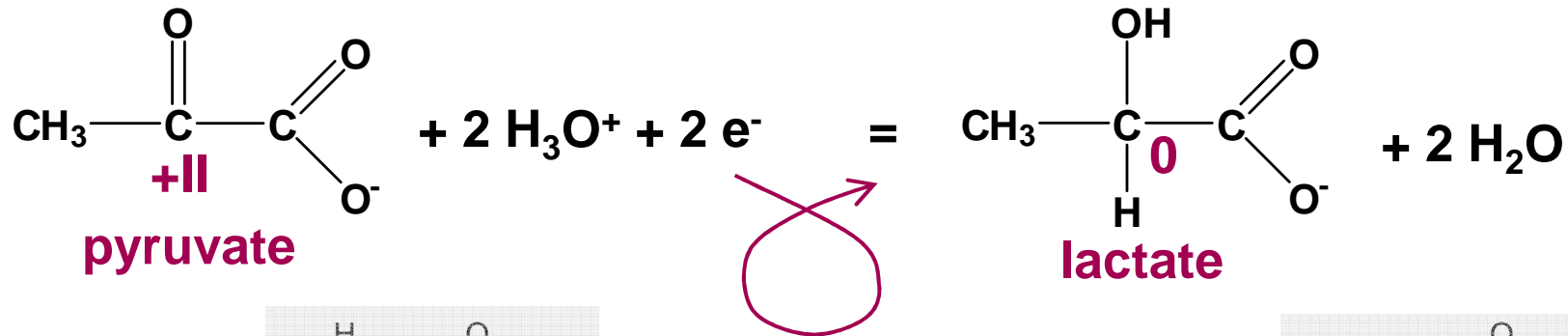
⇒ **(1) x 6 :**



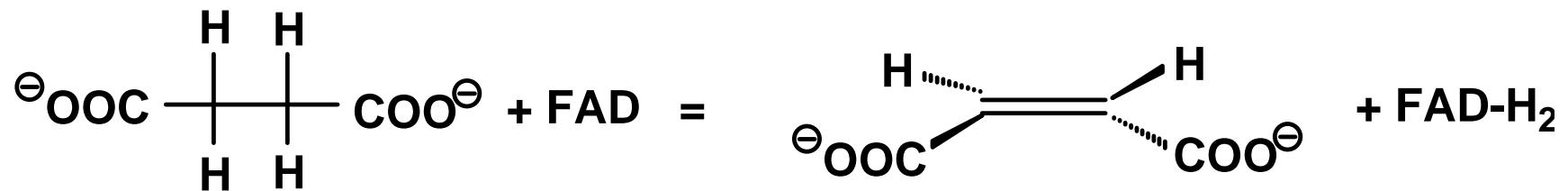
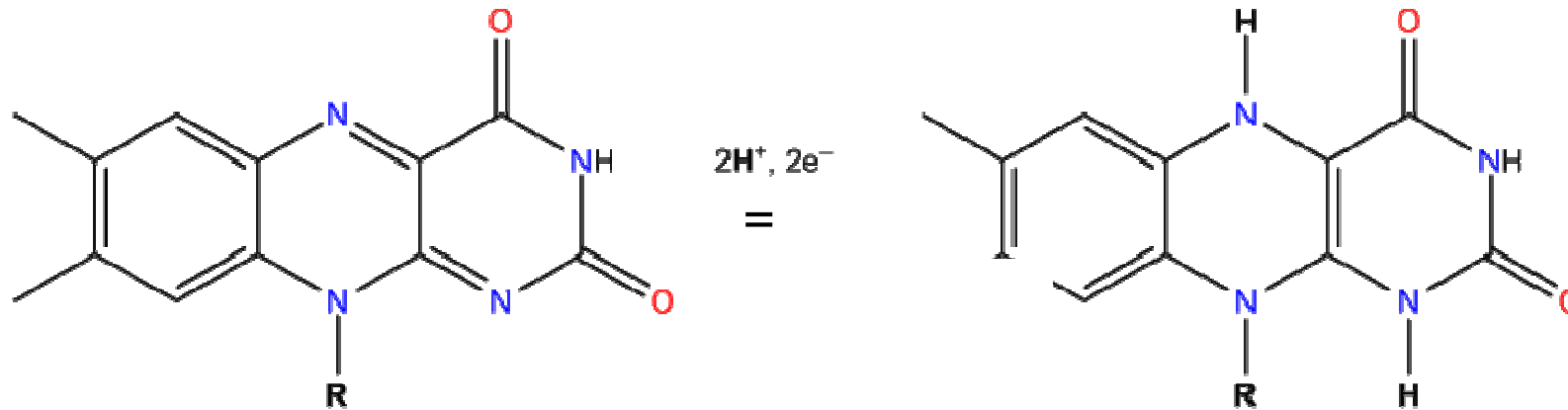
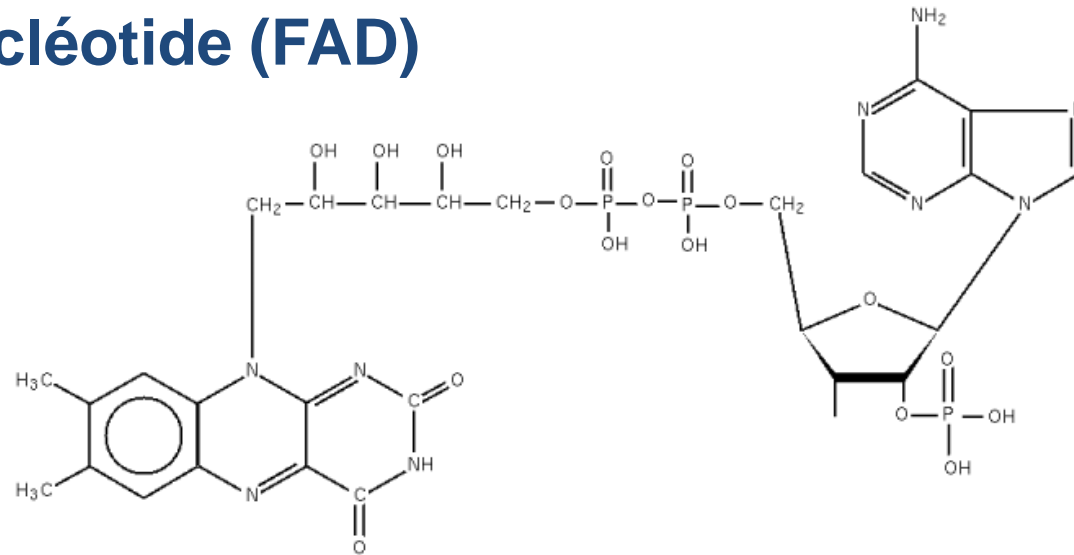
⇒ **Bilan :**  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$

Oxydation = Augmentation du n.o.       $\text{Fe (II)} \rightarrow \text{Fe (III)}$   
Réduction = Diminution du n.o.       $\text{Cr (VI)} \rightarrow \text{Cr (III)}$

# Réduction du pyruvate en lactate par la lactate déshydrogénase en présence de NADH (fermentation lactique) :



# Flavine adénine dinucléotide (FAD)

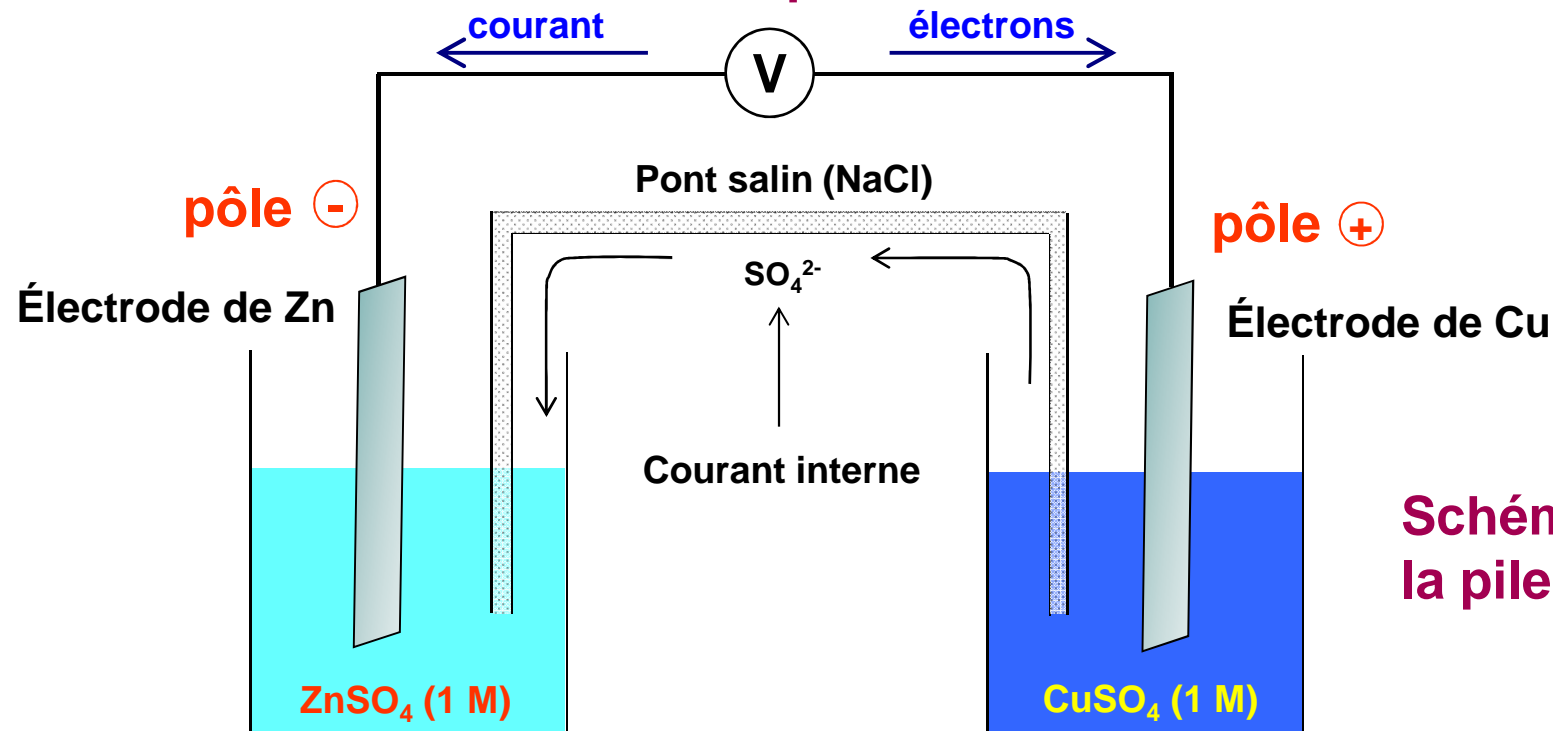


succinate / fumarate

# 3 . Oxydo-réduction et électrochimie

## 3.1. Les piles

Oxydant et réducteur sont séparés (demi-piles) et reliés par un fil conducteur  $\Rightarrow$  Transfert d'électrons par échanges indirects en solution : **réactions électrochimiques**



**Schéma de la pile Daniell**



**Oxydation **a**nodique)**



**Réduction **c**athodique)**



## 3.2 - Potentiel d'électrode

➤ On montre que, lors du fonctionnement d'une pile, l'enthalpie libre est égale au travail dû au transfert d'électrons :

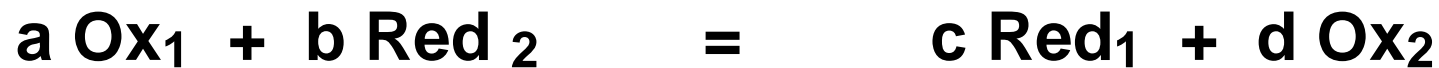
$$\Delta_r G = W_{\text{elect}} = - n \cdot F \cdot \Delta E$$

$\Delta E$  = force électromotrice (f.e.m.) de la pile  
= différence de potentiel

$n$  : nombre d'électrons échangés

$F$  : Faraday ( $1.602 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 96500 \text{ C}$ ) = charge d'une mole d'e<sup>-</sup>.

## a) Equation de NERNST



$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b} \quad (\text{eq 1})$$

\* en divisant (eq 1) par « - nF »  $\Rightarrow$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$$

*Equation de NERNST* (eq 2)

\* Si  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $T = 298 \text{ K}$  ;  $F = 96500 \text{ C}$  ;  $\ln \rightarrow \log = 2,3$   
 $\Rightarrow 2,3 RT/F = 0,06 \text{ V}$

(eq 2)  $\Rightarrow$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$$

\* A l'équilibre :  $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow \Delta E^0 = \frac{0,06}{n} \log K$  **f.e.m. standard**



## b) Définition et mesure du potentiel d'électrode

$$\Delta E = (E_1 - E_2) = \left( E_1^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Red}_1]^c}{[\text{Ox}_1]^a} \right) - \left( E_2^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Red}_2]^d}{[\text{Ox}_2]^b} \right) \quad (\text{avec } E_1 > E_2)$$

$E_1$  et  $E_2$  : **potentiels d'électrode** des couples 1 et 2

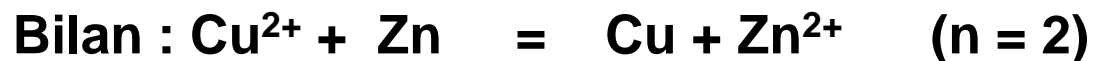
$E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$  : **potentiels standard d'électrode**

## c) Application à la pile Daniell

$$a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu} \quad (1) \quad E_1 = E_1^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{a(\text{Cu})}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad E_1^\circ = 0,34 \text{ V}$$

$$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn} \quad (2) \quad E_2 = E_2^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{a(\text{Zn})}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad E_2^\circ = -0,76 \text{ V}$$



$$(E_1 - E_2) = (E_1^\circ - E_2^\circ) - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

• si  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M} \Rightarrow \Delta E = \Delta E^\circ = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$

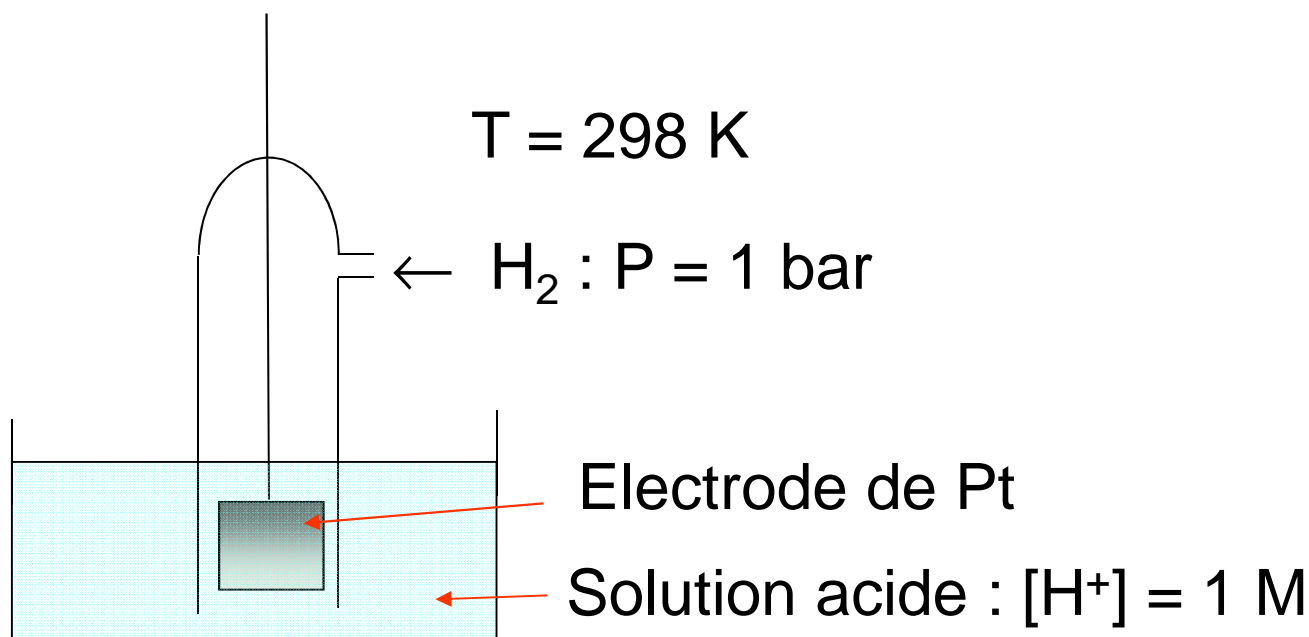
## d) Détermination du potentiel d'électrode

✱ Il est mesuré par rapport à une électrode de référence :

**Electrode standard à hydrogène :  $\text{H}^+/\text{H}_2$**



$$E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{P(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$



✱ Par convention, on attribue à cette électrode le potentiel standard zéro

$$\Rightarrow E = E^\circ = 0 \text{ V, si } [H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } P_{H_2} = 1 \text{ bar.}$$

✱ Le potentiel standard d'une électrode = f.e.m mesurée aux bornes d'une pile constituée par cette électrode dans l'état standard et l'électrode standard à hydrogène (référence)

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Delta E^\circ &= E^\circ (\text{couple étudié}) - E^\circ (H^+/H_2) \\ &= E^\circ (\text{couple étudié}).\end{aligned}$$

Pouvoir oxydant ↑

Oxydant	Réducteur	E <sup>0</sup> (V)
F <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	+2.87
S <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+2.10
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	+1.51
PbO <sub>2</sub>	Pb <sup>2+</sup>	+1.45
Cl <sub>2</sub> (aq)	Cl <sup>-</sup>	+1.39
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Cr <sup>3+</sup>	+1.33
O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O	+1.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>(g)</sub>	+0.96
Ag <sup>+</sup>	Ag	+0.80
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	+0.77
I <sub>2</sub> (aq)	I <sup>-</sup>	+0.62
Cu <sup>2+</sup>	Cu	+0.34
CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	+0.19
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>2</sub>	+0.17

Oxydant	Réducteur	E <sup>0</sup> (V)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> (g)	0.00
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> CHO	-0.12
Pb <sup>2+</sup>	Pb	-0.13
Sn <sup>2+</sup>	Sn	-0.14
Ni <sup>2+</sup>	Ni	-0.23
Cd <sup>2+</sup>	Cd	-0.40
Fe <sup>2+</sup>	Fe	-0.44
Zn <sup>2+</sup>	Zn	-0.76
Al <sup>3+</sup>	Al	-1.66
Mg <sup>2+</sup>	Mg	-2.37
Na <sup>+</sup>	Na	-2.71
K <sup>+</sup>	K	-2.92
Li <sup>+</sup>	Li	-3.02

↓ Pouvoir réducteur

Potentiel standard d'électrode de quelques couples redox,  
par rapport à l'électrode standard à hydrogène

## e) Prévision du sens des réactions

➤ L'oxydant du couple ayant le potentiel le plus élevé oxyde la forme réduite de l'autre couple :



✱ **Calcul de la f.e.m :**

$$\begin{aligned} \text{f.e.m} &= E^\circ (\text{couple oxydant}) - E^\circ (\text{couple réducteur}) \\ &= 0,34 - (- 0,76) = 1,10 \text{ V.} \end{aligned}$$

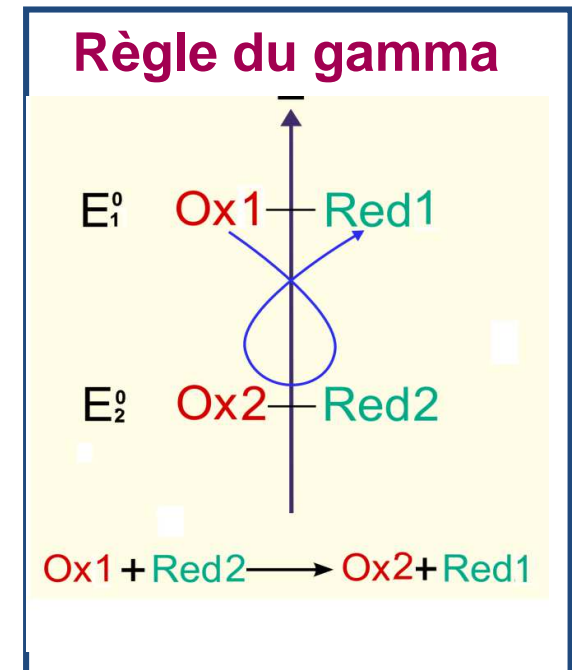
$$\Delta E > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$$

$$(\Delta G = - n F \Delta E)$$

✱ **Calcul de la constante d 'équilibre :**

$$\Delta E^\circ = \frac{0,06}{2} \log K = 1,10 \text{ V} \Rightarrow K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}} = 1,94 \cdot 10^{37}$$

⇒ évolution jusqu'à disparition quasi-totale de Zn (et/ou de  $\text{Cu}^{2+}$ )  
et  $\Delta E \rightarrow 0$ .



## f) Variation du potentiel avec le pH



$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^x}$$

$$= E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^x} - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - 0,06 \frac{x}{n} \text{pH} - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad \begin{array}{l} x = \text{nbre H}^+ \\ n = \text{nbre e}^- \end{array}$$

$$(\text{pH} = - \log [\text{H}^+])$$

## g) Potentiel d'électrode dans les conditions standards biologiques

$$E = E^{\circ} - 0,06 \frac{x}{n} \text{pH} - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

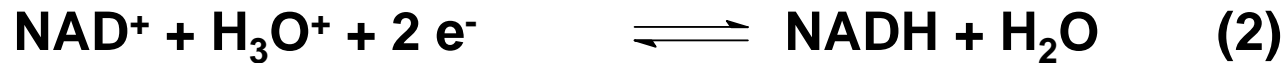
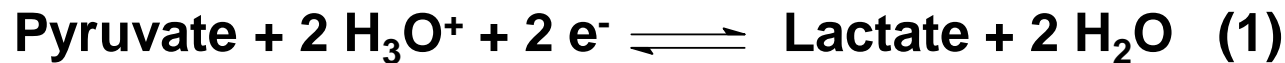
$$\text{À pH} = 7 \Rightarrow E = E^{\circ} - \underbrace{\left( 0,06 \frac{x}{n} \times 7 \right)} - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

$$E^{\circ} - 0,06 \frac{x}{n} \times 7 = E'^{\circ} \quad \mathbf{E'^{\circ} : \text{potentiel standard biologique}}$$

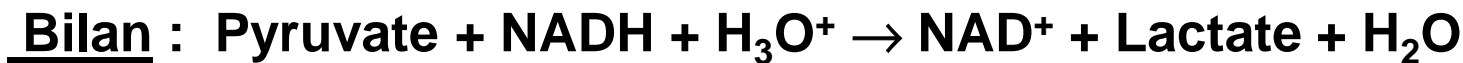
$$\Rightarrow E' = E'^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

Ex.  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  ( $n = 2$ ,  $x = 1$ ) :  $E^{\circ} = - 0,11 \text{ V}$  et  $E'^{\circ} = - 0,32 \text{ V}$

## Application au système Pyruvate/Lactate



$$E_1 = E_1^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{lactate}]}{[\text{Pyruvate}].[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad E_2 = E_2^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{NADH}]}{[\text{NAD}^+].[\text{H}_3\text{O}^+]}$$



$$\Delta E = (E_1^\circ - E_2^\circ) - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{lactate}].[\text{NAD}^+]}{[\text{Pyruvate}].[\text{NADH}].[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$= \Delta E^\circ - \frac{0,06}{2} \text{pH} - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{lactate}].[\text{NAD}^+]}{[\text{Pyruvate}].[\text{NADH}]}$$

**Avec**  $\Delta E^{\circ'} = \Delta E^\circ - \frac{0,06}{2} \text{pH} \Rightarrow \Delta E' = \Delta E^{\circ'} - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{lactate}].[\text{NAD}^+]}{[\text{Pyruvate}].[\text{NADH}]}$

**A pH 7 :**  $E^{\circ'}_1 = -0,19 \text{ V}$  et  $E^{\circ'}_2 = -0,32 \text{ V} \Rightarrow \Delta E^{\circ'} = -0,19 + 0,32 = 0,13 \text{ V}.$