

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Ecole normale supérieure d'Enseignement technologique -Skikda-

المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي -سكيكدة-

Département de Technologie

قسم التكنولوجيا

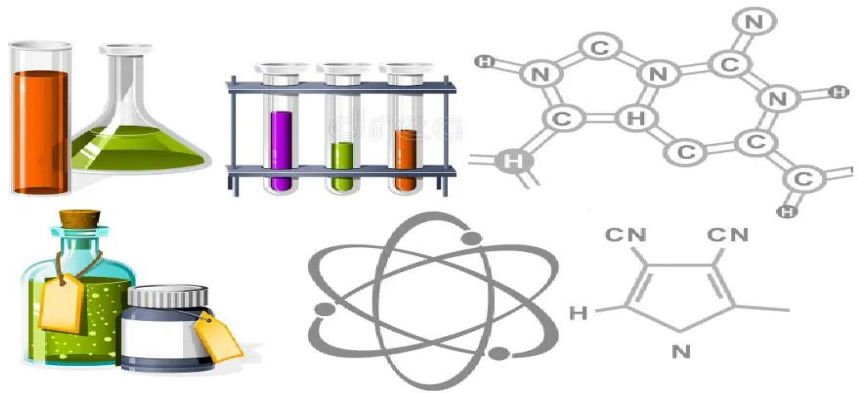


Polycopié de la matière

Chimie Générale
(Cours et Exercices)
2^{ème} Année ST

Réalisé par :

Dr. HADJER MAMINE



Année Universitaire 2024/2025

Avant propos

Le présent polycopié de cours de chimie générale est destiné aux étudiants de deuxième année tronc commun technologie à l'école normale supérieure d'enseignement technologique «ENSET », Le contenu de ce polycopié résume tout ce qu'un étudiant doit connaître sur la chimie minérale, la chimie analytique et la chimie organique. Il porte essentiellement sur les notions fondamentales de la structure de la matière, la chimie des solutions et nomenclature en chimie organique.

Ce polycopié est englobe trois parties principales :

La première partie relative à la ***chimie minérale*** qui comporte huit chapitres ; le premier chapitre est consacré à la mise au point bibliographique sur les orbitales atomiques et la formation des liaisons chimiques, le second chapitre se rapporte aux notions de base de la structure cristalline (systèmes cristallins, modes de réseaux, rangée cristallographique...etc), dans le chapitre (III) on étudie l'élément de l'hydrogène (état naturel, obtention industrielle et au laboratoire, propriétés physico – chimique et utilisations, et les hydrures), Les chapitres (IV) et (V) sont dédiés aux métaux alcalins et métaux Alcalino-terreux, le sixième chapitre porte sur : l'oxygène, l'ozone et les peroxydes, le chapitre (VII) concerne l'étude du groupe d'halogène et le dernier chapitre dans cette partie est consacré à l'étude des propriétés communes du soufre et le sélénium.

La deuxième partie de ce manuscrit est réservée à la ***chimie analytique*** ; les méthodes titrimétriques d'analyse et les méthodes gravimétriques d'analyse applications.

La troisième partie « ***chimie organique*** » est structurée en quatre principaux chapitres : I. introduction à la chimie organique, II. Classification des fonctions organiques et nomenclature ; III. Introduction à la chimie structurale, IV. Effets électroniques, V. Introduction aux mécanismes réactionnels, Les chapitres VI, VII et VIII sont traites les réactions de substitution, d'élimination et d'addition.

J'espère que les étudiants trouveront, dans ce cours, un bon support pédagogique susceptible de les initier aux fondements de la chimie générale.

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------	----

1^{ère} Partie : Chimie Minérale

Chapitre. I : Liaisons chimiques

I.1. Introduction	02
I.2. Liaisons chimiques	02
I.2.1. Liaisons intramoléculaires	02
I.2.2. Liaisons intermoléculaires	04
I.3. Hybridation	05
I.3.1. Hybridation sp	05
I.3.2. Hybridation sp^2	06
I.3.3. Hybridation sp^3	06
I.3.4. Hybridation sp^3d^1	06
I.3.5. Hybridation sp^3d^2	07

Chapitre. II : Structure Cristalline

II.1. Introduction	08
II.2. Notions générales de cristallographie	08
II.3. Systèmes cristallins et réseau de Bravais	09
II.3.1. Modes de réseaux	10
II.3.2. Réseaux de Bravais	10
II.4. Les coordonnées réduites	10
II.5. Direction ou rangée cristallographique	11
II.6. Plans Réticulaires	12

Chapitre. III : Hydrogène

III.1. Introduction	13
III.2. Hydrogène	14
III.2.1. Etat naturel	14
III.2.2. Isotopes de l'hydrogène	14
III.2.3. Propriétés générales de l'hydrogène	15
III.2.4. Position de l'hydrogène dans le tableau périodique	15
III.2.5. Composés ioniques de l'hydrogène	17
III.2.5. Composés covalents de l'hydrogène	17
III.3. Dihydrogène	17
III.3.1. Propriétés physiques du dihydrogène	17

III.3.2. Réactivité de la molécule H ₂	18
III.3.3. Utilisations du dihydrogène	19
III.3.4. Préparation du dihydrogène à l'échelle industriel	19
III.3.5. Préparation du dihydrogène à l'échelle laboratoire	21

Chapitre. IV : Métaux Alcalins

IV.1. Etat naturel	22
IV.2. Propriétés physiques	22
IV.3. Propriétés Chimiques	24
IV.3.1. Réaction	24
IV.4. Principaux composés des alcalins et leurs utilisations	25
IV.4.1. Oxydes, peroxydes, superoxydes, sous oxydes et ozonides	25
IV.4.2. Hydroxydes	26
IV.4.3. Halogénures	27
IV.4.4. Composés d'oxoanions	28

Chapitre. V : Métaux Alcalino-terreux

V.1. Etat naturel	30
V.2. Propriétés physiques	31
V.3. Propriétés Chimiques	32
V.3.1. Réactivité	32
V.4. Principaux composés	34
V.4.1. Oxydes	34
V.4.2. Hydroxydes	35
V.4.3. Carbonates et les hydrogénocarbonates	36
V.4.4. Halogénures	37
V.4.5. Sulfates	37
V.4.6. Nitrates et phosphates	38
V.5. Utilisations	38

Chapitre. VI : Oxygène, Ozone et Peroxydes

VI.1. Oxygène	40
VI.1.1. Etat naturel	40
VI.1.2. Composés chimiques	41
VI.1.3. Propriétés acido-basiques et redox des oxydes	42
VI.1.3.1. Propriétés acido-basiques	42
VI.1.3.2. Propriétés redox	43

VI.1.4. Utilisation	43
VI.1.5. Production de l'oxygène	43
VI.2. Ozone	44
VI.2.1. Etat naturel	44
VI.2.2. Composés chimiques	44
VI.2.3. Propriétés redox	45
VI.2.4. Utilisation	45
VI.2.5. Production	45
VI.3. Peroxyde d'hydrogène	45
VI.3.1. Etat naturel	45
VI.3.2. Composés chimiques	46
VI.3.3. Propriétés acido-basique et redox	46
VI.3.4. Utilisation	47

Chapitre. VII : Halogènes

VII.1. Introduction	48
VII.2. Etat naturel	48
VII.3. Propriétés physico-chimiques	49
VII.3.1. Propriétés physiques	49
VII.3.2. Propriétés chimiques	50
VII.4. Obtention	51
VII.4.1. Obtention du fluor	51
VII.4.2. Obtention du chlore	51
VII.4.3. Obtention du brome et de l'iode	51
VII.5. Utilisation	51

Chapitre. VIII : Soufre, Sélénium et le Fer

VIII.1. Introduction	53
VIII.2. Soufre	54
VIII.2.1. Etat naturel	54
VIII.2.2. Propriétés physico-chimiques	55
VIII.2.3. Obtention	56
VIII.3. Sulfure d'hydrogène H ₂ S	56
VIII.3.1. Obtention	57
VIII.4. Oxydes de soufre	57
VIII.5. Oxacides de soufre	58
VIII.6. Sélénium	60

VIII.6.1. Etat naturel	60
VIII.6.2. Propriétés physico-chimiques	60
VIII.6.3. Obtention	61
VIII.6.4. Utilisation	62

Chapitre. IX : L'azote

IX.1. Introduction	63
IX.2. Etat naturel	63
IX.3. Propriétés physico-chimiques	63
IX.4. Obtention	64
IX.5. Système de l'ammoniac et propriétés	64
IX.5.1. L'ammoniac liquide	65
IX.6. Dérivés oxygénés de l'azote: Oxydes et oxacides	66
IX.7. L'acide nitrique HNO ₃	66

2^{ème} Partie : Chimie Analytique

Chapitre. I : Méthodes titrimétriques d'analyse

I.1. Introduction	68
I.2. Solutions aqueuses	68
I.2.1. Solution	68
I.2.2. Soluté	68
I.2.3. Solvant	68
I.2.4. Solution aqueuse ionique et solution aqueuse non ionique	68
I.3. Paramètres de quantification des solutions	69
I.3.1. Nombre d'Avogadro	69
I.3.2. Mole	69
I.3.3. Molarité ou concentration molaire	69
I.3.4. Molalité ou concentration molale	69
I.3.5. Concentration massique	70
I.3.6. Fraction molaire χ_i	70
I.3.7. Normalité (eq-g)/N	70
I.3.8. Masse volumique	70
I.3.9. Densité	71
I.3.10. Unités de concentrations	71
I.4. Préparations des solutions	71
I.5. Maitrise des réactions chimiques	72
I.5.1. Réactions acido-basiques	73

I.5.2. Constante d'acidité et de basicité d'un couple acide-base dans l'eau	73
I.5.3. Force des acides et des bases	74
I.5.4. Relation entre les constantes d'acide et de sa base conjuguée	74
I.5.5. Les propriétés acido-basiques de l'eau	74
I.6. pH des solutions d'acides et de bases	74
I.7. Neutralisation des acides et des bases	75
I.7.1. Neutralisation d'un acide et bases forte	75
I.7.2. Neutralisation d'un acide faible et bases forte	76
I.7.3. Neutralisation d'un acide fort et bases faible	77
I.8. Titration colorimétrique	79
I.8.1. Principe et choix de l'indicateur coloré	79
I.8.2. Choix de l'indicateur dans le cas d'un dosage d'un acide faible par une base forte	80
I.8.3. Choix de l'indicateur dans le cas d'un dosage d'une base faible par un acide fort	81
I.9. Solutions tampons	81
I.9.1. Préparation des solutions tampons	81
I.10. Complexes	81
I.10.1. Généralités et définitions	81
I.10.2. Stabilité des complexes	83
I.10.3. Influence du pH sur la formation et la stabilité des complexes	84
I.10.4. Dosage complexométrique	85
I.10.4.1. Dosage complexométrique par colorimétrie	85
I.11. Notions d'oxydoréduction	87
I.11.1. Nombre d'oxydation d'un élément	88
I.11.2. Réaction d'oxydoréduction	88
I.12. Oxydoréduction et électrochimie	89
I.12.1. Réaction électrochimique	89
I.12.2. Piles électrochimique	89
I.12.3. Potentiels d'oxydoréduction : Equation de Nernst	91
I.12.3.1. Potentiels standard	91
I.12.3.2. Equation de Nernst	92
I.13. Réaction de précipitation	93
I.13.1. Solubilité et produit de solubilité (K_s)	93
I.13.2. Relation entre la solubilité et le produit de solubilité	93
I.13.3. Condition de précipitation	94

Chapitre. II : Méthodes gravimétriques d'analyse applications

II.1. Introduction	96
II.2. Méthodes par volatilisation	96
II.3. Méthodes par précipitation	97
II.4. Facteur gravimétrique	98

3^{ème} Partie : Chimie Organique

Chapitre. I : Introduction à la chimie organique

I.1. Introduction	100
I.2. Ecriture des formules chimiques des composés organiques	100
I.2.1. Formule empirique	100
I.2.2. Formule moléculaire	100
I.2.3. Formule de structure	100
I.3. Nomenclature en chimie organique	101
I.3.1. Hydrocarbures (H.C) saturés acycliques	102
I.3.1.1. Hydrocarbures saturés ramifiés (alkyles)	102
I.3.2. Hydrocarbures insaturés acycliques	104
I.3.2.1. Hydrocarbures à doubles liaisons : les alcènes	104
I.3.3. Hydrocarbures à triples liaisons : $-C\equiv C-$ les alcynes (C_2H_{2n-2})	105
I.3.3.1. Hydrocarbures avec doubles et triples liaisons	105
I.3.4. Hydrocarbures monocycliques saturés	105
I.3.5. Hydrocarbures monocycliques insaturés	105
I.3.6. Hydrocarbures monocycliques aromatique	106
I.3.6.1. Substitution du cycle	106
I.3.6.2. Radicaux aromatique	106

Chapitre. II : Classification des fonctions organiques et nomenclature

II.1. Fonctions chimiques	107
II.1.1. Alcools R-OH (alcanols)	108
II.1.2. Aldéhydes RCHO	109
II.1.3. Cétone RCOR'	109
II.1.4. Acides carboxyliques RCOOH	109
II.1.5. Anhydrides d'acides RCOOOCR'	110
II.1.6. Esther RCOOR'	110
II.1.7. Amines R-NH ₂	110
II.1.8. Amides RCO-NH ₂	111
II.1.9. Nitriles R-C≡N	111

Chapitre. III : Introduction à la chimie structurale

III.1. Classification des isomères et stéréoisomères	112
III.2. Isométrie plane	112
III.2.1. Isomères de chaîne (squelette)	112
III.2.2. Isomères de fonction	113
III.2.3. Isomères de position	113
III.2.4. Tautomérie	113
III.3. Modes de représentation des structures spatiales (Stéréochimie)	113
III.3.1. Représentation en perspective cavalière	113
III.3.2. Projection de Cram	114
III.3.3. Projection de Newman	114
III.3.4. Représentation de Fisher	115
III.4. Isométrie de Conformation	116
III.5. Isomères de configuration	118
III.5.1. Isométrie géométrique ou isométrie (Z/E)	118
III.5.2. Isométrie optique (S/R)	119
III.5.2.1. Détermination des configurations absolues R ou S	120

Chapitre. IV : Effets électroniques

IV.1. Introduction	123
IV.2. Effets inductifs	124
IV.2.1. Influence de l'effet inductif	125
IV.2.1.1. Acidité des composés organiques	125
IV.2.1.1. Basicité des composés organiques	125
IV.3. Effets mésomères	126
IV.3.1. Classement des effets mésomères	128
IV.3.1.1. Effet mésomère électro-donneur (+M)	128
IV.3.1.2. Effet mésomère électro-attracteur (-M)	128

Chapitre. V : Introduction aux mécanismes réactionnels

V.1. Aspect énergétique des réactions	129
V.2. Intermédiaires réactionnels	129
V.2.1. Carbocations	129
V.2.2. Carboanions	130
V.2.3. Radicaux libres	131

V.3. Classification des réactions organiques	131
V.3.1. Substitutions	132
V.3.2. Elimination	132
V.3.3. Additions	132
V.3.4. Réarrangements (ou transposition)	132
V.3.5. Réactions d'oxydation	132
V.3.6. Réactions de réduction	132
Chapitre. VI : Réactions de substitution	
VI.1. Mécanismes des réactions de substitution	133
VI.1.1. Réactions de substitution nucléophile	133
VI.1.1.2. Substitution nucléophile d'ordre 1	133
VI.1.1.3. Substitution nucléophile d'ordre 2	135
Chapitre. VII : Réactions d'élimination	
VII.1. Réactions d'élimination	137
VII.1.1. Elimination d'ordre 1	137
VII.1.2. Elimination d'ordre 2	139
Chapitre. VIII : Réactions d'addition	
VIII.1. Réaction d'addition	142
VIII.1.1. Addition électrophile	142
VIII.1.1.1. Addition de HX « réaction d'hydrohalogénéation »	142
VIII.1.1.2. Obtention Addition de H ₂ O : réaction d'hydratation	143
VIII.1.1.3. Addition de X ₂ : réaction d'halogénéation	144
VIII.1.2. Additions nucléophiles	144
Exercices	145
Références bibliographiques	151

Introduction Générale

La chimie tient une place considérable dans notre vie de tous les jours. Toutes les réactions qui participent au maintien de la vie mettent en jeu des composés chimiques. Elle fait partie de notre culture technologique. La chimie, science essentiellement expérimentale, repose sur des notions extrêmement précises et à la fois très simples. C'est en s'accrochant aux concepts de base et en s'efforçant de raisonner en toute logique que l'on se rendra progressivement compte que la chimie n'est qu'une question de bon sens. C'est même un jeu passionnant : ne peut-on pas dire que l'équilibre des réactions d'oxydo-réduction représente un véritable jeu de mots croisés pour les chimistes.

La chimie est la science qui étudie la composition, les réactions et les propriétés de la matière en se penchant sur les atomes qui composent la matière et leurs interactions les uns avec les autres.

Cette discipline compte plusieurs branches y' compris :

- ❖ *La chimie minérale* : couvre plusieurs domaines tels la chimie des solides, chimie nucléaire, chimie bio inorganique, chimie de coordination, chimie organométallique ou encore la nanochimie, branche de la chimie qui étudie tous les éléments chimiques et les composés qu'ils forment à l'exception des hydrocarbures.
- ❖ *La chimie analytique* : est la partie de la chimie qui concerne l'analyse des produits, c'est-à-dire l'identification et la caractérisation de substances chimiques connues ou non. La chimie analytique joue un rôle essentiel dans le contrôle de la qualité des produits, qui est indispensable pour les industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires.
- ❖ *La chimie organique* : est un domaine de la chimie qui est consacré à l'étude des molécules contenant du carbone, celle-ci pouvant concerner leurs structures, leurs propriétés, leurs compositions ainsi que leurs réactions et leurs modes de préparation.
- ❖ *La chimie cinétique* : est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse.
- ❖ *La chimie pharmaceutique* : est la science qui étudie les notions de la pharmacologie et les médicaments. Son étude est capitale en chimie organique et en pharmacie puisque les médicaments constituent l'arme principale dont disposent les chimistes, les pharmaciens et les médecins pour guérir ou soulager les malades.

1^{ère} Partie

Chimie Ménérale

I.1. Introduction

Toute matière est un ensemble de particule : atome, ion ou molécule, elle se rencontre dans la nature essentiellement sous trois formes ou états physiques: état gazeux ,état liquide et l'état solide, La distinction entre les états physiques de la matière repose sur le bilan énergétique entre : L'énergie de cohésion qui tend à rapprocher les particules formant la matière, pour la création d'un ordre et L'énergie thermique, qui tend à séparer les particules formant la matière. Ceci entraîne un désordre.

- **L'état gazeux:** les particules formant la matière à l'état gazeux sont désordonnées du fait que l'énergie thermique (agitation thermique) est plus élevée que l'énergie de cohésion: l'état gazeux a une forme et un volume variable
- **L'état liquide :** cet état est intermédiaire entre les états gazeux et solide et est caractérisé par un ordre à courte distance. La matière à l'état liquide est caractérisée par une forme variable et un volume défini.
- **L'état solide :** Lorsque l'énergie thermique est faible par rapport à l'énergie de cohésion, les mouvements des particules formant la matière deviennent difficiles (absence de liberté de mouvements entre les atomes, les molécules ou les ions qui forment la matière solide), ils ont tendance à s'organiser suivant une configuration ordonnée.

I.2. Liaisons chimiques

La liaison chimique est le phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou partageant un ou plusieurs électrons par des forces électrostatiques. Des liaisons fortes intramoléculaires existent dans les molécules, les cristaux ou dans les solides métalliques et elles organisent les atomes en structures organisées. Les liaisons plus faibles existent également entre les molécules.

I.2.1. Liaisons intermoléculaires

a) Liaison covalente

Ce sont qui se forme entre atomes d'électronégativités χ voisines. Cette liaison est réalisée par une paire d'électrons (liaison simple notée σ) ou plusieurs paires (liaisons multiples : une liaison σ et une ou deux liaisons π).

Il existe deux manières de former une liaison covalente :

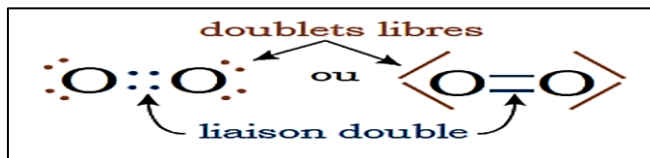
- Chaque atome fournit un électron célibataire, la liaison est dite de covalence normale :



- ✚ Un atome fournit un doublet et l'autre le reçoit dans une case vide, la liaison est dite de covalence dative ou de coordination :



Deux atomes peuvent s'unir entre eux par plusieurs liaisons simultanément, on parle alors de liaisons multiples. Il existe trois types de liaisons simple, double et triple qu'on symbolise par des traits.



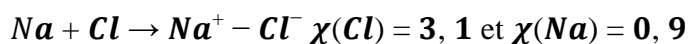
Partant de la notation de Lewis des atomes on écrit les structures de Lewis des molécules en représentant par un trait chaque paire d'électrons de liaison et par un point un électron célibataire.[2]

b) Liaison ionique

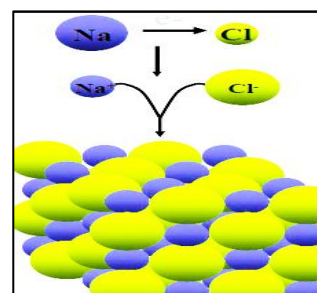
- ✚ se forme entre ions de signes contraires (exemple: Na^+ et Cl^-)
- ✚ interaction électrostatique
- ✚ se forme entre atomes qui donnent facilement des ions positifs (énergie d'ionisation faible) et des ions négatifs (grande affinité électronique).

L'atome qui cède des électrons de valence ne possède qu'un petit nombre d'électrons sur sa couche la plus externe et souvent huit électrons sur l'avant dernière couche. Lorsqu'il cède ses électrons de valence, il atteint donc la configuration de gaz rare.

Exemple :



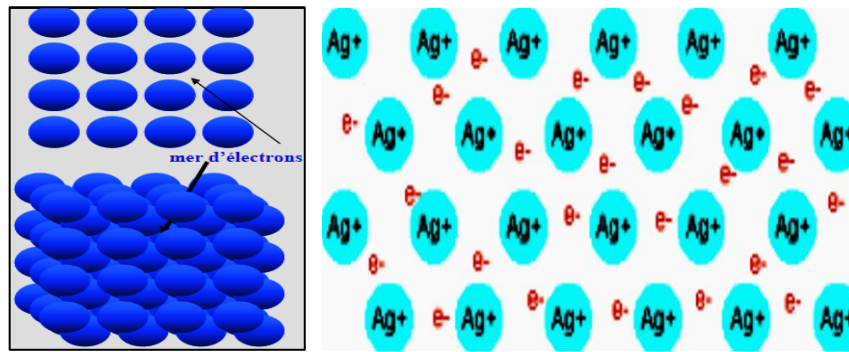
Écriture de la réaction à l'aide des symboles de Lewis de $NaCl$:



c) Liaison métallique

Ce sont des liaisons se produisant entre atomes d'électronégativités voisines. La liaison est, dans ce cas, assurée par un nombre d'électrons inférieur à une paire. Elle est parfois dite « insaturée » (en électrons). La liaison métallique est un peu plus faible que les deux autres types de liaison. D'une autre façon on peut dire que la liaison métallique :

- s'établit entre atomes d'électronégativités faibles et possédant peu d'électrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 électrons).
- mise en commun d'électrons non pas sur 2 atomes mais sur un nombre illimité d'atomes.

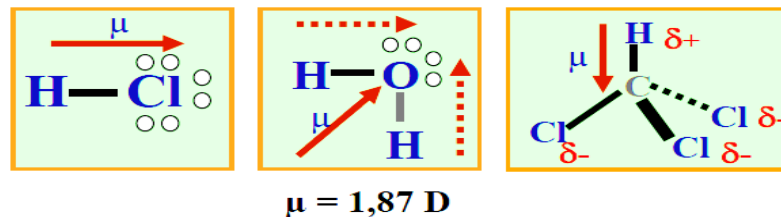


I.2.2. Liaisons intermoléculaires

Les liaisons intermoléculaire ou bien les liaisons faibles ont des énergies de dissociation allant d'environ 1 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en tout cas moins de 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces liaisons sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées.

⚡ Polarisation des liaisons

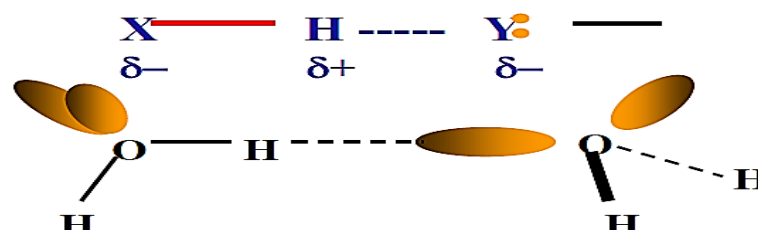
Considérons une molécule covalente non symétrique : si les atomes sont d'électronégativités différentes, la répartition des charges est aussi dissymétrique. Elle induit un moment dipolaire permanent μ (en debye D), dont la valeur est proche de la différence d'électronégativité.



a) La liaison hydrogène

Se produit entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome très électronégatif, et un autre atome très électronégatif qui est, lui aussi, déjà engagé dans une molécule. En pratique, les atomes très électronégatifs susceptibles de participer à des liaisons hydrogène sont seulement **F**, **O**, **N**, et **Cl**. Ces atomes, bien que déjà liés, attirent également l'hydrogène des molécules voisines lorsqu'il est lui-même lié à un atome électronégatif. L'hydrogène a ainsi tendance à se partager entre les deux molécules et forme entre elles une liaison hydrogène. On dit aussi que les deux atomes électronégatifs (**O**, **F**, etc.) sont reliés par un *pont hydrogène* : $\text{F} - \text{H} \cdots \text{F}$, $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$, $\text{O} - \text{H} \cdots \text{N}$, $\text{N} - \text{H} \cdots \text{N}$, etc.

Exemple : La molécule H_2O



b) Liaisons de van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont en général très faibles (exemples : *He*, *Ne*, *Ar* liquides ou solides), mais peuvent parfois être plus fortes (exemple : iode I_2 solide, un des deux types de liaison du graphite). Ce sont elles qui sont la cause de la condensation en liquide ou en solide de toutes les molécules ou atomes à basse température, lorsqu'il n'y a pas d'autres liaisons plus fortes à l'oeuvre. Outre les « gaz » inertes, H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , etc. se condensent grâce aux liaisons de van der Waals entre les molécules. Les liaisons de van der Waals proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules.

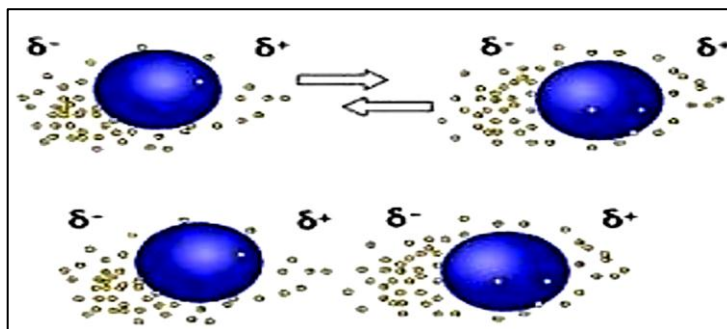


Figure I.1 : liaisons de van der Waals

I.3. Hybridation

Le concept d'hybridation est utilisé pour expliquer les géométries observées, i.e., on n'utilise pas l'hybridation pour prédire une géométrie, le concept d'hybridation ne s'applique pas aux atomes isolés, l'hybridation est la combinaison d'au moins deux orbitales atomiques non-équivalentes et les orbitales hybrides produites sont très différentes des orbitales atomiques pures le nombre d'orbitales hybrides formées est égal au nombre d'orbitales atomiques pures qui participent à l'hybridation

L'hybridation nécessite un apport d'énergie qui est compensée par l'énergie libérée durant la formation des liaisons covalentes dans les molécules polyatomiques sont formées par le recouvrement d'orbitales hybrides ou d'orbitales hybrides et d'orbitales non hybrides.

I.3.1. Hybridation sp

L'hybridation sp est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule linéaire une excitation d'un électron de l'orbitale s à une orbitale p est nécessaire afin qu'on puisse, dans chaque liaison, coupler un électron de l'atome central avec un électron de l'atome terminal cette dépense d'énergie est compensée par l'énergie libérée lors de la formation des deux liaisons.

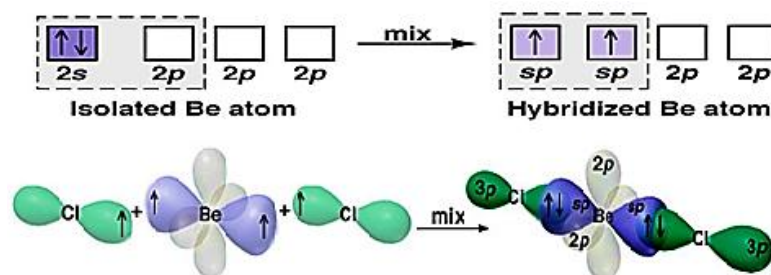


Figure I.2 : diagramme et les orbitales hybrides sp dans BeCl_2

I.3.2 Hybridation sp^2

L'hybridation sp^2 est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule trigonale plane pour former trois liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale s à une orbitale p vide.

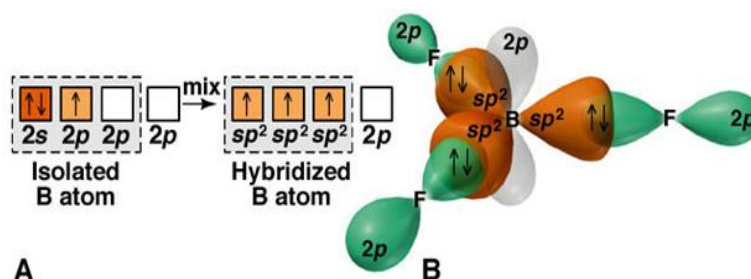


Figure I.3 : diagramme et les orbitales hybrides sp^2 dans BF_3

I.3.3. Hybridation sp^3

L'hybridation sp^3 est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule tétraédrique pour former quatre liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale s à une orbitale p vide.

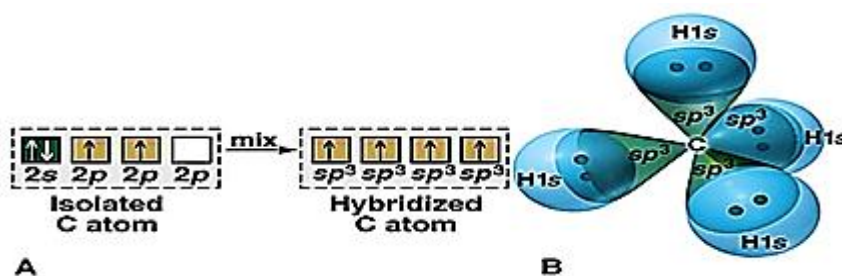


Figure I.6: diagramme et les orbitales hybrides sp^3 dans CH_4

I.3.4. Hybridation sp^3d

L'hybridation sp^3d est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule trigonale bipyramidale pour former cinq liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale s à une orbitale d vide.

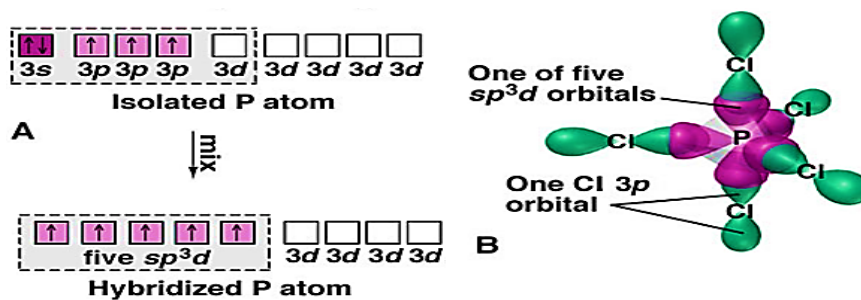


Figure I.7 : diagramme et les orbitales hybrides sp^3d dans PCl_5

I.3.5. Hybridation sp^3d^2

L'hybridation sp^3d^2 est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule octaédrique pour former six liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale s à une orbitale d vide et un électron de l'orbitale p à une orbitale d vide.

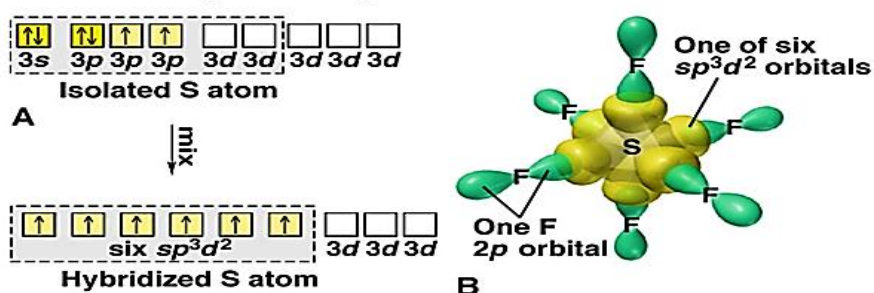


Figure I.8 : diagramme et les orbitales hybrides sp^3d^2 dans SF_6

II.1 Introduction

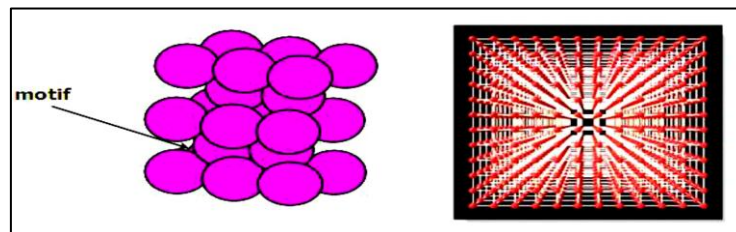
Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes. Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- l'état désordonné caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, par exemple les verres.
- l'état ordonné caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins.

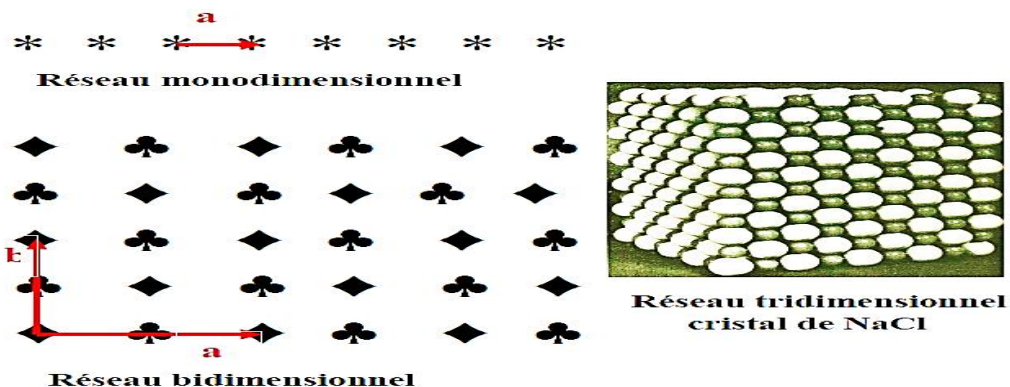
Les solides cristallins :sont caractérisés par leur ordre et leur périodicité dans les trois directions de l'espace. Ils se présentent sous des formes géométriques bien définies (cubes, hexagones, rhomboèdres...).

II.2. Notions générales de cristallographie

La cristallographie est en rapport avec des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, la biophysique, la biologie, la médecine, les sciences des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre. Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif.



a) **Le réseau cristallin** : Un réseau périodique est constitué par un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique dans une direction (réseau monodimensionnel) un plan (réseau bidimensionnel) ou un espace (tridimensionnel). Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace.



b) **Les noeuds d'un réseau** : Les points du réseau où se trouvent les particules sont appelés noeuds du réseau. Ils se déduisent les uns des autres par une translation de vecteur: $u a + v b + w c$, avec u, v, w des entiers et a, b, c , des vecteurs non coplanaires.

c) **Le motif ou groupement formulaire:** C'est la plus petite entité (atomes, molécules) discernable qui se répète périodiquement dans un cristal de telle manière que si on lui applique le vecteur translation $T = m a + n b + p c$, il permet de reconstituer l'ensemble de la structure cristalline.

Exemple : un atome de cuivre dans un barreau de ce métal.

d) **La maille cristalline :** On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble. La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs a , b , c et par les trois angles α , β , γ . a , b et c constituent les paramètres de la maille.

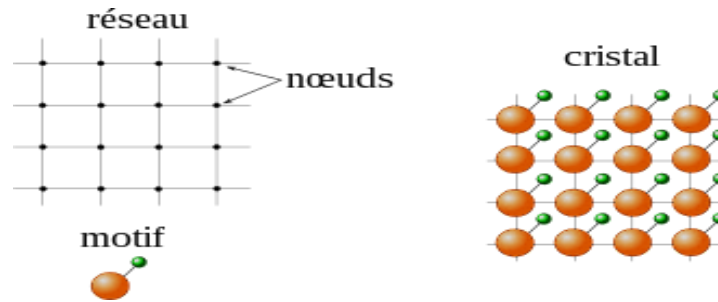


Figure II.1 : Schéma d'une maille cristalline

Une maille est dite simple si elle contient un seul nœud, et une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds.

e) **La coordinence :** la coordinence ou nombre de coordination d'une particule donnée représente le nombre de particules les plus proches environnant cette particule.

f) **Les sites cristallographiques :** correspondent à des vides interstitiels entre les atomes. les plus fréquents sont les sites tétraédriques délimités par 4 atome et les sites octaédriques délimités par 6 atomes.

II.3. Systèmes cristallins et réseau de Bravais

Il existe différentes possibilités pour choisir les paramètres a , b et c et les angles α , β et γ . Ces possibilités génèrent sept systèmes cristallins dont les caractéristiques sont rassemblées sur le tableau ci-dessous.

Tableau II.1 : les différents systèmes cristallins

Système	Angles	Longueurs
Triclinique	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$
Monoclinique	$\alpha = \beta = 90 \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$
Orthorombique	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$
Quadratique (tétraogonal)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b \neq c$
Cubique	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b = c$
Rhombohédrique (Trigonal)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$ et < 120	$a = b = c$
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90 ; \gamma = 120$	$a = b \neq c$

II.3.1 Modes de réseaux

a) *Maille primitive ou mode simple* : La maille élémentaire est dite maille unitaire, si elle ne comporte qu'un seul motif. Le mode de réseau correspondant, représenté par le symbole P, est alors un mode simple (ou mode primitif).

b) *Le mode centré* : Il représenté par le symbole I, constitue un mode dans lequel un motif identique à celui placé à l'origine occupe le centre de la maille élémentaire.

c) *Le mode base centrée* : Constitué d'un mode dans lequel un motif identique à celui placé à l'origine, occupe le centre d'une face. Il est noté A, B ou C suivant que la face centrée est yoz, xoz ou xoy.

d) *Le mode faces centrées* : il est représenté par le symbole F, constitue un mode dans lequel un motif, identique à celui placé à l'origine, occupe le centre de toutes les faces.

II.3.2 Réseaux de Bravais

Bravais a montré que la combinaison convenable des modes de réseau avec les sept systèmes cristallins mène à 14 réseaux qui portent le nom de réseaux de Bravais, représentés sur cette figure.

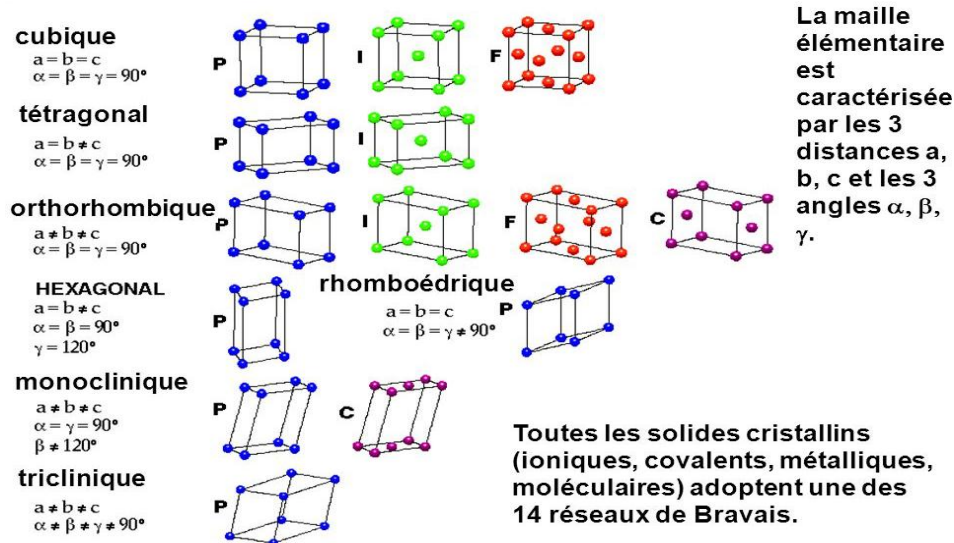


Figure II.2 : Les 14 Réseaux de Bravais

II.4. Les coordonnées réduites

Soient a , b et c les vecteurs de base de la maille élémentaire décrivant un réseau cristallin. Soient (XYZ) les coordonnées géométriques des noeuds du réseau. Le réseau cristallin étant périodique dans les trois directions de référence, les positions de tous les atomes de la maille de coordonnées géométriques (XYZ) sont représentées par les coordonnées réduites $(x \ y \ z)$ tels que:

$$0 \leq x < 1; 0 \leq y < 1 \text{ et } 0 \leq z < 1.$$

Les positions correspondant à $x=1$; $y=1$ et/ou $z=1$ se déduisent des premières par les translations du réseau.

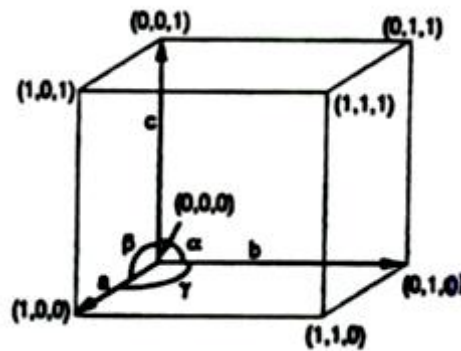


Figure II.3: Noeuds équivalents d'une maille simple.

Les coordonnées géométriques des atomes occupant les 8 sommets d'une maille simple sont: $(X Y Z) = (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)$, les 8 sommets sont équivalents car ils se déduisent les uns des autres par des translations de a selon x , b selon y et/ou c selon z : les positions correspondantes sont représentées par les coordonnées (000) du noeud origine des axes de référence.

II.5. Direction ou rangée cristallographique

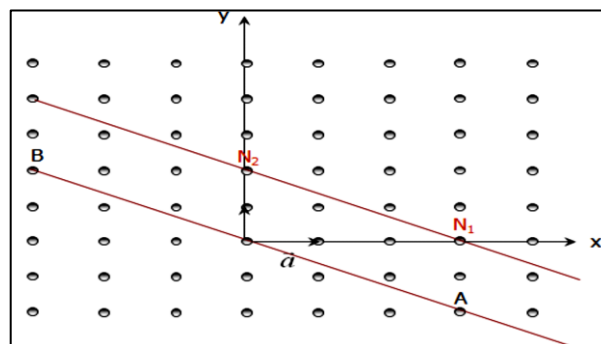
C'est une droite passant par des noeuds du réseau. Elle est définie par son vecteur de base ou vecteur directeur $V(u, v, w)$ et elle est notée $[u v w]$. Le vecteur $V[u, v, w]$ a comme origine celle du réseau et comme extrémité le noeud de coordonnée (u, v, w) .

Exemple: Considérons un réseau bidimensionnel dans lequel on définit un repère orthogonal (xoy) dont les vecteurs de base sont T . Tracer la rangée qui passe par $N_1(3,0)$ et $N_2(0, 2)$ et déterminer les indices $[u, v]$ de cette rangée?

La rangée est désignée par le noeud dont les coordonnées sont des entiers premiers entre eux. Ils peuvent être positifs, négatifs ou nuls. On parle aussi de direction cristallographique pour désigner les indices $[u v w]$. Il y a une infinité de droite parallèle à (N_1, N_2) . Pour déterminer les indices de la rangée on considère la droite parallèle à (N_1, N_2) qui doit passer par l'origine. Cette droite rencontre les premiers noeuds du réseau en $A (3, -2)$ et $B (-3, 2)$. Cette famille de rangée est $[3,-2]$ ou $[-3, 2]$.

Le vecteur de base de la rangée est:

$$\vec{OA} = 3\vec{a} - 2\vec{b}$$



II.6. Plans Réticulaires

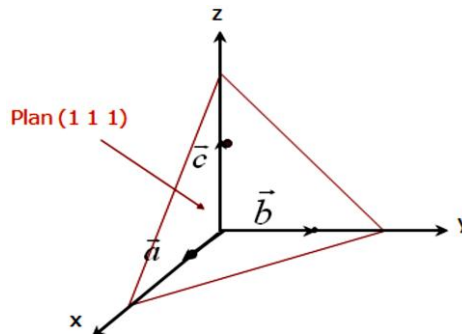
Un ensemble de noeuds peuvent être répartis dans un même plan. Ce plan est alors appelé plan réticulaire et est noté plan (h k l); avec h, k et l sont les indices de Miller (h, k et l sont des entiers). Ce plan coupe respectivement les axes ox, oy et oz en :

$$x = a/h, y = b/k \text{ et } z = c/l$$

ou ; a, b, c étant les normes des trois vecteurs définissant la maille.

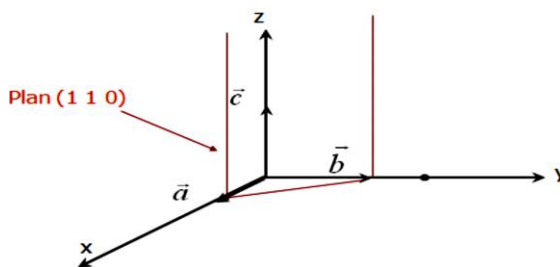
Trois noeuds non colinéaires définissent un plan. Par suite de la périodicité du réseau, ces noeuds se répètent régulièrement, par translation, donnant naissance à une famille de plans réticulaires. Cette famille de plans réticulaires est désignée par les indices de Miller : h, k et l.

Exemple: Pour décrire un réseau tridimensionnel, il suffit de considérer un 3ème axe oz de vecteur de base c non coplanaire aux 2 autres. Représenter, à titre d'exemple, les plans réticulaires (1 1 1), (1 1 0) et (1 2 3).



Plan (1 1 1) coupe:

- l'axe ox en a/1
- l'axe oy en b/1
- et l'axe oz en c/1



Plan (1 1 0) coupe:

- l'axe ox en a/1
- l'axe oy en b/1
- et ne coupe jamais l'axe oz car c/0 est infini.

III.1. Introduction

La classification périodique est un tableau de 7 lignes et 18 colonnes dans lequel sont rangés les éléments par numéro atomique Z croissant.

Les lignes correspondent au remplissage des niveaux électroniques d'énergie voisine. Ces lignes forment des périodes identifiées par leur rang n : n est le nombre quantique des orbitales s et p remplies dans la ligne. Les périodes débutent par le remplissage de la sous-couche ns et s'achèvent par celui de la sous-couche np . Le dernier élément d'une période a toutes ses sous-couches remplies : c'est un gaz rare.

Le tableau comporte 18 colonnes, numérotées de 1 à 18, couvrant l'ensemble des éléments comportant des électrons s , p ou d . Les éléments comportant des électrons f sont mis à part, en bas du tableau. Les éléments qui comportent des électrons dans la sous-couche f forment deux séries. Ces éléments appartiennent au bloc f et se répartissent en deux séries :

- ✚ la série des lanthanides, correspondant au remplissage de la sous-couche $4f$, et qui comporte 14 éléments. Le premier de ces éléments est le lanthane.
- ✚ la série des actinides, correspondant au remplissage de la sous-couche $5f$, avec 14 éléments. Le premier élément est l'actinium.

Chaque colonne est constituée d'éléments qui ont le même nombre d'électrons de valence. Les éléments d'une même colonne présentent donc des propriétés chimiques voisines.

- 1- Les éléments du « bloc s » sont ceux des colonnes 1 et 2, ce sont les métaux alcalins (première colonne) et alcalino-terreux (2ème colonne). La couche de valence des alcalins a la structure ns^1 .
- 2- Les éléments du « bloc d » sont les métaux de transition (colonnes 3 à 12). Leur couche de valence est caractérisée par le remplissage des orbitales d . Par exemple, la première série des métaux de transition va du scandium ($3d^1$) au zinc ($3d^{10}$).
- 3- Les éléments du bloc p sont les non métaux et les métaux post-transitionnels (colonnes 13 à 18). Ce bloc contient 6 familles d'éléments correspondant à l'occupation d'une sous-couche p par un maximum de 6 électrons. La séparation entre métal et non métal est imprécise : une ligne « en escalier » sépare les métaux des non métaux, et va du bore à l'astate.
- 4- Les gaz rares (colonne 18) ont des sous-couches s , d et p complètes.
- 5- Les éléments de la colonne 17 (colonne des halogènes) ont fortement tendance à acquérir la structure du gaz rare.

Remarque :

- ✚ les atomes métalliques ont tendance à perdre un ou plusieurs électrons pour donner des cations. A l'inverse, les non métaux ont tendance à capter un ou plusieurs électrons pour donner des anions (pour acquérir la structure du gaz rare le plus proche).

Les métaux, à l'état solide, sont des conducteurs et les non métaux, à l'état solide, sont des isolants, moins denses.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Légende :

- Métaux (bleu)
- Métalloïdes (orange)
- Non-métaux (vert)
- Métaux alcalins (bleu clair)
- Métaux alcalino-terreux (bleu foncé)
- Métaux de transition (bleu très foncé)
- Lanthanides (violet)
- Actinides (violet foncé)
- Chalcogènes (vert clair)
- Halogènes (vert foncé)
- Gaz nobles (vert très foncé)

État physique (25 °C, 101 kPa) :

- Ne - gaz
- Fe - solide
- Hg - liquide
- ☞ - synthétique

Détails de l'élément Bore (B) :

- SYMBOLE : B
- NOM DE L'ÉLÉMENT : BORE
- MASSA ATOMIQUE RELATIVE (A) : 10,81
- NOMBRE ATOMIQUE (Z) : 5
- GROUPE IUPAC : IIIA
- GROUPE CAS : 13

1	2											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-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Copyright © 2017 Eni Generali

III.2. Hydrogène

III.2.1. Etat naturel

L'hydrogène est le principal constituant des étoiles, des nébuleuses et du gaz interstellaire : le soleil par exemple est une énorme boule de gaz, constitué principalement d'hydrogène (environ 75% en masse) et d'hélium (environ 23% en masse). Il est également l'un des principaux constituants de la croûte terrestre qui en contient 0,88% en masse. Cependant l'hydrogène est très peu abondant à l'état de dihydrogène (H₂) dans la croûte terrestre car, comme il s'agit d'un gaz de faible densité, le champ de gravitation terrestre n'a pas pu le maintenir au voisinage de la terre. La quantité minime d'hydrogène qu'il y'a dans l'air (environ une partie pour 100000) se trouve surtout dans les couches supérieures de l'atmosphère. Par contre à l'état combiné, l'hydrogène est abondant dans la croûte terrestre : il se trouve combiné à l'oxygène dans l'eau, les composés organiques, les acides, les bases, le sulfure d'hydrogène.

III.2.2. Isotopes de l'hydrogène

L'hydrogène est le seul élément dont chaque isotope porte un nom spécifique, car leur différence de masse (comparativement à celle de l'atome d'hydrogène) est significative : du simple au double ou au triple, ce qui explique que, contrairement à ce qui vaut pour les isotopes en général, ces différences peuvent influencer les propriétés chimiques du deutérium ou du tritium par rapport au protium (effet isotopique). Les isotopes les plus notables de l'hydrogène sont :

- ✚ l'hydrogène léger ou protium ^1H , le plus abondant (~99,98 % de l'hydrogène naturel). Le noyau est simplement constitué d'un proton et ne possède donc pas de neutron. C'est un isotope stable.
- ✚ le deutérium ^2H (ou D), beaucoup moins abondant (de 0,0082 à 0,0184 % de l'hydrogène naturel, ~0,015 % en moyenne). Le noyau est constitué d'un proton et d'un neutron, c'est aussi un isotope stable.
- ✚ le tritium ^3H (ou T), présent seulement en quantité infime dans l'hydrogène naturel. Le noyau est constitué d'un proton et de deux neutrons, il est radioactif et se transforme en ^3He par émission d'un électron (radioactivité β^-). ^2H et ^3H peuvent participer à des réactions de fusion nucléaire.
- ✚ le quadrium ou tétradium ^4H (ou Q), l'isotope le plus instable de l'hydrogène sa demivie est ultracourte . Il se décompose par émission de neutron.
- ✚ l'hydrogène 7 (^7H), l'isotope le plus riche en neutrons jamais observé. Sa demi-vie est de l'ordre de 10^{-21} seconde.

III.2.3. Propriétés générales de l'hydrogène

Tableau III.1 : Propriétés de l'hydrogène

Nom, symbole, numéro atomique	Hydrogène, H, 1
Famille d'éléments	Nom métal
Groupe, période, bloc	I, 1, s
Masse volumique	0,08988 g.L-1 (gaz, CNTP), 0,0708 kg.L-1 (liquide, -253 °C), 0,0706 kg.L-1 (solide, -262 °C)
Masse molaire (g.mol-1)	1,00794 ± 0,00007
Rayon atomique (cal) (pm)	53
Rayon de covalence	31 ± 5 pm
Rayon de Van der Waals	120 pm
Configuration électronique	1s ¹
Electrons par niveau d'énergie	1
Etat (s) d'oxydation	-1, +1
Oxyde	Amphotère
Système cristallin	Hexagonal
Electronégativité (Pauling)	2,2

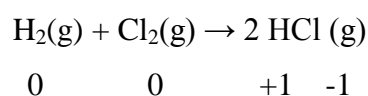
III.2.4. Position de l'hydrogène dans le tableau périodique

On situe l'hydrogène dans le groupe IA et quelquefois dans le groupe VIIA, cependant l'hydrogène n'appartient ni à la famille des alcalins, ni à celle des halogènes. Si l'hydrogène est placé habituellement dans le groupe IA (alcalins), c'est parce qu'il possède un seul électron de valence comme les alcalins, cependant il existe des différences fondamentales entre les propriétés de l'hydrogène et celles des alcalins et ceci est dû au fait que l'hydrogène ne possède pas

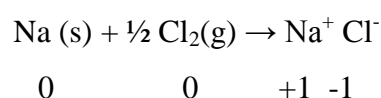
d'électrons de coeur alors que les alcalins en possèdent. Comme l'hydrogène ne possède pas d'électrons de coeur, l'ion H^+ ne peut se former au cours d'une réaction chimique de la même façon que l'ion Na^+ ou tout autre alcalin. En effet l'ion H^+ ne peut exister lorsqu'il se retrouve entouré d'autres atomes car il s'exerce une si grande attraction entre un proton démuné de cortège électronique et les électrons des doublets libres des atomes voisins que le proton se lie très rapidement à l'un de ces doublets libres et ne reste donc pas isolé. Cela explique que la dissociation des acides en solution aqueuse ne conduise pas à la formation d'ions H^+ mais à celle d'ions H_3O^+ .

Le fait que l'hydrogène ne possède pas d'électrons de coeur explique qu'il forme des composés covalents et non des composés ioniques lorsqu'il se combine aux halogènes. Cette liaison présente un certain pourcentage de caractère ionique car le doublet de liaison est d'avantage attiré par l'halogène que par l'hydrogène moins électronégatif, mais l'hydrogène ne se trouve à l'état d'ions H^+ comme ce serait le cas si la liaison était ionique. Par contre les alcalins forment avec les halogènes des composés ioniques (K^+F^- , Na^+F^-) dans lesquels l'alcalin se trouve à l'état d'ions de charge +1.

L'hydrogène a tendance comme les alcalins à adopter le nombre d'oxydation +1 (mais cette tendance est beaucoup plus forte dans le cas des alcalins) et il possède par conséquent des propriétés réductrices. Par exemple, au cours de la réaction :



Le dihydrogène est passé du nombre d'oxydation 0 au nombre d'oxydation +1, il s'est donc oxydé et il a réduit le dichlore qui est passé du nombre d'oxydation 0 au nombre d'oxydation -1. La réaction du sodium avec le dichlore est :

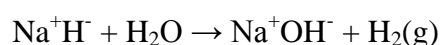


Elle est semblable du point de vue variation du nombre d'oxydation, cependant HCl est un composé covalent à caractère ionique partiel tandis que NaCl est un composé ionique. Aux ressemblances avec les propriétés des alcalins s'ajoutent des ressemblances avec les propriétés des halogènes. Ainsi, l'hydrogène forme avec les métaux très peu électronégatifs de la gauche du tableau périodique des composés ioniques dans lesquels il se trouve sous forme d'ions H^- (exemples K^+H^- , Ca^{2+} , $2H^-$). On peut dire en conclusion que même si les propriétés de l'hydrogène sont en partie semblables à celles des alcalins et en partie semblables à celles des halogènes, l'hydrogène ne peut pas être considéré appartenant à l'un ou à l'autre de ces deux groupes mais constitue un groupe à lui tout seul.

III.2.5. Composés ioniques de l'hydrogène

a) Composés formés entre l'hydrogène et les alcalins ou alcalino-terreux

L'hydrogène forme avec les éléments très peu électronégatifs (alcalins et alcalinoterreux les plus lourds : Ca, Sr, Ba) des hydrures ioniques dans lesquels il se trouve à l'état d'ion H^- ; par exemples : K^+H^- , Na^+H^- , $Ca^{2+}, 2H^-$. Ces hydrures sont des composés ioniques : comme leur cohésion est assurée par la liaison ionique, ils sont solides à la température ordinaire, possèdent des températures de fusion et d'ébullition élevées, conduisent l'électricité à l'état fondu et leur électrolyse produit du dihydrogène à l'anode. Les hydrures ioniques sont des réducteurs très puissants car l'hydrogène qui s'y trouve a le nombre d'oxydation -1 et il a fortement tendance à adopter le nombre d'oxydation 0 ou +1. Plongés dans l'eau, ils réagissent violemment avec dégagement de dihydrogène selon la réaction suivante :



III.2.6. Composés covalents de l'hydrogène

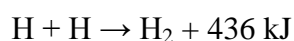
L'hydrogène forme avec les éléments non métalliques du bloc p des composés covalents, dont les plus connus sont :

- ✚ Avec les éléments du groupe IVA : CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 .
- ✚ Avec les éléments du groupe VA : NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 .
- ✚ Avec les éléments du groupe VIA : H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .
- ✚ Avec les éléments du groupe VIIA : HF , HCl , HBr , HI .
- ✚ Avec les éléments du groupe IIIA : L'hydrogène forme des composés déficients en électrons.

III.3. Dihydrogène

III.3.1. Propriétés physiques du dihydrogène

C'est un gaz incolore, inodore, sans saveur et très peu soluble dans l'eau. Aux températures moyennes et aux basses températures, il est constitué de molécules diatomiques H_2 dans lesquelles les deux atomes d'hydrogène sont liés entre par une liaison covalente résultant de la mise en commun de l'unique électron de chaque atome. Les molécules H_2 sont très stables car l'énergie dégagée lors de la formation de la molécule H_2 est élevée :



Ce qui explique que l'hydrogène n'existe pas à l'état atomique (sauf de manière transitoire) aux basses et moyennes températures. Par contre, on peut dissocier la molécule H_2 en la soumettant à de hautes températures (environ 2000 à 4000°C) ou à un rayonnement ultra violet. Une fois la molécule H_2 dissociée, les atomes H ont une durée de vie très courte (environ 1/3 de seconde) et ils se recombinaient aussitôt pour reformer la molécule H_2 en dégageant à nouveau 436 kJ/mol. Le caractère fortement exothermique de la réaction, est exploité dans le chalumeau à hydrogène qui

permet d'atteindre des températures de l'ordre de 4000°C et que l'on utilise pour la soudure des métaux ou pour la coupe de pièces de métal très épaisses.

a) Conduction du courant électrique

Dans les trois cas (liquide, solide, gaz), H₂ n'est pas conducteur de courant électrique parce qu'il n'existe ni électrons libres, ni ions, la liaison H-H restant purement covalente.

b) Changement d'état

Les températures de liquéfaction et de solidification du dihydrogène sont respectivement égales à -252,9 et -259,1°C. Elles sont basses, ceci est dû aux forces de Van der Waals qui sont très faibles dans le cas du dihydrogène étant donné la très petite taille des molécules.

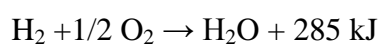
c) Solubilité dans l'eau

H₂ est très peu soluble dans l'eau. A 15°C, son coefficient de solubilité est égal à 0,0185, ce qui signifie qu'un litre d'eau dissout 0,0185 l de H₂.

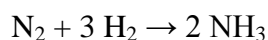
III.3.2. Réactivité de la molécule H₂

De façon générale, la molécule H₂ est peu réactive à température ambiante ou aux basses températures et le plus souvent il faut chauffer ou employer des catalyseurs pour qu'il y ait réaction parce que la rupture de la liaison H-H exige beaucoup d'énergie.

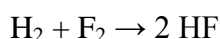
La réaction de combustion du dihydrogène :



Ne s'opère à température ordinaire que si elle est amorcée par une étincelle ou un catalyseur (comme la mousse de platine). Une fois amorcée cette réaction est explosive mais cela dépend des proportions dans lesquelles les deux gaz sont mélangés. Même avec l'air, le dihydrogène forme un mélange explosif, si la proportion du dihydrogène dans ce mélange est comprise entre 5 et 70%. La réaction de combustion du dihydrogène est très exothermique puisqu'elle dégage 285 kJ/mol de dihydrogène brûlé. La réaction directe entre le dihydrogène et le diazote permet de synthétiser l'ammoniac NH₃ selon la réaction:



La réaction directe des halogènes avec le dihydrogène est de moins en moins facile au fur et à mesure que le numéro atomique de l'halogène augmente. Avec le difluor, la réaction est explosive à température ambiante et elle est encore très vive avec le dihydrogène liquide (à -252°C).



Avec Br₂ et I₂, il faut chauffer le mélange de dihydrogène et d'halogène pour obtenir HBr et HI. Avec les éléments les plus légers des groupes VIA, VA et IVA, l'hydrogène forme également des composés dans lesquels deux ou plusieurs atomes identiques sont unis directement, par exemple H₂O₂.

III.3.3. Utilisations du dihydrogène

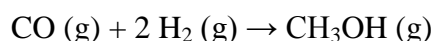
L'hydrogène est très utilisé à l'échelle industrielle pour effectuer une grande variété de réactions d'hydrogénation. Voici quelques exemples des propriétés réductrices de l'hydrogène :

Craquage des hydrocarbures

Le pétrole est un mélange contenant plusieurs types d'hydrocarbures dont les molécules peuvent comporter de 1 à 50 atomes de carbone. La distillation du pétrole permet de séparer ce mélange en plusieurs fractions dont les principales sont : le gaz naturel; l'essence ; le kérosène ; le mazout ; le bitume ; les lubrifiants (huiles et graisses pour moteurs). L'industrie pétrolière effectue la conversion de certaines fractions en d'autres. La plupart des conversions effectuées consistent à transformer des hydrocarbures lourds en hydrocarbures plus légers, contenant un plus petit nombre d'atomes de carbone : cela suppose une rupture de la chaîne hydrocarbonnée, c'est-à-dire la rupture d'une liaison C-C, d'où le nom de craquage donné à l'opération.

Fabrication du méthanol

Le méthanol ou alcool méthylique CH_3OH a été longtemps produit par distillation du bois. Il est maintenant fabriqué industriellement par action du dihydrogène sur le monoxyde de carbone à 200°C , sous pression élevée (2×10^7 Pa) et en présence de catalyseurs (mélange d'oxydes de cuivre, de zinc et de chrome). L'hydrogène passe du nombre d'oxydation 0 au nombre d'oxydation $+1$, tandis que le carbone passe du nombre d'oxydation $+2$ au nombre d'oxydation -2 , comme le montre la réaction suivante :

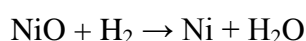


Durcissement des huiles végétales

C'est la transformation des huiles végétales liquides en corps gras semi- solides (margarines). Les huiles végétales sont constituées d'acides gras insaturés, c'est-à-dire comprenant une ou plusieurs doubles liaisons $-\text{C}=\text{C}-$: ces doubles liaisons sont susceptibles d'être saturées par transformation de la double liaison en simple liaison, grâce à l'addition de molécules H_2 .

Réduction de certains oxydes métalliques

Le dihydrogène est utilisé en métallurgie pour réduire certains oxydes métalliques ; par exemple la réduction de l'oxyde de nickel s'effectue facilement vers 300 ou 400°C selon la réaction:



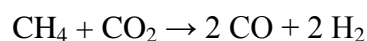
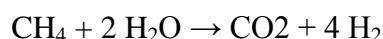
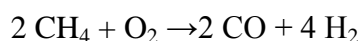
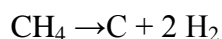
III.3.4. Préparation du dihydrogène à l'échelle industriel

L'histoire de la production de dihydrogène débute avec les expériences de Cavendish en 1766. L'alchimiste Paracelse, qui vivait au XVI^e siècle, a entrevu le gaz. En 1870, le gaz produit pour les besoins des ballons à gaz, n'utilise pas d'autre moyenne. Au XXI^e siècle, le gros du

dihydrogène requis est produit à partir du méthane présent dans le gaz naturel, par catalyse hétérogène.

Par craquage des hydrocarbures

Le dihydrogène peut être généré à partir du gaz naturel, avec un rendement d'environ 80 %, ou à partir d'autres hydrocarbures avec des degrés divers d'efficacité. La méthode de conversion des hydrocarbures cause des rejets de gaz à effet de serre. Avec le méthane CH₄ qui se trouve en abondance dans le gaz naturel, les principales réactions qui conduisent à la production du dihydrogène sont :



A partir des hydrocarbures provenant de la distillation du pétrole, on obtient du dihydrogène à la suite de la transformation de simples liaisons C-C en doubles liaisons C=C. Ces procédés de préparation du dihydrogène font partie de l'industrie pétrolière, supplantent les autres procédés. Les gaz produits par la distillation de la houille (gaz de cokeries) constituent également une source importante de dihydrogène car ils renferment à peu près 50%.

Production d'hydrogène par fermentation

La production de dihydrogène par fermentation est la conversion de substrat organique en bio-hydrogène par divers groupes de bactéries utilisant plusieurs systèmes d'enzymes, impliquant trois étapes semblables à la digestion anaérobie. Les réactions de fermentation en obscurité ne nécessitent pas l'énergie de la lumière, de sorte qu'elles sont capables de produire constamment l'hydrogène à partir de composés organiques jour et nuit.

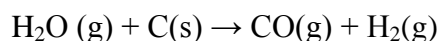
Production biologique

Il est possible de produire le bio-hydrogène dans des bioréacteurs qui utilisent des matières premières autres que les algues, la source la plus commune étant les eaux usées. Le processus implique des bactéries consommant des hydrocarbures et rejetant de l'hydrogène et du CO₂. Le CO₂ peut être enlevé avec succès par plusieurs méthodes, laissant de l'hydrogène.

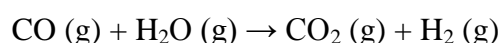
Préparation à partir de l'eau

a) **Electrolyse de l'eau** : L'eau pure n'est pas conductrice de courant électrique mais elle le devient si elle est additionnée d'un électrolyte comme HCl, NaOH, NaCl, etc. Le dihydrogène se dégage à la cathode et le dioxygène à l'anode. Cependant ce procédé est très coûteux car il exige beaucoup d'énergie, il est tout de même utilisé pour préparer du dihydrogène très pur.

b) Attaque de l'eau par le carbone : En envoyant de la vapeur d'eau sur du charbon chauffé au rouge (environ 1000°C), le carbone se transforme en monoxyde de carbone et du dihydrogène est libéré comme l'indique la réaction :

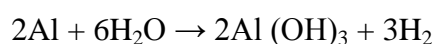
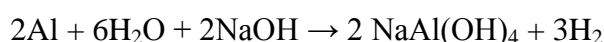


Le monoxyde de carbone peut ensuite être converti en dioxyde de carbone CO_2 par une nouvelle réaction avec H_2O (vers 500°C, en présence d'oxyde de fer), ce qui libère du dihydrogène selon la réaction:



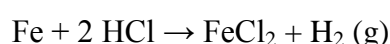
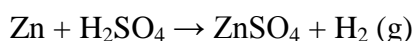
Production chimique

Parmi les différents métaux qui peuvent réagir avec des solutions aqueuses pour produire du dihydrogène, l'aluminium et ses alliages. Les réactions de l'aluminium avec les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium sont les suivantes :

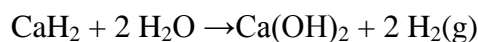


III.3.5. Préparation du dihydrogène à l'échelle laboratoire

Au laboratoire, les chimistes utilisent en général le dihydrogène fourni par l'industrie et livré dans des bouteilles en acier où il est comprimé sous $1,5 \times 10^7$ Pa. Il leur arrive cependant de le préparer, lorsqu'il leur faut employer de l'hydrogène naissant ou mono-hydrogène H, pour effectuer certaines réductions. La méthode la plus utilisée pour la préparation du dihydrogène au laboratoire est l'action d'un acide sur un métal :



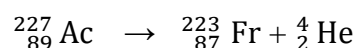
On peut aussi obtenir du dihydrogène au laboratoire en faisant agir de l'eau sur le dihydrure de calcium CaH_2 :



ou par électrolyse d'une solution aqueuse diluée de H_2SO_4 ou de HCl (comme il s'agit de solutions acides, il faut employer des électrodes inattaquables en platine.

IV.1. Etat normal

Les métaux alcalins sont les éléments du groupe IA, autres que l'hydrogène à savoir le lithium (Li: Z=3), le sodium (Na: Z=11), le potassium (K: Z=19), le rubidium (Rb: Z= 37), le césium (Cs: Z=55) et le francium (Fr: Z=87). Le sodium et le potassium représentent respectivement 2,6 % et 2,4 % de la masse de la croûte terrestre, les autres alcalins, par contre, sont très peu répandus : la croûte terrestre ne contient qu'environ 0,03 % de rubidium, 0,004% de lithium et 0,0007% de césium. Quant au francium, c'est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs, par conséquent, il est pratiquement absent de la croûte terrestre. Le principal isotope du francium est le francium $^{223}_{87}\text{Fr}$ qui provient de la désintégration de l'actinium $^{227}_{89}\text{Ac}$ selon la réaction:



Le francium est présent dans les minerais d'uranium de façon extrêmement temporaire car sa période n'est que de 21 minutes. En raison de leur très grande réactivité chimique, les alcalins n'existent nulle part dans la nature à l'état non combiné : on les trouve seulement dans des composés chimiques où ils sont combinés à d'autres éléments. Le sodium, se trouve sous forme de chlorure de sodium (NaCl) (mines de sel gemme) et est très abondant dans l'eau de mer et des océans, de sulfates (Na_2SO_4), nitrates (NaNO_3), carbonates (Na_2CO_3), d'hydrogencarbonates (NaHCO_3). Il est également présent dans des composés plus complexes tels que le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et de cryolithe (AlNa_3F_6). Le potassium se trouve sous forme de chlorures, sylvine (KCl), sylvinite (KCl-NaCl) et la carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfates (K_2SO_4), nitrates (KNO_3) et dans des composés plus complexes comme les silicates. Le lithium, le rubidium et le césium ne sont présents dans la nature qu'à l'intérieur de minerais très complexes ($\text{Li AlSi}_2\text{O}_6$; $\text{Al}_2\text{K}_2\text{Li}_2\text{F}_2(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_3$; $9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

IV.2. Propriétés physiques

Les alcalins sont des solides cristallins qui adoptent le système cubique centré comme système de cristallisation, leur cohésion est assurée par la liaison métallique (délocalisation des électrons de valence dans l'ensemble du métal) et par conséquent, ils possèdent les caractéristiques générales des métaux: bonne conductibilité électrique et thermique, éclat métallique, ductilité et malléabilité élevées. Les alcalins sont à l'état métallique des solides particulièrement mous. Le tableau IV.1, présente quelques propriétés physiques des alcalins.

Les températures de fusion, d'ébullition ainsi que les variations d'enthalpie de sublimation ou d'atomisation ΔH^0_{sub} et ΔH^0_{a} , sont faibles par rapport à d'autres éléments métalliques. Cela est dû au fait que dans leur cas, la liaison métallique est relativement faible étant donné qu'il n'y a qu'un seul électron de valence susceptible de l'assurer. Ces éléments présentent, en outre, des

masses volumiques plus faibles que les autres métaux du fait de leur grand rayon atomique (ce sont les atomes les plus gros).

Tableau IV.1. Quelques propriétés physiques des alcalins.

Propriété	Li	Na	K	Rb	Rb
Numéro atomique Z	3	11	19	37	55
Configuration électronique à l'état fondamental	[He] 2s ¹	[Ne] 3s ¹	[Ar] 4s ¹	[Kr] 5s ¹	[Xe] 6s ¹
Variation de l'enthalpie d'atomisation ΔH_a^0 à 298K (kJ/mol)	161	108	90	82	78
Variation de l'enthalpie de dissociation de la liaison M-M à 298K (kJ/mol)	110	74	55	49	44
Point de fusion (K)	453.5	371	336	312	301.5
Point d'ébullition (K)	1615	1156	1032	959	942
Variation de l'enthalpie standard de fusion ΔH_{fus}^0 (kJ/mol)	3.0	2.6	2.3	2.2	2.1
Energie de première ionisation EI ₁ (kJ/mol)	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7
Energie de deuxième ionisation EI ₂ (kJ/mol)	7298	4562	3052	2633	2234
Rayon métallique, r _{métal} (pm)	152	186	227	248	265
Rayon ionique, r _{ion} (pm)	76	102	138	149	170
Variation de l'enthalpie standard d'hydratation de M ⁺ , ΔH_{hyd}^0 à 298K (kJ/mol)	-519	-404	-321	-296	-271
Variation de l'entropie standard d'hydratation de M ⁺ , ΔS_{hyd}^0 à 298K (J/mol.K)	-140	-110	-70	-70	-60
Variation de l'enthalpie libre standard d'hydratation de M ⁺ , ΔG_{hyd}^0 à 298K (kJ/mol)	-477	-371	-300	-275	-253
Potentiel standard de réduction, E _{M⁺/M}^0 (V)}	-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,03

Les alcalins peuvent être distingués très facilement par des tests de flamme car les spectres dans le visible sont très différents. Les couleurs de flamme observées sont les suivantes :

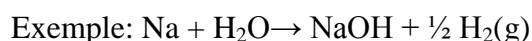
- ✚ Li, rouge
- ✚ Na, jaune-orangé
- ✚ K, lilas
- ✚ Rb, bleuâtre-violet
- ✚ Cs, bleu.

IV.3. Propriétés chimiques

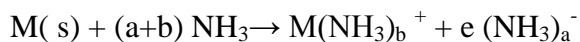
Les alcalins sont très réactifs chimiquement, ce sont même les plus réactifs de tous les éléments. Ils doivent leur réactivité à leurs faibles énergies d'ionisation. Ce sont donc de très bons réducteurs puisqu'ils cèdent très facilement leur unique électron de valence pour adopter le nombre d'oxydation +1. Leur réactivité augmente lorsqu'on passe du lithium qui a la plus grande énergie d'ionisation au césium qui a la plus faible.

IV.3.1. Réactions

a) Avec l'eau : Les métaux alcalins sont connus pour leur réaction violente avec l'eau. Cette violence augmente au fur et à mesure que l'on parcourt le groupe du lithium au césium. La réaction produit l'hydroxyde d'alcalin et libère du dihydrogène. Si M est l'alcalin, la réaction avec l'eau donnera:



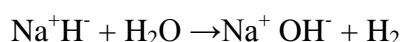
b) Avec l'ammoniaque : La solution diluée de sodium dans l'ammoniac possède une couleur bleue identique à celle obtenue avec d'autres métaux également solubles (alcalins, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb). Ces solutions sont conductrices de courant, fortement réductrices et paramagnétiques. Ces propriétés s'expliquent bien en supposant une ionisation du métal avec formation d'un cation solvaté et d'un électron solvaté responsable de la couleur bleue.



La présence d'électrons solvatés justifie le pouvoir réducteur important de la solution, largement utilisée en chimie préparative.

c) Avec le dihydrogène Le dihydrogène forme avec les alcalins des hydrures ioniques dans les quels l'hydrogène se trouve à l'état d'ion H^- et l'alcalin à l'état d'ion M^+ ; exemples : Na^+H^- . Li^+H^- . Ces hydrures possèdent les caractéristiques générales des composés ioniques : comme leur cohésion est assurée par la liaison ionique qui est une liaison forte, ils sont solides à la température ordinaire, possèdent des températures de fusion et d'ébullition élevées. Ils conduisent l'électricité à l'état fondu et en solution aqueuse. Lors de leur électrolyse, il y a libération de dihydrogène à l'anode. Les hydrures ioniques sont des réducteurs très puissants car l'hydrogène qui s'y trouve a le nombre

d'oxydation -1 et il a fortement tendance à adopter le nombre d'oxydation 0 ou +1. Plongés dans l'eau, ils donnent une réaction vive avec dégagement de dihydrogène :



d) Avec le dioxygène A cause de leur très grande réactivité chimique, les alcalins sont attaqués par l'oxygène de l'air et ils se recouvrent instantanément d'une couche d'oxyde, contrairement aux autres éléments du groupe, le lithium est attaqué par l'azote de l'air et non par l'oxygène et se recouvre d'une couche de nitrure (Li_3N). Pour conserver les alcalins à l'état métallique, il faut donc les protéger de l'attaque de l'air. Au laboratoire on les immerge dans un hydrocarbure (pétrole, benzène, etc.), tandis que dans l'industrie, on les immerge dans une atmosphère d'argon.

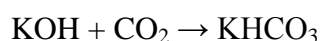
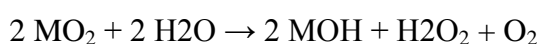
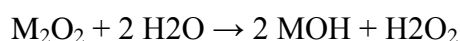
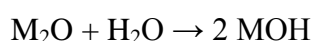
IV.4. Principaux composés des alcalins et leurs utilisations

IV.4.1. Oxydes, peroxydes, superoxydes, sous oxydes et ozonides

Tous les alcalins forment des oxydes en présence d'air, le produit principal de la combustion dépend de la nature du métal. Le lithium conduit à la formation de l'oxyde de lithium Li_2O , le sodium au peroxyde Na_2O_2 , tandis que le potassium, le rubidium et le césium forment des superoxydes (KO_2 , RbO_2 et CsO_2).



On peut obtenir les oxydes Na_2O , K_2O , Rb_2O et Cs_2O avec un apport limité d'air, mais il vaut mieux les préparer par décomposition thermique des peroxydes ou des superoxydes. Les couleurs des oxydes vont du blanc à l'orange; Li_2O et Na_2O forment des cristaux blancs tandis que K_2O est jaune pâle, Rb_2O jaune et Cs_2O orange. Tous les oxydes sont des bases fortes et la basicité croît de Li_2O à Cs_2O . Les superoxydes et les peroxydes contiennent respectivement l'ion paramagnétique O_2^- et l'ion diamagnétique O_2^{2-} . Les oxydes, les peroxydes et les superoxydes des métaux alcalins réagissent avec l'eau selon les équations ci-dessous. KO_2 est utilisé dans les masques respiratoires où il absorbe H_2O ce qui produit O_2 pour la respiration et KOH , qui absorbe le CO_2 exalé.



Le peroxyde de sodium réagit avec CO_2 pour donner Na_2CO_3 , ce qui permet de l'utiliser pour purifier l'air dans des espaces confinés (par exemple dans les sous-marins); KO_2 agit de la

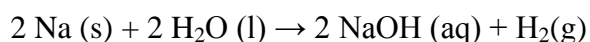
même façon, mais plus efficacement. Bien que les peroxydes d'alcalins se décomposent par chauffage selon l'équation : $M_2O_2(s) \rightarrow M_2O(s) + 1/2 O_2(g)$ leur stabilité thermique dépend de la taille du cation. Li_2O_2 est le peroxyde le moins stable, Cs_2O_2 est le plus stable. Les stabilités des superoxydes vis-à-vis de la décomposition en M_2O_2 et O_2 suit la même évolution. Les ozonides contiennent l'ion courbé paramagnétique O_3^- .

Les sels KO_3 , RbO_3 et CsO_3 peuvent être préparés à partir des peroxydes ou des superoxydes par réaction avec l'ozone, mais cette méthode échoue ou donne de faibles rendements pour LiO_3 et NaO_3 . Ces ozonides ont été préparés dans l'ammoniac liquide par l'interaction de CsO_3 avec une résine échangeuse d'ions Li^+ ou Na^+ .

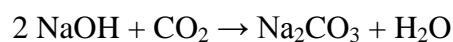
IV.4.2. Hydroxydes

Les hydroxydes des métaux alcalins de formule générale MOH , sont les bases les plus fortes que l'on connaisse. Ce sont des solides ioniques blancs très solubles dans l'eau ($LiOH$ est nettement moins soluble que les autres). Tous les métaux alcalins réagissent avec l'eau pour former du dihydrogène et des hydroxydes M^+OH^- .

Par exemple:

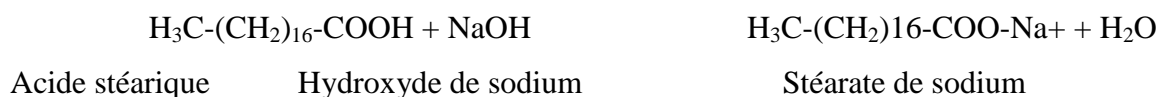


Ces réactions sont très exothermiques et de plus en plus violentes lorsque l'on descend le long du groupe. Le lithium, le sodium et le potassium sont tous moins denses que l'eau, ils réagissent donc à la surface du liquide. A l'exception du lithium, ces réactions sont suffisamment exothermiques pour fondre les métaux. Le rubidium et le césium sont plus denses que l'eau et ils coulent. Ils réagissent extrêmement violemment et l'énergie libérée par l'inflammation du dihydrogène peut provoquer une explosion. Les hydroxydes des métaux alcalins sont très hygroscopiques car ils absorbent très facilement l'humidité, ainsi si l'on ne prend soin de maintenir bouché un flacon contenant des pastilles de $NaOH$, le contenu du flacon se transforme en une masse compacte plus ou moins visqueuse par suite de l'absorption de l'humidité de l'air. En présence d'humidité, les hydroxydes des métaux alcalins absorbent également le dioxyde de carbone selon la réaction:



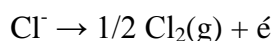
Comme on peut le constater, cette absorption a pour effet de neutraliser les ions OH^- de l'hydroxyde, par conséquent, lorsqu'on utilise au laboratoire une solution de $NaOH$ pour effectuer les titrages, il faut maintenir constamment bouché le flacon contenant cette solution sinon sa concentration va changer au fur et à mesure qu'elle absorbe le CO_2 de l'air. De tous les hydroxydes des métaux alcalins, l'hydroxyde de sodium appelé auparavant soude caustique et dans une moindre mesure, l'hydroxyde de potassium appelé potasse auparavant), sont les plus connus et les plus utilisés tant au laboratoire que dans l'industrie chimique.

Au laboratoire, on emploie l'hydroxyde de sodium lorsque l'on a besoin d'une base forte d'une base forte pour les titrages acido-basique. Dans l'industrie, NaOH sert à la fabrication de nombreux produits tels que les savons, les détergents, l'eau de Javel, les pâtes à papier, etc. Les savons sont des sels alcalins d'acides gras dont la chaîne hydrocarbonée comporte 12 à 18 atomes de carbone. Exemple de fabrication du savon à partir de l'acide stéarique et de la soude :

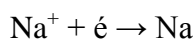


Cette réaction s'appelle réaction de saponification. Les savons disponibles sur le marché ne sont pas tous des sels de sodium, l'industrie fabrique aussi des sels de potassium d'acides gras en employant de l'hydroxyde de potassium KOH qui est cependant plus coûteux que NaOH. Les savons à base d'hydroxyde de potassium sont mous tandis que ceux à base d'hydroxyde de sodium sont durs. NaOH sert à la fabrication de l'eau de Javel ($\text{NaClO} + \text{NaCl}$) par électrolyse de NaCl en solution aqueuse, les compartiments cathodique et anodique ne sont pas séparés, la réaction a lieu à 20°C. Les réactions aux électrodes sont les suivantes :

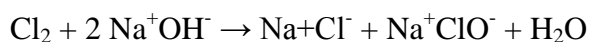
(+) A l'anode (graphite) :



(-) A la cathode (en fer), deux réactions successives se produisent :



Suivie de

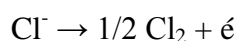


Lorsque les compartiments cathodique et anodique sont séparés par un diaphragme on obtiendra NaOH, Cl_2 et H_2 .

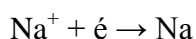
IV.4.3. Halogénures

Les halogénures d'alcalins ont comme formule générale M^+X^- , où M représente le métal alcalin et X l'halogène. Le plus connu et le plus courant est le chlorure de sodium NaCl. Il est très abondant dans l'eau des mers et des océans et il en existe également des gisements dans la croûte terrestre (sel gemme). En plus de constituer un aliment essentiel à l'homme et aux animaux domestiques, NaCl est une matière première dans l'industrie chimique. C'est en effet à partir de l'électrolyse de NaCl fondu que l'on obtient le dichlore Cl_2 et le sodium. Dans le cas de l'électrolyse de NaCl fondu, les réactions aux électrodes sont les suivantes :

A l'anode en graphite:



A la cathode :



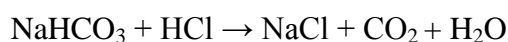
A condition que les compartiments anodique et cathodique soient séparés pour empêcher la recombinaison du sodium et du dichlore. Comme autre halogénure, nous pouvons citer le chlorure de potassium KCl, qui est surtout utilisé comme engrais, il sert également à la préparation d'autres engrais comme le nitrate de potassium KNO_3 et le sulfate de potassium K_2SO_4 .

IV.4.4. Composés d'oxoanions

Les métaux alcalins forment des sels en présence d'oxoanions comme les carbonates, les hydrogénocarbonates, les sulfates, les nitrates et les phosphates.

a) **Carbonates, hydrogénocarbonates:** Les carbonates d'alcalins ont pour formule générale $2\text{M}^+, \text{CO}_3^{2-}$, le plus important est le carbonate de sodium Na_2CO_3 . Il est utilisé pour, la fabrication des verres, l'adoucissement des eaux, la fabrication de détergents, pour la production de l'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$). Il a également abondamment été utilisé comme alcali dans l'industrie de la cellulose et du papier. En sidérurgie, Na_2CO_3 est tout à la fois un fondant, un désulfurant, un désilicifiant, desphosphorant et un déniturant. Les opérations de désulfuration entre hauts-fourneaux et convertisseurs d'aciérie utilisent des briquettes de soude. Le carbonate de sodium est utilisé dans l'alimentation comme additif alimentaire et réglementé sous le numéro E500(i). Il sert comme anti-agglomérant, régulateur alimentaire de pH et agent de levuration. Il entre dans la composition de certains isolants à base de chanvre, en usage dans le secteur du bâtiment. C'est un agent de neutralisation pour les eaux agressives, il intervient dans la production des eaux potables suivant des normes officielles. Il neutralise aussi l'acide sulfurique des batteries.

Les hydrogénocarbonates d'alcalins ont pour formule générale $\text{M}^+(\text{HCO}_3^-)$. L'hydrogénocarbonate de sodium $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ désigné auparavant sous le nom de bicarbonate de sodium, est couramment employé comme levure en pâtisserie et en boulangerie. Son action est due au fait qu'il se décompose en provoquant un dégagement de CO_2 qui fait lever la pâte. Il peut être également employé comme antiacide pour neutraliser l'excès d'acidité de l'estomac ; en présence des ions H_3O^+ provenant du chlorure d'hydrogène HCl contenu dans l'estomac selon la réaction :



b) Phosphates, nitrates et sulfates

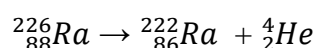
Les phosphates, nitrates et sulfates d'alcalins ont respectivement pour formules $(\text{M}^+)_3\text{PO}_4^{3-}$, M^+NO_3^- et $(\text{M}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$. Ils sont utilisés comme engrais chimiques. D'importantes proportions de phosphates de sodium ont été incorporées aux détergents synthétiques, mais ces proportions ont considérablement baissé. Les phosphates en question sont $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, leur addition aux détergents se justifie par le fait qu'ils jouent un rôle d'adoucisseur d'eau d'une part et, par le fait qu'ils augmentent le pouvoir nettoyant du détergent. Toutefois, leur utilisation a été fortement contestée car ils constituent un grave facteur de pollution, en effet une fois déversés dans les cours d'eau, ils agissent comme agents fertilisants et provoquent une certaine prolifération d'algues

(eutrophisation des eaux) or ces algues surabondantes consomment de trop grandes quantités d'oxygène dissous dans l'eau qui ne s'y trouve plus en quantité suffisante pour la faune aquatique cette dernière meurt par asphyxie.

Le nitrate de sodium NaNO_3 , de même que le nitrite de sodium NaNO_2 sont très employés comme additifs alimentaires ; on les ajoute aux diverses viandes froides pour empêcher la formation des bactéries qui causent le botulisme, et aussi pour accentuer la couleur rose de la viande et donner du piquant. Cependant ces composés conduisent à la formation dans l'estomac de nitrosamines, lesquels sont considérés comme des agents hautement cancérigènes.

V.1. Etat normal

On désigne par alcalino-terreux les éléments du groupe IIA, c'est-à-dire le béryllium (Be : Z= 4), le magnésium (Mg : Z = 12), le calcium (Z= 20), le strontium (Sr : Z= 38), le baryum (Z = 56) et le radium (Ra : Z= 88). Le calcium et le magnésium sont nettement les plus répandus d'entre eux : l'écorce terrestre contient 3,4% en masse de calcium et 1,9% en masse de magnésium. Les autres alcalino-terreux sont très peu répandus : la croûte terrestre ne contient qu'environ 0,04 % de baryum, 0,005 % de strontium et 0,003% de béryllium. Quand au radium découvert par Marie Curie, c'est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs. Notons aussi que le radium 226 se désintègre en émettant des particules α et se transforme ainsi en radon qui est lui-même radioactif ; la réaction de désintégration du radium 226 est la suivante :



Le calcium et le magnésium sont au nombre des éléments essentiels aux organismes vivants dans lesquels ils se trouvent à l'état de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} : le corps humain contient environ 2 % en masse de calcium et 0,05 % en masse de magnésium. La réactivité chimique des alcalino-terreux est un peu moins marquée que celle des alcalins, mais elle reste tout de même très forte étant donné que les énergies d'ionisation des alcalinoterreux sont faibles ; bien qu'un peu supérieures à celles des alcalins. Cette grande réactivité chimique explique que les alcalino-terreux comme les alcalins, ne se trouvent nulle part dans la nature à l'état de métal non combiné.

Le béryllium se trouve dans la nature dans un composé complexe anciennement appelé béryl qui est un silicate minéral de formule $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$. On le trouve aussi dans de nombreux minéraux naturels et parmi ses formes précieuses on trouve l'émeraude et l'aigue-marine.

Le magnésium se trouve dans l'eau de mer à l'état d'ions Mg^{2+} . Il est présent dans plusieurs silicates, notamment dans l'amiante ($\text{Mg}_6[(\text{OH})_8(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]$) et dans le talc ($\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]$) ; la magnésite (MgCO_3) et l'olivine ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$).

Le calcium est très abondant à l'état de carbonate CaCO_3 qui est le constituant principal du calcaire, du marbre, de l'albâtre, de la craie, des coquilles d'oeuf, d'animaux marins ; de sulfates (CaSO_4 (sulfate de calcium anhydre), sous forme de sels doubles contenant le calcium et le magnésium ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Le strontium et le baryum se trouvent essentiellement dans la nature à l'état de sulfates et de carbonates : SrSO_4 (célestite), SrCO_3 (la strontianite), BaCO_3 (withérite) et BaSO_4 (baryte).

V.2. Propriétés physiques

Les principales constantes concernant les alcalino-terreux sont données dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Principales constantes des alcalino-terreux

Symbole	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Numéro atomique Z	2	12	20	38	56	88
Configuration électronique à l'état fondamental	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	[Rn]7s ²
Masse molaire (g/mol))	9.012	24.305	40.080	87,620	137.33	226,020
Energie d'ionisation (kJ/mol)	899	738	590	549	503	509
M → M ⁺ M ⁺ → M ²⁺	1757	1451	1145	1064	965	979
Electronégativité	1.47	1.23	1,04	0.99	0,97	0,97
r _{M²⁺} (pm)	59	86	114	132	149	162
r _M (pm)	112.8	160.2	197,4	215.1	224,3	-
ρ (g/cm ³) à 20°C	1.848	1.738	1,550	2.630	3,620	-
T _{fus} (°C)	1287	649	839	768	727	-
T _{ébu} (°C)	2500	1105	1494	1381	1850	-
ΔH ⁰ _{fus} (kJ/mol)	15	8.6	8.9	8.2	7,8	-
E ⁰ (V)	-1.85	-2.37	-2.87	-2.89	-2,91	-

Où :

ρ : Masse volumique à 20°C (g/cm³) ;

T_{fus} : Température de fusion (°C) ;

T_{ébu} : Température d'ébullition (°C) ;

ΔH⁰_{fus} : Variation de l'enthalpie molaire standard de fusion (kJ/mol) ;

E⁰ : Potentiel d'électrode standard pour M²⁺ (aq) + 2 e⁻ → M (s).

Les alcalino-terreux sont des solides cristallins dont la cohésion est assurée par la liaison métallique et ils possèdent donc les propriétés générales des métaux. Ils sont plus durs que les alcalins et ont des températures de fusion plus élevées étant donné que, dans leur cas, la liaison métallique est assurée par la délocalisation de deux électrons de valence, comparativement à un seul électron de valence pour les alcalins.

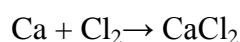
Le calcium, le strontium et le baryum sont moins durs que le béryllium et le magnésium, mais ils sont plus durs que le potassium et le sodium. Comme pour les métaux alcalins, on observe facilement les spectres d'émission des alcalino-terreux, on peut utiliser les tests de flamme pour distinguer les composés contenant Ca, Sr et Ba : Ca (rouge orangé), Sr (pourpre) et Ba (vert

potasse). Le béryllium et le magnésium sont des métaux grisâtres alors que les autres alcalino-terreux sont argentés. Les métaux sont malléables, ductiles et assez cassants. ^[6,7]

V.3. Propriétés chimiques

Dans l'ensemble, les alcalino-terreux ont un comportement chimique qui ressemble à celui des alcalins avec, cependant une réactivité moindre. Ils possèdent deux électrons de valence appariés dans une orbitale s et comme leurs énergies d'ionisation sont relativement faibles, ils les perdent assez facilement pour former des ions de charge +2. Ils ont donc une forte réactivité chimique et sont donc d'excellents réducteurs.

De plus, comme à leur faible énergie d'ionisation est associée une faible électronégativité, les alcalino-terreux forment habituellement des liaisons ioniques. C'est ainsi que, de façon générale, les alcalino-terreux réagissent avec les éléments très électronégatifs de la droite du tableau périodique en formant des composés ioniques dans lesquels ils se trouvent à l'état d'oxydation +2. Par exemple :



Dans cette réaction, l'alcalino-terreux s'est comporté comme un réducteur puisque son nombre d'oxydation est passé de 0 à +2 ; tandis que celui du chlore est passé de 0 à une valeur négative (-1). De plus les alcalino-terreux forment également des liaisons ioniques avec les anions poly atomiques tels que SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . Les deux premiers éléments du groupe et le béryllium beaucoup plus encore que le magnésium, se distinguent notablement des autres éléments du groupe. Ainsi le magnésium donne des liaisons moins ioniques que les éléments plus lourds du groupe et quant au béryllium, les liaisons qu'il forme sont essentiellement covalentes. Notons également que certains composés du béryllium présentent des caractères particuliers, comme par exemple la propriété qu'ont les halogénures de se polymériser. Ainsi, le dichlorure de béryllium, constitué à l'état gazeux de molécules BeCl_2 , forme à l'état solide un polymère de formule $(\text{BeCl}_2)_n$. Les propriétés chimiques des éléments les plus lourds du groupe (calcium, strontium, baryum) se rapprochent de plus en plus de celles des alcalins au fur et à mesure que le numéro atomique augmente.

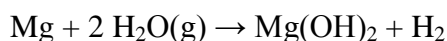
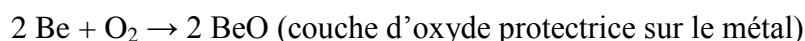
V.3.1. Réactivité

Le strontium et le baryum réagissent avec l'eau presque aussi violemment que le sodium, la réaction est tout à fait analogue à celle produite par les alcalins:

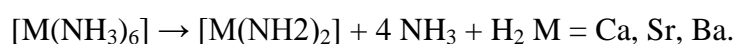


Le calcium décompose l'eau de la même façon mais avec moins de vivacité; le magnésium ne décompose l'eau qu'à 70°C. Quant au béryllium, il n'est pas soluble dans l'eau. Le béryllium et le magnésium sont passivés et cinétiquement inertes vis-à-vis de O_2 et de H_2O à la température

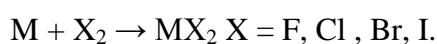
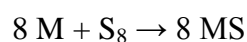
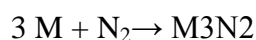
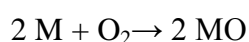
ambiante. Toutefois, l'amalgame de Mg libère H_2 de l'eau puisqu'aucune couche d'oxyde ne se forme à la surface. Mg métallique réagit avec la vapeur d'eau ou avec l'eau chaude.



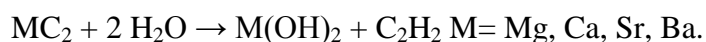
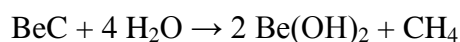
Le béryllium et le magnésium se dissolvent aisément dans les acides non oxydants. Le magnésium est attaqué par l'acide nitrique, alors que le béryllium réagit avec HNO_3 dilué mais est passivé par l'acide nitrique concentré. Le magnésium ne réagit pas avec les alcalis, alors que Be forme un hydroxyde amphotère. Les métaux Ca, Sr et Ba présentent des comportements chimiques similaires, ressemblant généralement à celui de Na tout en étant un peu moins réactifs. Ils réagissent avec l'eau et les acides en libérant H_2 et la ressemblance avec Na s'étend à la dissolution dans NH_3 liquide qui donne des solutions bleues contenant des électrons solvatés. A partir de ces solutions, on peut isoler des hexammines $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) qui se décomposent lentement en amidures.



A chaud, tous les métaux alcalino-terreux se combinent à O_2 , N_2 , le soufre ou les halogènes:



Les différences entre les premiers et les derniers membres du groupe IIA, sont illustrées par la formation des hydrures et des carbures. Chauffés avec H_2 , Ca, Sr et Ba forment des hydrures salins MH_2 , mais Mg ne réagit qu'à haute pression. En revanche BeH_2 est préparé à partir d'alkyl-bérylliums. Le béryllium se combine au carbone à haute température pour donner Be_2C . Les autres métaux alcalino-terreux forment des carbures MC_2 qui contiennent l'ion $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$ qui adoptent des structures de type NaCl. Alors que BeC_2 réagit avec l'eau, les carbures des derniers métaux s'hydrolysent pour donner C_2H_2 . CaH_2 est utilisé comme desséchant mais sa réaction avec l'eau est fortement exothermique.



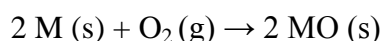
Le carbure Mg_2C_3 (qui contient l'ion linéaire $[\text{C}_3]^{4-}$, isoélectronique avec CO_2) se forme en chauffant MgC_2 ou par la réaction de la poudre Mg avec des vapeurs de pentane à 950 K. La réaction de Mg_3C_2 avec l'eau donne $\text{MeC}\equiv\text{CH}$. Les sels des alcalino-terreux sont généralement moins solubles que ceux des alcalins ; par exemple, parmi les sels courants, tous les carbonates (MCO_3) et tous les difluorures (MF_2) sont insolubles, de même que les sulfates de Ca, Sr et Ba. Cette plus grande insolubilité est attribuable, au fait que les ions des alcalino-terreux ont une charge égale à +2, comparativement à +1 dans le cas des alcalins, de ce fait, l'énergie de la liaison ionique

qui assure la cohésion des sels des alcalino-terreux est plus grande et donc plus difficile à rompre lors de la dissolution.

V.4. Principaux composés

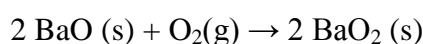
V.4.1. Oxydes

Comme les alcalins, les alcalino-terreux sont attaqués par l'oxygène de l'air et se recouvrent d'une couche d'oxyde de formule MO (ou $M^{2+}O^{2-}$) au contact de l'air. Dans le cas de Be, cette couche d'oxyde constitue une couche protectrice qui empêche une attaque en profondeur du béryllium par l'oxygène. Tous les alcalino-terreux brûlent dans l'air à haute température en formant le monoxyde MO selon la réaction :

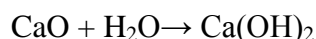


La combustion du magnésium produit une flamme blanc vif. Cette réaction est utilisée dans les feux d'artifice ; des sels de calcium, de strontium et de baryum sont souvent ajoutés pour produire des couleurs respectivement jaune orangé, cramoisi et jaune vert. En revanche, ni le sel de béryllium, ni ceux du magnésium ne donnent de couleurs lors du test de flamme pour ces éléments. La combustion du magnésium dans l'air produit aussi du nitrure de magnésium Mg_3N_2 par la réaction avec le diazote. Le magnésium a toujours été utilisé dans les bombes incendiaires car les feux de magnésium ne peuvent pas être éteints par l'eau ou le CO_2 . Ceux-ci réagissent avec le magnésium chaud pour former respectivement $Mg(OH)_2$ et $MgCO_3$.

La réaction d'un métal alcalino-terreux avec le dioxygène est de plus en plus exothermique lorsque l'on descend le long de la colonne et le baryum peut s'enflammer en présence d'humidité. Les alcalino-terreux les plus lourds peuvent former des peroxydes, ainsi BaO, réagit avec un excès de dioxygène à $600^\circ C$ pour former BaO_2 selon la réaction suivante :



Les oxydes d'alcalino-terreux sont des solides ioniques qui présentent des températures de fusion très élevées. La plupart adoptent une structure de type NaCl sauf BeO qui cristallise dans une structure de type wurtzite. Ce sont des oxydes basiques, à l'exception de BeO, ils se dissolvent dans l'eau pour donner des solutions alcalines d'hydroxydes. Cette réaction est très exothermique pour CaO mais moins pour MgO, qui ne réagit que très lentement.

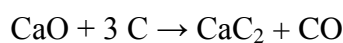


Dans la pratique, on ne prépare pas ces oxydes par combustion du métal car ce serait un procédé très coûteux étant donné qu'il aurait fallu au préalable préparer le métal qui n'existe pas à l'état naturel. La préparation des oxydes des métaux alcalino-terreux s'effectue par décomposition des carbonates qui eux existent à l'état naturel, sous l'action de la chaleur, cette décomposition libère du dioxyde de carbone CO_2 comme l'indique l'équation suivante :



CaO fond à 2613°C et MgO à 2826°C.

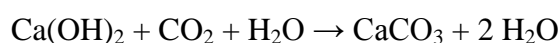
L'oxyde de calcium CaO, réagit sur le carbone vers 2200°C en donnant le carbure ou acétylure de calcium CaC₂ selon la réaction :



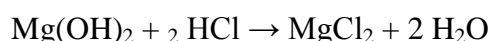
CaO est utilisé dans l'industrie de fabrication du verre. Les oxydes BeO, MgO et CaO, sont des substances réfractaires, c'est-à-dire capables de résister à des températures élevées sans se ramollir ni se déformer et capables de résister chimiquement, même à très haute température, à l'attaque de divers produits comme les métaux fondus par exemple. Les matériaux réfractaires sont très utiles pour la construction ou le revêtement de fours soumis au contact direct des flammes et dans lesquels on effectue des réactions à très haute température. Le mélange de CaO et MgO est utilisé pour le revêtement de certains fours industriels, tandis que BeO, très coûteux, est utilisé pour la fabrication de petits objets, notamment des creusets.

V.4.2. Hydroxydes

Les dihydroxydes de calcium, strontium et de baryum ; Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ et Ba(OH)₂ sont des composés ioniques dissociés en ions M²⁺ et OH⁻ lorsqu'ils sont en solution dans l'eau, par conséquent ce sont des bases. Ces bases donnent avec les acides des réactions de neutralisation. En particulier, les solutions de ces hydroxydes absorbent le dioxyde de carbone CO₂, ce qui revient à une neutralisation de l'acide H₂CO₃ résultant de la dissolution de CO₂ dans l'eau :



La solubilité des trois dihydroxydes mentionnés ci-dessus est relativement faible, bien inférieure à celle des alcalins. (Ba(OH)₂ est le plus soluble et Ca(OH)₂ le moins soluble). Le dihydroxyde de calcium Ca(OH)₂ est une base très employée dans l'industrie à cause de son faible prix de revient. Elle est employée sous forme de lait de chaux qui est une suspension aqueuse de Ca(OH)₂, on utilise également ce dihydroxyde en agriculture pour neutraliser les sols trop acides. Mg(OH)₂ est extrêmement peu soluble dans l'eau, beaucoup moins que les trois dihydroxydes précédents ; c'est une base faible que l'on utilise comme antiacide, pour neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique contenu dans l'estomac selon la réaction :



Le lait de magnésie vendu dans le commerce est une suspension de Mg(OH)₂. Le dihydroxyde de béryllium Be(OH)₂ est insoluble dans l'eau et possède un caractère amphotère. Nous constatons une augmentation du caractère basique des dihydroxydes de Be(OH)₂ à Ba(OH)₂, cette augmentation s'explique par l'accroissement du caractère métallique en passant de Be à Ba.

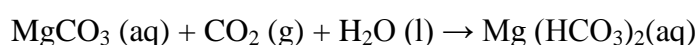
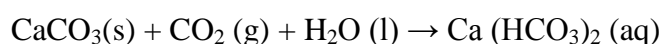
V.4.3. Carbonates et les hydrogénocarbonates

Ce sont des composés ioniques ayant respectivement pour formules MCO_3 ou $M^{2+}CO_3^{2-}$ et $M(HCO_3)_2$ ou M^{2+} , $2HCO_3^-$. Les carbonates sont insolubles dans l'eau tandis que les hydrogénocarbonates sont solubles. Parmi ces composés, celui dont les applications sont les plus nombreuses est le carbonate de calcium ($CaCO_3$) qui a comme grand avantage d'être très abondant et pas cher. Il intervient dans la fabrication du ciment. Pour fabriquer ce dernier, on calcine dans des fours à cimenterie des mélanges de calcaire ($CaCO_3$) et d'argile (qui est une substance complexe que l'on peut représenter en simplifiant par la formule $Al_2O_3.SiO_2$) ; le produit appelé clinker, qui sort de ce four à cimenterie est un mélange de trois oxydes CaO , SiO_2 et Al_2O_3 . En ajoutant à ce dernier une petite quantité de gypse ($CaSO_4.2H_2O$), on obtient du ciment. $Ca(HCO_3)_2$ et $Mg(HCO_3)_2$, sont solubles dans l'eau et permet donc la présence dans certaines eaux naturelles des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^- .

Les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} diminuent la solubilité du savon dans l'eau. Il faut ajouter les inconvénients dus au fait que les hydrogénocarbonates d'alcalino-terreux solubles dans l'eau, se transforment en carbonates insolubles, sous l'action de la chaleur selon l'équation :

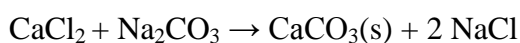
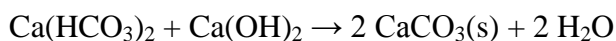


C'est cette réaction qui explique la formation d'un dépôt de tartre ou calcaire sur les parois des récipients dans lesquels on chauffe de l'eau naturelle. C'est également cette réaction qui explique la formation des stalactites et stalagmites que l'on observe dans les grottes. Les réactions soulignées en rouge sont réversibles, c'est-à-dire qu'elles peuvent se produire dans les deux sens. Ainsi une eau contenant du dioxyde de carbone peut dissoudre les carbonates de calcium et de magnésium selon les réactions :

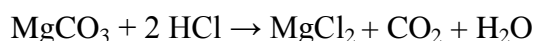
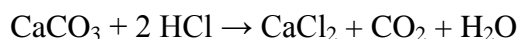


Cela explique la présence d'hydrogénocarbonates par suite de la dissolution des carbonates contenus dans le sol. Les dépôts de carbonate, qui se forment sur les parois de récipients, ne constituent pas seulement un problème domestique de nettoyage de bouilloires ou de casseroles, ils représentent également un problème pour les installations industrielles comportant des chaudières à vapeur, en effet, ces dépôts qui apparaissent sur les parois du bouilleur et des canalisations constituent des couches isolantes qui peuvent réduire considérablement les rendements énergétiques et entraîner un gaspillage du combustible. C'est la raison pour laquelle, dans l'industrie, on doit procéder à l'adoucissement de l'eau.

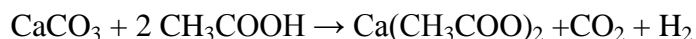
Les réactifs utilisés dans l'industrie pour adoucir l'eau sont : le dihydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), le carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou le mélange des deux réactifs qui provoquent la précipitation de Ca^{2+} en CaCO_3 et Mg^{2+} en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ selon les réactions:



Les carbonates de calcium et de magnésium interviennent dans la composition de certains antiacides. Leur action sur le chlorure d'hydrogène de l'estomac correspond aux réactions :

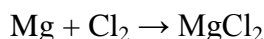


On peut dissoudre un dépôt de tarte par action de HCl comme l'indique les réactions ci dessus. S'il s'agit d'un dépôt formé sur un ustensile ménager, on emploie du vinaigre qui contient de l'acide acétique CH_3COOH selon la réaction :

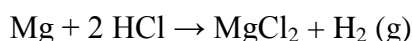


V.4.4. Halogénures

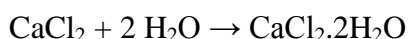
Les halogénures d'alcalino-terreux à l'exception de ceux du béryllium, sont des composés ioniques de formule MX_2 ou M^{2+} , 2X^- . On peut les obtenir par combinaison directe du métal et de l'halogène :



Ou par action du métal sur un halogénure d'hydrogène, cette réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène :



Les halogénures d'alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau sauf les difluorures qui sont insolubles. Le dichlorure de calcium et le dichlorure de magnésium ont la propriété de former des sels hydratés. Par exemple, le dichlorure de calcium CaCl_2 anhydre peut absorber de l'eau pour former un dichlorure de calcium à 2 molécules d'eau selon la réaction :



Cette réaction explique que CaCl_2 soit utilisé comme desséchant dans l'industrie et au laboratoire.

V.4.5. Sulfates

Les sulfates d'alcalino-terreux ont pour formule générale MSO_4 ou $\text{M}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$. Le sulfate de calcium hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) connu sous le nom de gypse, assez répandu dans la nature, est employé pour la fabrication du plâtre ; pour cela on le chauffe à environ 120°C , ce qui permet l'élimination d'une partie de l'eau de cristallisation et l'obtention du sulfate de calcium à $\frac{1}{2}$ molécule d'eau qui est du plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$).



Lorsque le plâtre est ensuite additionné d'eau en vue de son utilisation pour la finition d'un mur, il se produit la réaction inverse de la précédente : le plâtre redevient du gypse. Cette transformation du plâtre en gypse suppose une recristallisation. En chauffant du gypse entre 130 et 180°C, on obtient du sulfate de calcium anhydre, CaSO_4 , capable de se réhydrater en absorbant les molécules d'eau perdues lors du chauffage. Le sulfate de calcium anhydre peut donc être employé comme desséchant. L'agent de dessiccation employé dans l'industrie et au laboratoire et connu sous le nom de « drierite », est constitué de : $\text{CaSO}_4 + \text{CaCl}_2$. On ajoute le dichlorure de cobalt, CoCl_2 pour colorer le mélange car CoCl_2 est bleu lorsqu'il est anhydre et rose lorsqu'il est hydraté. A température élevée vers 1100°C, le gypse donne CaO et SO_3 .

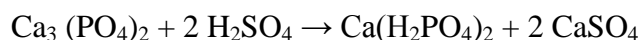
Les composés de gros anions et gros cations sont généralement insolubles. Par exemple MgSO_4 est très soluble, CaSO_4 l'est moins et BaSO_4 est très peu soluble. En effet les solutions de chlorure de baryum BaCl_2 sont utilisées pour mettre en évidence la présence de sulfates par la formation d'un précipité blanc et dense de BaSO_4 .

V.4.6. Nitrates et phosphates

Les nitrates et les phosphates des alcalino-terreux ont respectivement pour formule $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ou M^{2+} , 2NO_3^- et $\text{M}_3 (\text{PO}_4)_2$ ou 3M^{2+} , 2PO_4^{3-} . Le nitrate de calcium et le nitrate de magnésium sont très employés comme engrais ; ils permettent en effet de fournir aux plantes l'azote qui est l'un des trois éléments essentiels à leur croissance. Ces nitrates sont obtenus par action de l'acide nitrique sur les carbonates que l'on trouve à l'état naturel.



Les plus employés de tous les engrais sont les hydrogénophosphates de calcium désignés couramment sous le nom de superphosphates. Il existe plusieurs catégories de superphosphates de calcium, exemple $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, qui est fabriqué par action de H_2SO_4 sur les phosphates naturels lesquels ne sont pas assimilables par les plantes parce qu'ils sont insolubles, selon la réaction :



V.5. Utilisations

Le béryllium est utilisé essentiellement dans des applications militaires. Il est également utilisé comme dopant de type p pour certains semi-conducteurs. En raison de sa légèreté et de ses propriétés générales, le béryllium est utilisé dans les applications pour lesquelles rigidité, légèreté et stabilité tridimensionnelle sont requises dans un intervalle de températures étendues. Le magnésium a été largement utilisé dans l'industrie avec un rôle structurel dans la mesure où ses propriétés dans ce domaine sont meilleures que celles de l'aluminium ; son utilisation a cependant été réduite en raison des risques d'inflammation qu'il présente. Il est souvent allié à l'aluminium ou au zinc pour

former des matériaux aux propriétés intéressantes. Le magnésium intervient également dans la production d'autres métaux, comme le fer, l'acier et le titane.

Le calcium intervient comme réducteur dans la séparation d'autres métaux de leurs minerais, comme l'uranium. Il est également allié à d'autres métaux, comme l'aluminium et le cuivre, et peut être utilisé pour la désoxydation de certains alliages. Le strontium et le baryum ont moins d'applications que les métaux alcalino-terreux plus légers. Le carbonate de strontium SrCO_3 est utilisé pour produire des feux d'artifice rouges, tandis que le strontium pur est utilisé pour l'étude de la libération des neurotransmetteurs par les neurones. Le baryum est utilisé pour faire le vide dans les tubes électroniques, tandis que le sulfate de baryum BaSO_4 est utilisé dans l'industrie pétrolière, ainsi que dans d'autres types d'applications.

Le radium a été utilisé jadis dans de nombreuses applications, mais a été remplacé depuis par d'autres matériaux en raison de sa radioactivité, qui le rend dangereux. Il a ainsi été utilisé pour produire des peintures luminescentes et fut même ajouté dans les années 1930 à l'eau de table, à des dentifrices et à des cosmétiques en vertu des propriétés rajeunissantes et bienfaitrice alors prêtées à la radioactivité. De nos jours, il n'a plus aucun usage, pas même en radiologie, où des sources radioactives plus puissantes et plus sûres sont utilisées à sa place. Les métaux alcalino-terreux ont un rôle biochimique très variable, certains étant indispensables, d'autres hautement toxiques, ou encore indifférents :

✚ Le béryllium étant faiblement soluble dans l'eau, il n'est que très rarement présent dans les cellules vivantes. On ne lui connaît aucun rôle biologique et il est généralement très toxique pour les êtres vivants.

✚ Le magnésium et le calcium sont très largement présents dans tous les organismes vivants connus et y jouent un rôle vital. Par exemple, le magnésium intervient comme cofacteur de bon nombre d'enzymes et les sels de calcium jouent un rôle structurel dans les os des vertébrés et dans les coquilles des mollusques.

✚ Le strontium et le baryum sont assez rares dans la biosphère et ont par conséquent un rôle biologique marginal. Le strontium joue néanmoins un rôle important chez les animaux marins, notamment le corail, où il intervient dans la synthèse de l'exosquelette. Ces éléments sont parfois utilisés en médecine, le strontium étant employé dans certains dentifrices tandis que le baryum administré aux patients dans des préparations barytées, est employé comme substance de marquage dans l'imagerie médicale aux rayons X pour amplifier les contrastes et faciliter le diagnostic.

✚ Le radium est à la fois rare dans le milieu naturel et très radioactif, de sorte qu'il est absent des organismes vivants et leur est radiotoxique.

VI.1. Oxygène

VI.1.1. Etat naturel

L'oxygène a été découvert par Scheele (1771), confirmé par Priestley (1774) et nommé par Lavoisier (1778). Le nom oxygène vient du grec oxys signifiant acide et gennân signifiant engendrer. L'oxygène est un gaz indispensable à beaucoup de formes de vie. C'est un composant essentiel des espèces chimiques, qui se retrouvent dans tout être vivant, telles que les acides aminés, sucres, etc... La masse de l'oxygène, représentant environ la moitié de celle de la croûte terrestre, est répartie comme suit :

- + 87,0 % de la masse des océans, sous forme d'eau.
- + 46,4 % de la masse de la croûte terrestre, en particulier, sous forme d'oxydes et de silicates.
- + 23,1 % de la masse de l'air (1,2 10¹⁵ tonnes), sous forme d'oxygène moléculaire (O₂) ou d'ozone (O₃), soit 21 % du volume total de l'atmosphère terrestre.
- + 62,5 % de la masse du corps humain.
- + jusqu'à 88 % de la masse de certains animaux marins.

L'oxygène existe à l'état non combiné sous la forme de deux espèces chimiques différentes qui sont le dioxygène O₂ et le trioxygène O₃. O₂ est un gaz incolore, inodore, sans saveur et peu soluble dans l'eau à 0°C, environ 50cm³ de dioxygène peuvent se dissoudre dans un litre d'eau à pression atmosphérique. Les températures de liquéfaction (-183°C) et de solidification (-218°C) du dioxygène sont très faibles : ceci est dû à la faiblesse des forces qui relient les molécules O₂ entre elles (Van der Waals) en raison de la petite taille de ces molécules. Sa structure électronique est : 2s² 2p⁴. Le tableau 1 regroupe certaines caractéristiques de l'atome d'oxygène.

Tableau VI. 1 : Caractéristiques de l'atome d'oxygène

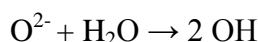
Numéro atomique	8
Masse atomique	15.9994
Ryon atomique (Å)	0.74
Ryon ionique (Å)	0.14 (pour O ²⁻)
Electronégativité de Pauling	3.44
Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)	141
Energie de 1re ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1313.9
Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	502 (O=O)
Température de Fusion (°C)	-218.72
Température d'ébullition (°C)	-182,95
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.429

VI.1.2. Composés chimiques

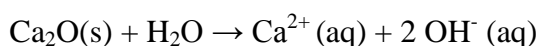
L'oxygène est l'élément le plus électronégatif après le fluor. Il forme avec les éléments peu électronégatifs de la gauche du tableau périodique des composés très ioniques dans lesquels il se trouve à l'état d'ions O^{2-} . Par contre avec les éléments électronégatifs de la droite du tableau périodique, il forme des liaisons covalentes à caractère ionique partiel. La plupart des minéraux connus sur Terre sont des oxydes. L'origine de la notion d'oxydation est liée à l'électronégativité élevée de l'oxygène et à sa situation comme élément le plus répandu sur Terre. On peut classer les oxydes en quatre catégories principales: les oxydes basiques, les oxydes basiques (métalliques), les oxydes acides (non métallique) et les oxydes neutres.

a) Oxydes métalliques

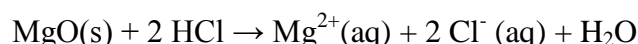
Ce sont les oxydes des métaux, c'est-à-dire des éléments très peu électronégatifs de la gauche du tableau périodique. Ce sont des composés ioniques. En se dissolvant dans l'eau, ces oxydes se dissocient en leurs ions mais l'ion O^{2-} réagit immédiatement avec l'eau selon la réaction:



Par conséquent, lors de la dissolution de ces oxydes dans l'eau (exemple Na_2O ou CaO), les réactions qui se produisent sont :



Les oxydes Na_2O ou CaO sont dits basiques car ils libèrent en solution aqueuse l'ion OH^- qui est basique. Il y a également les oxydes d'éléments métalliques, dont le caractère ionique est un peu moins prononcé et qui ne se dissolvent pas ou presque pas dans l'eau, mais qui sont cependant considérés comme des oxydes basiques parce qu'ils se dissolvent dans les acides. C'est le cas de MgO qui se dissout dans les acides selon la réaction :



b) Oxydes non-métalliques

Les oxydes non métalliques sont des composés covalents où l'oxygène suit la règle de l'octet. Il peut former deux liaisons simples (eau, éthers, alcool), une liaison double (cétone, aldéhyde, acide organique), 3 liaisons simples (H_3O^+ et R_3O^+) et une liaison simple et l'acceptation d'un électron, (-OR et -OH). De plus, il peut former des liaisons hydrogène. Avec un élément donné, l'oxygène peut conduire à plusieurs oxydes:

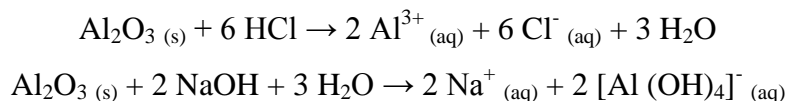
✚ oxydes de chlore : Cl_2O , ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O_7

✚ oxyde d'azote: toutes les formes oxydées de l'azote peuvent être notées NO_x : N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 et N_2O_5

✚ oxyde de carbone : toutes les formes oxydées du carbone peuvent être notées CO_x : CO , CO_2 , C_3O_2 , Cl_2O_9 , C_3O , CO_4 .

c) Les oxydes amphotères

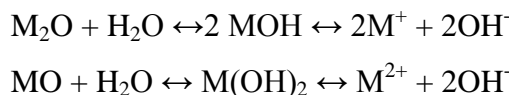
Ce sont des oxydes qui selon le milieu dans lequel ils se trouvent peuvent se comporter soit comme des oxydes acides, soit comme des oxydes basiques. Exemple Al_2O_3 qui réagit selon les réactions:

*d) Les oxydes neutres*

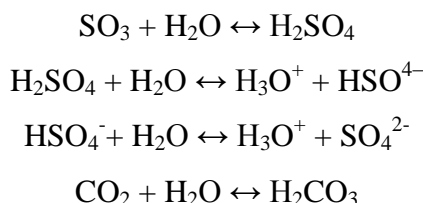
Il existe certains oxydes comme CO et N_2O , qui n'appartiennent à aucune des trois catégories précédentes car ils ne se dissolvent ni dans les acides, ni dans les bases : on les considère comme des oxydes neutres.

VI.1.3. Propriétés acido-basiques et redox des oxydes**VI.1.3.1. Propriétés acido-basiques**

Une propriété importante des oxydes est leur comportement vis-à-vis de l'eau : dans le cas des oxydes métalliques (solides ioniques), en milieu aqueux, il y a libération de l'ion O_2^- qui fixe un proton pour donner OH^- , ce qui confère à l'oxyde métallique un caractère basique. O_2^- est une base très forte. Plus la liaison est ionique plus la force de basicité de l'oxyde est grande. Les oxydes alcalins (M_2O) et alcalinoterreux (MO), à l'exception de l'oxyde de béryllium, réagissent avec l'eau pour donner des bases fortes:



Dans le cas des oxydes non métalliques (composés covalents), en milieu aqueux, l'ion O_2^- provenant de la molécule d'eau se fixe sur l'oxyde (CO_2 , SO_3) et les protons de l'eau passent en solution, ce qui confère à l'oxyde non métallique un caractère acide. Ces oxydes sont généralement appelés des anhydrides ou oxydes acides.



Certains oxydes réagissent avec l'eau pour donner des amphotères (CuO , ZnO , Al_2O_3). Ils sont en général insolubles en milieu neutre ($\text{pH}=7$) mais solubles en milieu acide ou basique. En milieu acide, l'ion métallique se trouve solvaté, et en milieu basique, il se trouve complexé :

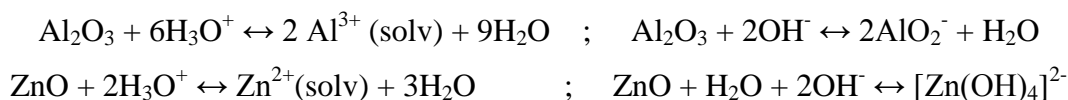


Tableau VI.2 : Exemples d'oxydes basiques, acides et amphotères.

Oxydes basiques		Oxydes amphotères		Oxydes acides		
Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		OF ₂
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O
Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅		

VI.1.3.2. Propriétés redox

L'oxygène moléculaire (O₂) et les composés contenant de l'oxygène tels que l'oxyde d'azote (NO_x), acide nitrique (HNO₃), acide perchlorique (HClO₄), peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) permanganate (KMnO₄) et les chromates (K₂Cr₂O₄, K₂Cr₂O₇) ont des propriétés oxydantes. Certains oxydes peuvent poser des problèmes environnementaux : effet de serre (dioxyde de carbone) pollution atmosphérique nocive (oxydes d'azote, oxydes de soufre).

VI.1.4 Utilisations

L'oxygène est indispensable à l'être humain, mais un excès peut endommager les poumons. Il est utilisé dans le traitement des intoxications au monoxyde de carbone ($\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$).

L'oxygène moléculaire est utilisé :

- ✚ Dans les industries chimique et pétrochimique, comme réactif (agent oxydant) dans un grand nombre de procédés : oxydation du méthane en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), oxydation de la biomasse en biocarburant, oxydation des alcanes, alcènes en composés oxygénés (alcool, cétone, aldéhyde, acide...).
- ✚ Dans le blanchiment écologique du papier
- ✚ Dans le traitement des eaux usées, il augmente l'activité biologique.

Très souvent, c'est à titre d'oxydant que l'on utilise H₂O₂ ; antiseptique (l'oxygène provenant de sa décomposition agit comme bactéricide) ; décoloration des cheveux ; blanchiment des fibres lors de la préparation de la pâte à papier et blanchiment des tissus dans l'industrie textile ; restauration des anciennes peintures.

VI.1.5. Production de l'oxygène

L'oxygène peut être produit par:

✚ distillation fractionnée de l'air liquide (T_{eb} = -183°C). La température d'ébullition de N₂ est de -192°C. Une colonne comportant un nombre élevé de plateaux est utilisée. Le procédé est très rentable, en raison des nombreuses utilisations industrielles de l'oxygène: réactif chimique (utilisé comme oxydant), comburant (fusées, aciéries,...), santé...

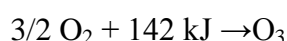
- ✚ électrolyse de l'eau avec l'oxygène (O₂) à l'anode et l'hydrogène (H₂) à la cathode.

✚ décomposition des chlorates, nitrates, oxydes et peroxydes.

VI.2. Ozone

VI.2.1. Etat naturel

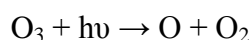
O₃ appelé auparavant ozone, est produit à des quantités de l'ordre de 10% lorsque le dioxygène est traversé par une décharge électrique, sa formation, très endothermique explique l'instabilité de la molécule O₃ à cause de laquelle O₃ est très explosif à l'état liquide et à l'état solide :



Le trioxygène est un gaz d'odeur âcre très caractéristique (odeur d'électricité) qui permet de le déceler au voisinage des appareils à haute tension et quelquefois pendant les orages. Il peut également être produit par action sur O₂ de radiations ultra-violettes d'énergie approximativement égale à 10⁻¹⁸ J :



Inversement, la molécule O₃ est décomposée par des radiations ultra-violettes d'énergie environ égale à 7*10⁻¹⁹ J.



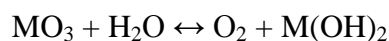
Le trioxygène est un oxydant très puissant, il est employé comme agent désinfectant. On l'emploie de plus en plus à la place du dichlore, pour la stérilisation de l'eau potable et de l'eau des piscines. La molécule O₃, diamagnétique, est coudée avec un angle de liaison de 116,8° et des distances O-O de 127,8pm, ce qui laisse présager un caractère partiel de liaison double. La molécule possède un moment dipolaire de 0,66 debye. Le tableau 4 présente certaines caractéristiques de l'ozone. Contrairement à l'oxygène moléculaire (O₂) inodore, l'ozone est perçu par l'odorat humain et son odeur caractéristique qui rappelle celle de l'eau de Javel.

Tableau VI.3 : Caractéristiques de l'ozone

Masse volumique (g/l) à 0 °C	2.144
T fusion (°C)	-192.9
T d'ébullition (°C)	-111.9
Energie d'ionisation (eV)	12.43
solubilité dans l'eau (g/l) à 0°C	1

VI.2.2. Composés chimiques

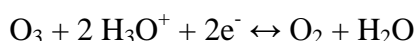
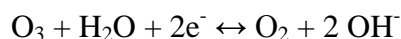
L'ozone réagit avec les métaux alcalins et alcalino-terreux pour former des ozonides (MO₃). Ces derniers sont instables et réagissent avec l'eau pour former de l'oxygène moléculaire (O₂) :



La réactivité élevée de l'ozone explique son caractère polluant quand il est présent dans l'atmosphère.

VI.2.3. Propriétés redox

L'ozone est un oxydant puissant en milieux neutre ou acide, il se réduit en oxygène moléculaire (O_2) :



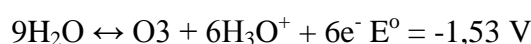
VI.2.4. Utilisations

L'ozone présente une série d'avantages par rapport au chlore mais ne permet pas de détruire tous les micro-organismes présents dans l'eau, responsables d'épidémies meurtrières. Il est cependant employé, et ce, malgré le coût souvent élevé d'une installation d'ozonisation de l'eau. Ses avantages sont les suivants:

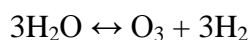
- ✚ il ne reste pas dans l'eau contrairement à l'eau de Javel.
- ✚ il ne provoque pas l'apparition de produits organochlorés, qui peuvent être cancérogènes.
- ✚ il ne laisse pas de mauvais goût dans l'eau.
- ✚ il élimine les composés organiques nocifs (pesticides et herbicides).
- ✚ il est utilisé dans les procédés de traitement des eaux usées.

VI.2.5. Production

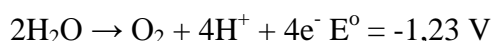
L'ozone peut être produit par électrolyse en utilisant une batterie de 9 V, une cathode en graphite, une anode en platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Les demiréactions qui ont lieu sont :



La réaction globale est :



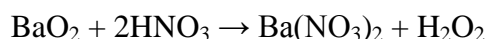
Cette réaction est en compétition avec celle de la formation d'oxygène:



VI.3. Peroxyde d'hydrogène

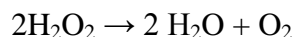
VI.3.1. Etat naturel

Le peroxyde d'hydrogène, plus connu sous le nom d'eau oxygénée a été isolé par Thénard (1818) en faisant réagir du peroxyde de baryum sur de l'acide nitrique:



Le peroxyde d'hydrogène est un liquide limpide et incolore avec une odeur irritante. Sa concentration est parfois indiquée en volume. Le titre en "volume" d'une solution d'eau oxygénée

est le volume d'oxygène moléculaire (O₂) mesuré en litre que peut théoriquement dégager 1 L d'eau oxygénée par décomposition totale, dans les conditions standards de température et pression selon la réaction :



Pour une eau oxygénée à n mol/L de peroxyde d'hydrogène, 1 L d'eau peut dégager n/2 mol de dioxygène (n 22,4/2 = 11,2n L) (en supposant le dioxygène comme un gaz parfait).

D'où la relation : C(mol/L) = Titre(volume) / 11,2

L'eau oxygénée commerciale est généralement à 110 volumes. Le tableau 4 regroupe certaines caractéristiques de l'eau oxygénée en fonction de sa concentration.

Tableau VI.4 : Caractéristiques de l'eau oxygénée

% en masse	Titre (volume)	C (mol/L)	Densité à 20°C	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C)
3	10	0.89	1	0	100
30	110	9.82	1.11	-26	106
35	130	11,61	1.13	-33	108
50	200	17.89	1.20	-51	114
70	300	26.79	1.29	-39	125
90	420	37.5	1.39	-11	141
100	485	43.3	1,44	-0.4	150

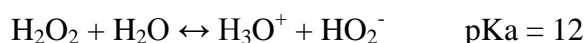
VI.3.2. Composés chimiques

Un peroxyde a pour formule générale R-O-O-R, le groupement -O-O- étant appelé peroxyde (abrégé "peroxo" quand il est mis en préfixe) et R peut être un hydrogène (H₂O₂), un cation alcalin (M₂O₂), alcalino-terreux (MO₂) ou un métal de transition (ZnO₂, CdO₂). Il y a une plus grande quantité d'oxygène dans un peroxyde comparée à un oxyde.

VI.3.3. Propriétés acido-basiques et redox

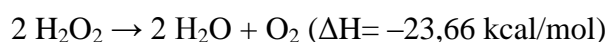
a) Propriétés acido-basiques

En solution aqueuse, l'eau oxygénée se comporte comme un monoacide faible (H₂O₂/HO₂⁻):

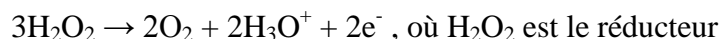
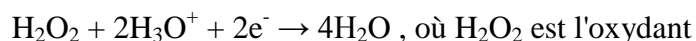


b) Propriétés redox

Le peroxyde d'hydrogène a un pouvoir oxydant élevé mais peut également avoir un pouvoir réducteur lorsqu'il est en présence d'un agent oxydant plus puissant tel que le permanganate de potassium, hypochlorite de sodium... Selon les conditions opératoires, H₂O₂ peut se décomposer en eau et en oxygène moléculaire selon l'équation suivante :



La réaction de dismutation de H_2O_2 est la somme des deux demi-équations d'oxydoréduction suivantes:



La décomposition de l'eau oxygénée est accélérée par une élévation de température, le contact avec certains sels métalliques (Fe, Cu, Mn, Mo, W, Cr...), espèces biologiques (enzymes catalase et peroxydase) et la lumière. Le pH a également une influence sur la stabilité de H_2O_2 , ainsi, sa décomposition est accélérée en milieu basique. Pour éviter la décomposition de H_2O_2 , on ajoute des agents stabilisants tels que les phosphates, stanates ou silicates de sodium, pour complexer ou adsorber les impuretés, de l'acide phosphorique pour maintenir un pH compris entre 3,5 et 4,5. Il faut également stocker, l'eau oxygénée à l'abri de la lumière dans un endroit frais et ventilé, pour ne pas subir une décomposition photochimique.

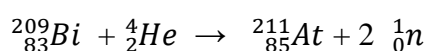
VI.3.3. Utilisations

Les solutions d'eau oxygénée peuvent être utilisées :

- ✚ pour le nettoyage des lentilles de contact.
- ✚ pour le blanchiment de la pâte à papier ainsi que le désencrage des vieux papiers, elle remplace partiellement les composés chlorés (Cl_2 , ClO_2 , HClO).
- ✚ pour le blanchiment des textiles naturels et synthétiques.
- ✚ pour la fabrication d'agents de blanchiment pour produits lessiviels (perborates et percarbonates).
- ✚ pour le traitement des eaux usées et des eaux potables.
- ✚ comme antiseptique pharmaceutique et désinfectant buccal.
- ✚ comme agent de stérilisation en industrie alimentaire
- ✚ pour la propulsion de fusées.

VII.1. Introduction

Le mot « halogène » vient du grec hals et gène signifiant sel et engendrer respectivement. Dans les conditions normales de température et de pression, les halogènes sont sous forme de molécules diatomiques : le fluor et le chlore sont sous forme de gaz (F₂ et Cl₂) légèrement colorés en jaune-vert, le brome (Br₂) est un liquide dense rouge foncé et l'iode (I₂) un solide gris d'éclat métallique émettant par léger chauffage une vapeur violette. L'astate (At) (du grec astatos = instable) est un halogène artificiel radioactif. L'Astate a été obtenu pour la première fois par Segre en 1940 en bombardant le noyau de bismuth (²⁰⁹Bi) par une particule alpha (He) selon l'équation suivante :



Très réactifs, les halogènes existent dans la nature à l'état combiné sous forme d'halogénures ou de sels complexes cristallisés ou dissous. Le fluor et le chlore sont particulièrement abondants dans l'écorce terrestre ; le brome et l'iode sont plus rares. Les halogénures solubles, MX_n (M: élément métallique, X : Cl, Br, I) se trouvent dans les mers ou fossiles où ils constituent des gisements importants. En revanche, le fluor forme avec le calcium des composés peu solubles, ce qui explique sa teneur relativement faible dans l'eau de mer; ses principaux minerais sont la fluorite (ou fluorine) CaF₂, la fluorapatite Ca₅(PO₄)₃F et la cryolite Na₃AlF₆.

Les isotopes naturels des halogènes possèdent des nombres de masse impairs:

- ✚ le chlore se trouve sous forme de deux isotopes, ³⁵Cl : 75,4% et ³⁷Cl: 24,6%,
- ✚ le brome se trouve sous forme de deux isotopes, ⁷⁹Br : 50,5% et ⁸¹Br: 49,5%.

VII.2. Etat naturel

La famille des halogènes comprend le fluor (F: Z= 9), le chlore (Cl: Z= 17), le brome (Br: Z = 35), l'iode (I : Z= 53) et l'astate (At : Z= 85). Ce sont des éléments très réactifs et on ne trouve aucun d'entre eux dans la nature à l'état non combiné. Dans la croûte terrestre aussi bien que dans l'eau de mer, c'est le chlore qui est le plus répandu, il constitue environ 0,19% de la masse de la croûte terrestre et l'eau de mer en renferme environ 19g/L. Le chlore présent dans la croûte terrestre s'y trouve principalement sous forme de chlorure de sodium NaCl. Dans l'eau de mer, c'est également sous forme d'ions Cl⁻ que l'on trouve le chlore et il y est surtout associé à l'ion Na⁺.

Le brome accompagne toujours le chlore aussi bien dans la croûte terrestre que dans l'eau de mer et dans les deux cas, il se trouve à l'état d'ions bromure (Br⁻). Dans l'eau de mer, le brome est le deuxième halogène le plus abondant après le chlore avec une teneur de 0,1 g/L, tandis que dans la croûte terrestre, qui en contient environ 2.10⁻⁴ % en masse, le brome vient après le chlore et le fluor en abondance. Le fluor constitue environ 0,065 % de la masse de la croûte terrestre et les principaux composés dans lesquels on le trouve à l'état naturel sont: la cryolithe AlNa₃F₆, la fluorine CaF₂ et la

fluoroapatite $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Quant à la teneur de l'eau de mer en fluor, dans laquelle il se trouve sous forme d'ions fluorure F^- , elle est d'environ 6.10^{-5} g/L.

L'iode est très peu abondant dans la croûte terrestre qui n'en renferme qu'environ 6.10^{-8} % en masse, on le trouve surtout à l'état d'iodates $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ et NaIO_3 et à l'état d'iodure (I^-) dans les saumures qui accompagnent les puits de pétrole. L'eau de mer renferme environ $2,3 \times 10^{-3}$ g/L d'iode. L'astate, est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs. Le chlore est relativement abondant dans les organismes vivants (le corps humain en renferme environ 0,15% en masse), tandis que l'iode et le fluor s'y trouvent à l'état de traces. L'iode joue un rôle très important dans l'organisme humain en effet, il est nécessaire à la synthèse des hormones de la glande thyroïde.

Le fluor est contenu dans les os sous forme CaF_2 et dans l'email des dents sous forme $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Le fluor joue un rôle essentiel dans l'assimilation du calcium par l'organisme et on emploie d'ailleurs le fluorure de sodium pour traiter les retards de calcification. De plus, les fluorures jouent un rôle très important dans la prévention de la carie dentaire, car ils contribuent à accroître la dureté de l'email dentaire et sa résistance aux agents chimiques. En contrepartie, l'ingestion d'une teneur trop élevée en fluor provoque une intoxication appelée fluorose, se manifestant par l'apparition de taches noires sur l'email des dents, ramollissement des os ; amaigrissement.

VII.3. Propriétés physico-chimique

VII.3.1. propriétés physique

A l'état non combiné, les halogènes sont constitués de molécules diatomiques F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2 . Le tableau VIII.1, montre que les températures de fusion et d'ébullition augmentent de F_2 à I_2 , cela est attribuable au fait que les liaisons de Van der Waals s'exerçant entre ces molécules sont de plus en plus fortes au fur et à mesure que la taille des molécules augmente. Le difluor F_2 est un gaz d'odeur irritante d'une extrême toxicité, sa réactivité lui permet d'attaquer presque n'importe quelle matière. Même s'il est un peu moins réactif que le difluor, le dichlore est un gaz très toxique d'odeur suffocante et irritante, il provoque la toux et les crachements de sang et il rend l'air irrespirable. Une teneur dans l'air inspiré d'environ 0,01 % entraîne la mort. Par ailleurs, il a un grand pouvoir bactéricide et on l'emploie comme désinfectant, notamment dans l'eau. Le dibrome est très toxique et même s'il est liquide aux conditions normales, ses vapeurs sont excessivement suffocantes, il provoque sur la peau des brûlures très douloureuses et longues à guérir et on l'utilise aussi comme désinfectant. Le diode est moins réactif et moins toxique que les autres, il irrite la peau et la tâche en brun et à forte dose, il provoque des vomissements et des vertiges, on l'utilise beaucoup comme antiseptique.

VII.3.2. Propriétés chimique

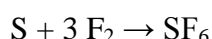
Les propriétés chimiques des halogènes sont très homogènes. Le fluor est celui dont les propriétés se distinguent nettement de celles des autres éléments du groupe. De façon générale, les halogènes sont très réactifs chimiquement ceci peut s'expliquer : d'une part, les atomes sont fortement électronégatifs et ont donc fortement tendance à adopter le nombre d'oxydation -1 ; d'autre part, l'énergie de liaison des molécules F₂, Cl₂, Br₂ et I₂ est faible (tableau VIII.1), ce qui explique que les halogènes aient fort peu tendance à se trouver à l'état non combiné. Toutefois leur réactivité diminue de façon très sensible du fluor à l'iode.

Tableau VII.1. Quelques propriétés physiques des halogènes (X= F, Cl, Br, I)

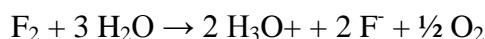
Propriétés	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Etat physique aux conditions normales	Gazeux	Gazeux	Liquide	Solide
Couleur de gaz	Jaune- clair	Jaune-vert	Rouge- brun	Violet
Couleur de solide	Incolore	Jaune-vert	Rouge- foncé	Gris ardoise
Température de fusion (°C)	-219.6	-101,0	-7.2	113.5
Température d'ébullition (°C)	-188,1	-34.6	58,8	184,4
Energie de dissociation de la liaison X-X (kJ/mol)	155	243	193	151

a) Pouvoir oxydant

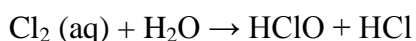
De tous les oxydants connus, le difluor est presque le plus puissant (le monooxygène est plus puissant). En général, les éléments avec lesquels il réagit se trouvent portés à leur nombre d'oxydation le plus élevé. Par exemple, lorsqu'il se combine au soufre, ce dernier se trouve porté au degré d'oxydation +6 :



Le difluor oxyde également l'oxygène de l'eau en le portant du nombre d'oxydation -2 au nombre d'oxydation 0 :



On peut noter aussi que de petites quantités de OF₂, H₂O₂ et O₃ se forment lors de l'action de F₂ sur H₂O. Le dichlore qui est un oxydant moins énergétique que le difluor, réagit de la façon suivante en solution aqueuse :

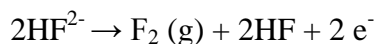


Dans cette réaction, le dichlore, n'oxyde pas l'oxygène qui conserve le nombre d'oxydation -2 mais il s'oxyde lui-même (il s'agit d'une réaction de dismutation), en effet, tandis qu'un atome de chlore voit son nombre d'oxydation passer de 0 à -1, un autre voit son nombre d'oxydation passer de 0 à +1. Par ailleurs, si elle est laissée à elle-même pendant un temps

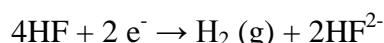
VII.4. Obtention

VII.4.1 Obtention du fluor

Le fluor est produit industriellement par électrolyse, procédé introduit par Henri Moisson en 1886. Le bain électrolytique est constitué d'un mélange KH-2HF fondu à 90°C - 100°C . A l'anode, il y a oxydation des ions F^- :



et à la cathode, réduction des ions H^+ :

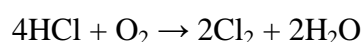


VII.4.2 Obtention du chlore

Le chlore peut être préparé par électrolyse ou par oxydation des halogénures:

➤ le chlore est obtenu par électrolyse de NaCl ou de KCl : Cl_2 , se dépose à l'anode et à la cathode se forme NaOH (KOH).

➤ Cl_2 peut être également obtenu par oxydation de HCl en présence d'un catalyseur CuCl_2 à 400°C :



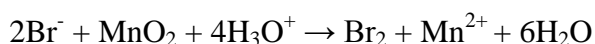
✚ l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de manganèse (IV) conduit au chlorure de manganèse (II) et au chlore :



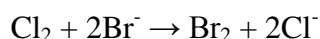
VII.4.3 Obtention du brome et de l'iode

Br_2 et I_2 peuvent être obtenus par oxydation de HBr et HI respectivement en présence d'oxydants puissants :

✚ l'action des ions bromures (ou iodures) sur l'oxyde de manganèse (IV) en milieu acide conduit aux ions Mn^{2+} et au brome (iode) :



✚ l'injection de $\text{Cl}_2 (\text{g})$ dans une solution riche en ions halogénures Br^- (I^-) conduit à la formation de l'halogène Br_2 (I_2) :



VII.5. Utilisations

Les applications des halogènes sont multiples. De très nombreux médicaments contiennent des halogènes comme agents anesthésiques volatils tels que le chloroforme, halothane, enflurane et desflurane. Le bromure de potassium était utilisé comme somnifère.

✚ **Applications du fluor** : Le fluor est utilisé comme agent de synthèses organique et minérale dans l'industrie chimique. Les fréons ou CFC sont actuellement interdits, pour la préparation de l'hexafluorure d'uranium dans l'industrie nucléaire et comme agent comburant pour la propulsion des fusées dans la recherche spatiale.

✚ **Applications du chlore :** Les chlorures et plus particulièrement NaCl, sont nécessaires à la santé humaine. Le chlore est utilisé comme matière première pour la synthèse de nombreux composés organiques et minéraux, comme agent de blanchiment en papeterie et comme agent de désinfection et de stérilisation (traitement des eaux), dans la synthèse des polymères halogénés tels que le polychlorure de vinyle (PVC) et le polychlorure de vinyle surchloré (PVC-C), dans les solvants tels que le trichloroéthylène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$), le dichlorométhane ou chlorure de méthylène (CH_2Cl_2) qui est utilisé principalement comme dégraissant dans l'industrie manufacturière, décapant de peinture mais aussi comme diluant de colles, le tétrachloroéthylène ou perchloroéthylène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) comme détergent pour le nettoyage à sec et comme dégraissant de pièces métalliques et le chlorobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) comme solvant des peintures bitumineuses.

✚ **Applications du brome :** Le brome est utilisé dans les lampes à halogène. L'halogène oxyde le tungstène et se réduit en halogénure. Ensuite l'halogénure de tungstène ainsi formé se décompose sur les points les plus chauds du filament ce qui le régénère et allonge la durée de vie de ces lampes, l'utilisation d'un halogène limite le dépôt de tungstène sur les parois de verre de quartz plus froides, dans la synthèse organique telle que la formation du dibromure d'éthylène, d'ignifugeants, de pesticides, de colorants, de produits pharmaceutiques, etc..., dans la synthèse des bromures inorganiques, dans le traitement des eaux.

✚ **Applications de l'iode :** Les iodures sont nécessaires à la santé humaine. L'iode est utilisé dans les lampes à halogène, dans la fabrication de composés organiques ou minéraux, tels que des produits pharmaceutiques ou photographiques, des désinfectants et des colorants, comme catalyseur en synthèse organique et comme réactif de laboratoire.

VIII.1. Introduction

Le groupe VIA du tableau périodique comprend les éléments suivants : L'oxygène (O: Z=8), le soufre (S: Z=16), le sélénium (Se: Z=34), le tellure (Te: Z=52) et le polonium (Po: Z= 84), Le soufre représente environ 0,05 % de la masse de la croûte terrestre, arrivant ainsi au 15ème rang des éléments. On le trouve dans la nature, soit à l'état non combiné, soit à l'état combiné sous forme de H₂S et SO₂, sous forme de sulfures métalliques (FeS₂, CuS, ZnS, PbS) et sous forme de sulfates (CaSO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, etc.). Le soufre est également un élément essentiel à la vie et les organismes vivants en renferment un pourcentage élevé (le corps humain en contient 0,25% en masse), cela explique que le pétrole, le gaz naturel, le charbon qui proviennent de la décomposition des végétaux, contiennent de fortes proportions de soufre.

Le sélénium et le tellure sont très peu abondants puisqu'ils ne constituent respectivement que 10⁻⁵ % et 10⁻⁷ % de la masse de la croûte terrestre : On les trouve généralement à l'état de traces dans les minerais de sulfures métalliques. Quant au polonium, c'est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs et qui a été découvert par Marie Curie en 1898 grâce à ses propriétés radioactives.

Tableau VIII.1. Quelques propriétés des éléments du groupe VIA

Symbole	Z	Structure électronique	M (g/mol)	E _{i1} (kJ/mol)	A1 (kJ/mol)	χ _{Ar}	rc (pm)	r _{M²⁻} (pm)
S	16	[Ne] 3s ² 3p ⁴	32.066	999	-200	2.44	102	170
Se	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	78.96	941	-195	2.48	117	184
Te	52	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	127,60	869	-190	2,01	135	207

E_{i1} : Energie de première ionisation (kJ/mol)

A1 : Affinité électronique (kJ/mol)

χ_{Ar} : Electronégativité d'Allred et Rochow

rc : Rayon covalent

r_{M²⁻} : Rayon de l'ion M²⁻

Les valeurs numériques citées dans le tableau VIII.1, évoluent quantitativement dans le sens prévu lorsque le nombre atomique augmente:

- ✚ Augmentation des masses molaires M, des rayons covalents rc et ionique r_{M²⁻} ;
- ✚ Diminution des énergies d'ionisation et de fixation électronique (sauf pour l'oxygène) ;
- ✚ Diminution des électronégativités dont les valeurs permettent de classer O, S et Se comme non métaux. On observe au sein du groupe VIA un accroissement progressif du caractère métallique au fur et à mesure que le numéro atomique augmente : l'oxygène et le soufre sont des non- métaux, bien que le soufre ait un caractère légèrement plus métallique, en raison de son électronégativité

beaucoup plus faible que celle de l'oxygène. Le sélénium et le tellure sont considérés comme des semi-métaux. Le polonium manifeste une légère tendance à former des cations. On peut dire que pour les éléments du groupe VIA, le caractère non métallique est nettement prédominant.

VIII.2. Soufre

VIII.2.1. Etat naturel

Lavoisier a montré que le soufre n'était pas un composé mais un élément (1770). Le soufre se place au dixième rang parmi tous les éléments de l'Univers et au quatorzième rang dans la croûte terrestre. Le soufre est largement réparti dans la nature sous la forme de cristaux jaunes dans les terrains volcaniques et sous forme de sulfures et de sulfates dans la plupart des minéraux tels que FeS_2 (pyrites), ZnS (blende), PbS (galène) et CaSO_4 (gypse) et dans les hydrocarbures. C'est un élément essentiel pour tous les êtres vivants, il intervient également dans de nombreuses protéines. Les isotopes les plus stables sont : ^{32}S (95,02 %), ^{33}S (0,75 %), ^{34}S (4,21 %) et ^{36}S (0,02 %). L'isotope ^{35}S peut être obtenu à partir de ^{35}Cl en présence de particules β^- . Les degrés d'oxydation du soufre sont : -II, -I, 0, +I, +II, +IV, +V et +VI, mais les composés les plus courants peuvent se subdiviser en trois catégories qui sont :

- ✚ Les composés dans lesquels il a le nombre d'oxydation -2, soit le sulfure de dihydrogène ou H_2S et ses dérivés métalliques (Na_2S , NaHS , etc.).
- ✚ Les composés dans lesquels il a le nombre d'oxydation +4, soit le dioxyde de soufre SO_2 et ses dérivés métalliques (Na_2SO_3 , NaHSO_3 , CaSO_3 , etc.).
- ✚ Les composés dans lesquels il a le nombre d'oxydation +6, soit le trioxyde de soufre SO_3 et ses dérivés métalliques (Na_2SO_4 , KHSO_4 , CaSO_4 , etc.).

Tableau VIII.2 : Caractéristiques de l'atome de soufre

Numéro atomique	16
Masse atomique	32,065
Ryon atomique (Å)	1.27
Electronégativité de Pauling	2.58
Affinité électronique (kJ.mol^{-1})	200.4
Energie de ionisation (kJ.mol^{-1})	999,6
Masse volumique (g.cm^{-3})	2,07 (rhomboédrique), 2,00 (monoclinique)
Température de Fusion ($^{\circ}\text{C}$)	115.21
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	444,61

VIII.2.2. Propriétés physico-chimiques

A l'état non combiné, les atomes de soufre ont tendance à former des cycles de tailles variables (pouvant comprendre jusqu'à 20 atomes), ainsi que des chaînes linéaires (S_x). Aux conditions normales, la forme la plus stable du soufre est un solide jaune constitué de molécules cycliques S_8 (cyclooctasoufre) liées les unes aux autres par des liaisons de Van der Waals.

Le soufre, le sélénium et le tellure, dont l'électronégativité est beaucoup plus faible que celle de l'oxygène, forment en général des liaisons covalentes dont le caractère ionique est bien moins marqué que celui des liaisons que forme l'oxygène. Quand au polonium, son électronégativité encore plus faible que celle des éléments précédents le rapproche du groupe des métaux et cela explique une certaine tendance à former des cations. Les éléments du groupe VIA possèdent tous six électrons de valence, deux électrons s et quatre électrons p parmi lesquels deux électrons p sont célibataires. Dans un certain nombre de molécules, ils se limitent à employer les deux électrons p célibataires pour former deux liaisons covalentes : c'est le cas des composés avec l'hydrogène H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te et dans les halogénures OCl_2 , SCl_2 , $SeCl_2$, etc.

Cependant, le soufre, le sélénium et le tellure forment plus de deux liaisons covalentes en employant pour cela les électrons de valence qui étaient appariés dans l'état fondamental. Par exemple dans l'état de valence 4, le soufre possède 4 électrons non appariés et cet état de valence résulte de la promotion d'un électron p de l'état fondamental dans une orbitale d vide. Ce qui explique la formation de molécules telles que : SF_4 , $TeCl_4$ etc.. Il explique aussi la formation de molécules telles que SF_6 , TeF_6 etc.. L'état de valence 4 et 6, n'existent pas dans le cas de l'oxygène parce qu'il n'a pas d'orbitales 2d disponibles pour recevoir les électrons et une promotion au niveau 3s exigerait trop d'énergie, cela explique qu'il n'existe pas de composés tels que OCl_4 , OCl_6 .

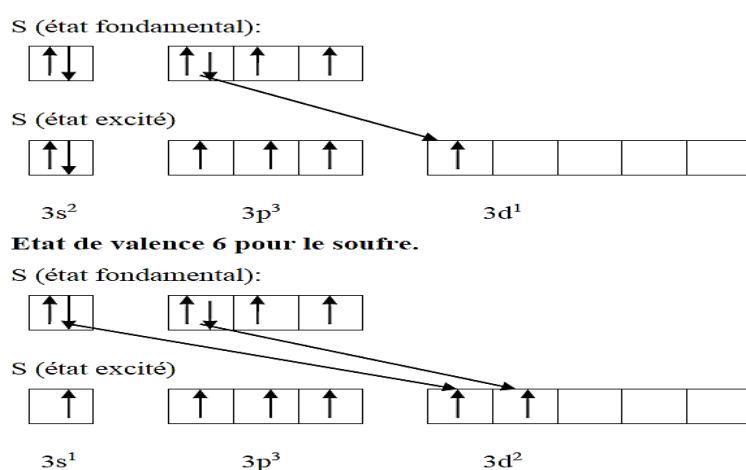


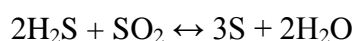
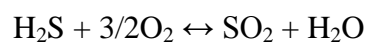
Figure VIII.1 : Etat de valence 4 pour le soufre

Les nombres d'oxydation qu'adoptent les éléments du groupe VIA dans leurs divers composés dépendent à la fois du nombre de liaisons qu'ils forment et de l'électronégativité de

l'élément avec lequel ils sont liés. Par exemple, le soufre possède le nombre d'oxydation -2 dans H_2S , +2 dans SCl_2 , +4 dans SCl_4 , +6 dans SF_6 .

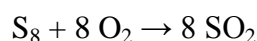
VIII.2.3. Obtention

Le soufre peut être récupéré à partir du gaz naturel ou à partir de H_2S suivant les réactions (procédé Claus) :

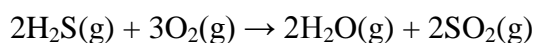


Le dioxyde de soufre SO_2 , peut être obtenu par différentes méthodes :

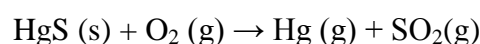
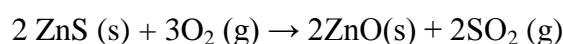
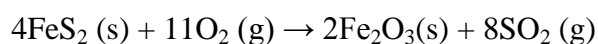
✚ oxydation du soufre :



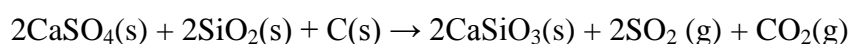
✚ Oxydation du sulfure d'hydrogène :



✚ Oxydation des minéraux sulfurés :



✚ Produit résiduel dans la fabrication du ciment (CaSiO_3)



✚ Oxydation de la limaille de cuivre par l'acide sulfurique à chaud:



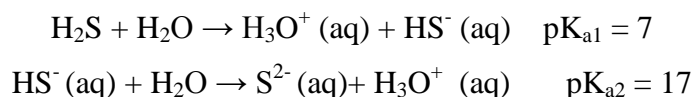
VIII.3. Sulfure d'hydrogène H_2S

Le sulfure de dihydrogène H_2S (acide sulfhydrique selon l'ancienne dénomination) est un gaz incolore, d'odeur repoussante très caractéristique (odeur d'œufs pourris), qui se forme lors de la dégradation à l'abri de l'air des matières organiques contenant du soufre. La molécule H_2S est angulaire comme la molécule H_2O : l'atome S est au centre d'un tétraèdre dont les deux sommets sont occupés par les doublets libres du soufre. Cependant, la molécule H_2S est beaucoup moins polaire que la molécule H_2O car la différence d'électronégativité entre H et S n'est que 0,3, alors qu'elle est de 1,4 entre H et O. Cela explique qu'il n'existe pas de liaisons hydrogène entre molécules H_2S comme il en existe entre molécules H_2O , d'où des températures de fusion et d'ébullition de H_2O plus élevées que celles de H_2S comme en témoigne le tableau VIII.3.

Tableau VIII.3. Températures de fusion et d'ébullition de H_2O et de H_2S .

Molécule	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
H_2O	0	100
H_2S	-85.5	-60.7

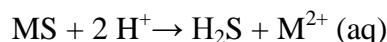
En solution dans l'eau, H₂S se comporte comme un diacide faible, il se dissocie selon les réactions :



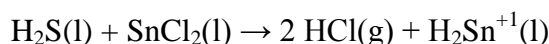
Cependant, il n'y a qu'une très faible proportion des molécules qui sont dissoutes dans l'eau, la très grande majorité se trouvent sous forme H₂S. Comme H₂S est un diacide, il possède deux catégories de dérivés métalliques: les hydrogénosulfures, comme NaHS, Ca(HS)₂, correspondant au remplacement d'un seul hydrogène par un métal et les sulfures, comme Na₂S, ZnS correspondant au remplacement des deux hydrogènes acides par un métal. Les hydrogénosulfures sont solubles dans l'eau, tandis que les sulfures sont insolubles à l'exception de ceux des alcalins.

VIII.3.1. Obtention

H₂S peut être extrait de certains gaz naturels. L'action d'un acide sur un sulfure métallique permet de l'obtenir en petites quantités :



Les polysulfanes H₂Sn 2<n<8 peuvent être synthétisés de proche en proche par des réactions de type:



VIII.4. Oxydes de soufre

✚ Dioxyde de soufre SO₂

Avec l'oxygène, le soufre conduit à des oxydes de soufre SO₂ (dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux) et à SO₃ (trioxyde de soufre ou anhydride sulfurique). Dans les conditions normales de température et de pression, SO₂ est un gaz dense, incolore et toxique, son inhalation est fortement irritante. SO₃ est un solide cristallisé incolore qui fond à une température de 16,9°C en donnant un liquide incolore hygroscopique (il absorbe l'humidité de l'air). A température élevée (>450°C), SO₃ se décompose en dioxyde de soufre (SO₂) et en oxygène (O₂). Le tableau 2 regroupe certaines caractéristiques des oxydes de soufre.

✚ Trioxyde de soufre SO₃

Le trioxyde de soufre SO₃ (anciennement appelé anhydride sulfurique) s'obtient par oxydation du dioxyde SO₂. A température ordinaire SO₃ est liquide : sa température d'ébullition est de 44,8 °C et sa température de solidification est de 16,8 °C. A l'état solide, il se présente sous plusieurs formes, parmi lesquelles les plus importantes sont la forme α et la forme β : la forme α est constituée de molécules cycliques (SO₃)₃ (SO₃ trimérisé) et a l'aspect d'un solide cristallin, tandis que la forme β est constituée de macromolécules (SO₃)_n (SO₃ polymérisé) et a un aspect fibreux semblable à l'amiante.

SO₃ est préparé industriellement en grandes quantités par oxydation catalytique de SO₂, mais essentiellement pour donner par hydratation l'acide sulfurique H₂SO₄. SO₃ est un oxyde acide et un agent oxydant très puissant. Mais on peut lui attribuer une fonction acide de Lewis. En effet, il donne en solution aqueuse un acide selon la réaction :

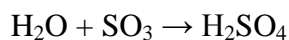


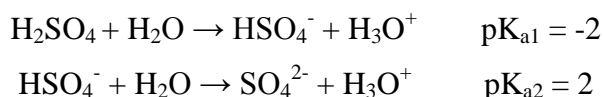
Tableau VIII.4 : Caractéristiques des oxydes de soufre

Oxydes de soufre	SO ₂	SO ₃
Température de Fusion (°C)	-73	16.8
Température d'ébullition (°C)	-10	44.7
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.25 (25°C)	1.92 (25°C)
Moment dipolaire (D)	1.633	0
Longueur de liaison S-O (Å)	1.43	1.43
Energie de liaison S-O (kJ/mol)	231.7	
Angle de liaison O-S-O	119.5	120 °
Solubilité dans l'eau (ml/L)	85	Soluble

VIII.5. Oxacides de sulfures

L'acide sulfurique de formule H₂SO₄ est un oxoacide. La molécule H₂SO₄ est tétraédrique avec S hybridé en sp³. C'est un liquide huileux, incolore, de masse volumique élevée (1,8 g/cm³), ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement égales à 10,36 et 290 °C : Sa température d'ébullition est supérieure à celle de tous les autres acides courants (HCl, HNO₃, H₃PO₄). L'acide sulfurique est miscible à l'eau en toutes proportions. Sa dissolution est très exothermique et il est toujours conseillé de toujours mélanger, lentement et en agitant, l'acide dans l'eau mais pas l'inverse. L'acide sulfurique possède essentiellement quatre propriétés : diacide fort, oxydant, agent sulfonant, agent déshydratant.

✚ **Fonction acide :** L'acide sulfurique est un diacide fort, en présence d'eau, il se dissocie selon :



La première de ces deux dissociations est complète tandis que la seconde n'est que partielle.

✚ **Oxydant :** Concentré et chaud, l'acide sulfurique est un oxydant. Pour le couple SO₄²⁻/SO₂, E⁰ = 0,17 V. Cette valeur permet à l'acide sulfurique de réagir sur les métaux nobles tels que Cu, Pb, Hg avec dégagement de SO₂



✚ **Sulfonation:** L'acide sulfurique a la propriété de sulfonation des composés aromatiques:

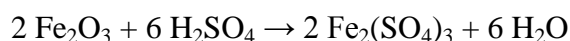


L'agent de sulfonation électrophile semble être SO_3 , présent dans les oléums et dans l'acide concentré.

✚ **Déshydratation** : Enfin l'acide sulfurique peut jouer le rôle d'agent déshydratant. Il peut de ce fait carboniser les glucides. L'utilisation de mélanges sulfonitriques pour la nitration des composés aromatiques par NO_2^+ peut être rattachée à cette action déshydratante :



✚ **Décapage des métaux** : Les propriétés acides de H_2SO_4 sont également utilisées pour le décapage des métaux, en particulier pour l'élimination de la rouille selon la réaction:

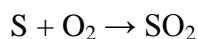


L'acide utilisé est dilué.

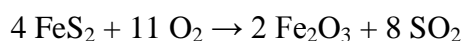
✚ **Préparation** : H_2SO_4 , intervient dans la fabrication de nombreux produits (engrais, explosifs, décapage des métaux, détergents, désherbants, colorants, teintures, textiles synthétiques, accumulateurs au plomb, produits pharmaceutiques, etc.). La fabrication de H_2SO_4 peut se subdiviser en trois étapes principales qui sont :

- La production de SO_2 ;
- L'oxydation de SO_2 en SO_3 selon la réaction: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$;
- La fixation de SO_3 par H_2O selon $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$.

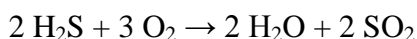
La production de SO_2 peut s'effectuer par combustion du soufre existant à l'état naturel ou récupéré:



Ou par oxydation des sulfures métalliques qui existent à l'état naturel :



Ou encore par oxydation de H_2S contenu dans le gaz naturel :



Pour oxyder ensuite SO_2 en SO_3 , il existe deux procédés industriels : le procédé des chambres de plomb, qui est le plus ancien et le procédé de contact qui de plus en plus supplante le précédent. Dans le procédé des chambres de plomb, l'oxydation de SO_2 s'effectue dans de grandes cloches à parois de plomb et les catalyseurs employés sont des oxydes d'azote NO et NO_2 . Par ailleurs la fixation de SO_3 par H_2O s'effectue en pulvérisant de l'eau dans les chambres de plomb : on obtient ainsi un acide dilué (65%) que l'on peut directement employer pour la fabrication des superphosphates.

Dans le procédé de contact, la réaction $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, s'effectue au contact d'un catalyseur solide tel que V_2O_5 . La fixation de SO_3 s'effectue ensuite non avec de l'eau mais avec l'acide sulfurique concentré et froid car SO_3 est plus facilement absorbé par H_2SO_4 concentré que par l'eau. Le mélange obtenu est appelé 'acide sulfurique fumant' ou oléum et sa dilution permet

d'obtenir des solutions de H_2SO_4 de concentration souhaitée. Les solutions diluées de H_2SO_4 sont utilisées pour la préparation d'engrais, alors que les solutions concentrées sont utilisées pour la préparation d'explosifs.

VIII.6. Sélénium

VIII.6.1. Etat naturel

Le sélénium (Se) fait partie des éléments du groupe 16 (les chalcogènes) du tableau périodique avec l'oxygène, le soufre, le tellure et le polonium. Cet élément chimique a été identifié comme nouvelle substance en 1817 par le chimiste suédois Berzelius. Le sélénium et le tellure sont très peu abondants puisqu'ils ne constituent respectivement que 10^{-5} % et 10^{-7} % de la masse de la croûte terrestre : On les trouve généralement à l'état de traces dans les minerais de sulfures métalliques. Quant au polonium, c'est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs et qui a été découvert par Marie Curie en 1898 grâce à ses propriétés radioactives.

VIII.6.2. Propriétés physico-chimiques

Le sélénium est le 34e élément de la classification périodique de Mendeleïev, de masse atomique égale à 78,96. C'est le 69e élément en termes d'abondance des différents éléments sur terre. Il est situé dans la colonne VIa, sous l'élément soufre, dans la famille des chalcogènes, comprenant également l'oxygène. C'est un métalloïde car il présente des propriétés à la fois des métaux et des non-métaux. Il possède six isotopes naturels et il présente cinq états d'oxydation : -II, -I, 0, + IV et + VI. Les formes inorganiques séléniate (SeO_4^{2-}) à l'état d'oxydation +6 [Se (VI)] et sélénite (SeO_3^{2-}) à l'état d'oxydation +4 [Se (IV)] sont les deux oxyanions les plus rencontrés dans l'eau, du fait notamment de leur forte solubilité.

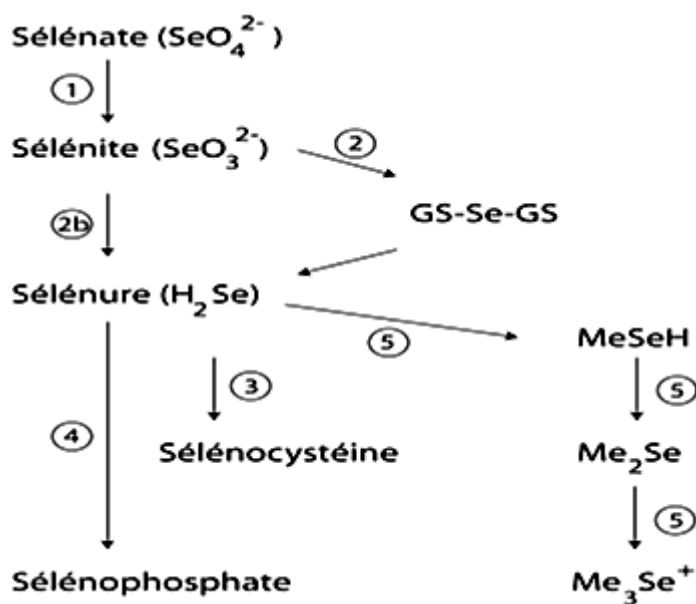


Figure VIII.2: Assimilation du sélénium inorganique

Tous les organismes peuvent assimiler l'oligo-élément sous ses formes sélénite SeO_3^{2-} ou séléniure H_2Se , mais l'assimilation de sa forme sélérate SeO_4^{2-} n'est possible que chez les plantes et les eubactéries.

Tableau VIII.5 : Caractéristiques de l'atome de sélénium

Numéro atomique	34
Masse atomique	78,96
Configuration électronique à l'état fondamental	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^{24}p^4$
Point de fusion (K)	494
Point d'ébullition (K)	958
Électronégativité de Pauling	2,6
Rayon covalent (pm)	117
Solubilité du séléniure de sodium (g /L)	840
Solubilité du sélénite de sodium (g /L)	850

VIII.6.3. Obtention

Sélénium élémentaire

Le sélénium élémentaire à l'état naturel est peu courant. Il est combiné à d'autres substances. On le trouve dans les minéraux tels que : la clausthalite (PbSe), l'umangite (Cu_3Se_2), la berzelianite (Cu_2Se), la tiemannite (HgSe), la naumannite (AgSe). L'extraction à partir de ces matières rares ne trouve aucune application industrielle par manque de rentabilité. Cependant, le sélénium est une substance assez largement répandue dans la nature, notamment, dans les pyrites de cuivre et de fer, les minerais sulfurés du cuivre, du plomb, du nickel, de l'or ou de l'argent mais à des teneurs assez basses : 0,1 à 2 ppm. On en trouve également dans la houille (4 ppm environ) et dans le pétrole (0,5 à 0,8 ppm). Par ailleurs, la plupart des tissus végétaux et animaux contiennent des traces de sélénium car c'est un élément essentiel.

Raffinage du sélénium

Le sélénium nécessite une purification pour certaines de ses applications. La méthode la plus simple est la distillation qui conduit à l'obtention d'un produit pur à 99,99 %. Les conditions de température et de pression permettent d'éliminer les différentes impuretés. Une alternative à ce procédé consiste à vaporiser le sélénium en présence de dioxyde de sélénium. Les différentes impuretés sont éliminées, notamment le mercure et les autres métaux. Le sélénium se présente alors sous forme d'une poudre blanche qui est refondue pour produire des granulés. Un procédé par traitement avec de l'hydrogène à haute température conduit à former un sélénium de très haute pureté.

VIII.6.4. Utilisation

L'utilisation du sélénium et de ses composés se répartit dans différents domaines d'activité de la façon suivante :

- + Industrie des composants électroniques : 25 %,
- + Industrie des pigments : 10 %,
- + Industrie du verre : 40 %,
- + Métallurgie : 10 %
- + Biologie et agriculture : 5 %
- + Divers (additifs, industrie du caoutchouc, catalyseurs, produits pharmaceutiques, agent d'oxydation en chimie organique).

IX.1. Introduction

L'azote a été isolé par Rutherford (1772), Lavoisier (1786) a choisi le nom *azote*, signifiant en grec « privé de vie », du fait que contrairement à l'oxygène, il n'entretient pas la vie. Le terme anglais pour désigner l'azote est nitrogen. Il existe aussi le nom nitrogène en français, mais l'appellation azote est la plus fréquente. Le symbole chimique N provient du nom latin nitrogenium. L'azote ne présente aucun effet nocif pour l'environnement tel que l'effet de serre ou destruction de la couche d'ozone.

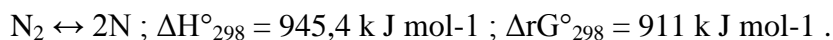
IX.2. Etat naturel

L'élément azote est relativement peu abondant en moyenne dans la croûte terrestre. Il est en fait, surtout présent dans l'atmosphère sous forme de diazote avec 75.5% en masse (80% en volume). A ce titre, c'est le plus abondant des corps purs simples accessibles. Il est produit industriellement par distillation de l'air liquide. L'azote est indispensable à la vie. C'est l'un des constituants fondamentaux des engrais. L'ammoniac de synthèse, base des engrais azotés, est dépassée seulement en masse par l'acide sulfurique, N₂ sert également à la température ambiante comme atmosphère inerte et à l'état liquide comme réfrigérant.

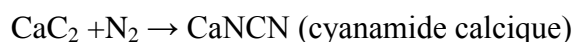
IX.3. Propriétés physico-chimique

L'azote (N), est un élément chimique de la famille des pnictogènes constituant le sous-groupe VA (ou le 15ième groupe) de la classification périodique. Sa structure électronique externe est : 2s²2p³. Dans les conditions normales de température et de pression, l'azote est sous forme de molécule diatomique, N₂

N₂ est dans les conditions usuelles un gaz incolore inodore et sans saveur, diamagnétique, proche de l'état parfait (T_f : 63,1K, T_{eb} : 77,3K). Les deux atomes sont liés avec une triple liaison pouvant se justifier par les trois électrons célibataires de chaque atome ou par un diagramme d'orbitale moléculaires. L'énergie de liaison est donc élevée.



La distance internucléaire est corrélativement petite 109,7 pm. Pour la liaison simple N–N les deux valences correspondantes sont 164 k J.mol⁻¹ et 140 pm. Noter que E (N≡N) > 3 E (N–N). Cette stabilité de la molécule, jointe à son absence de polarité, rend le diazote inerte chimiquement à la température ambiante. La réactivité de N₂ est plus notable à chaud, éventuellement en présence de catalyseurs.



Les isotopes de l'azote les plus stables sont : ¹⁴N (99,634%), ¹⁵N (0,366%).

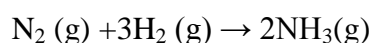
Tableau IX.1 : Propriétés physiques d'azote

Numéro atomique	7
Masse atomique	14.0067
Ryon atomique (Å)	0.65
Electronégativité de Pauling	3.04
Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)	7
Energie d'ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1402.3
Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	943 (N≡N)
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.2506
Température de Fusion (°C)	-210
Température d'ébullition (°C)	-195.7

IX.4. Obtention

Il est préparé industriellement à partir de l'air : l'air est d'abord liquéfié par des techniques de refroidissement appropriées et ensuite, on effectue sa distillation. Le diazote et le dioxygène qui sont les principaux constituants de l'air, ont respectivement comme températures d'ébullition -196°C et -183°C. Si l'on maintient l'air liquide à une température comprise entre les températures d'ébullition de ces deux constituants, à -190°C par exemple, le diazote se transformera en gaz tandis que le dioxygène restera liquide.

L'ammoniac est synthétisé par le procédé de Haber qui est un des procédés industriels les plus importants :

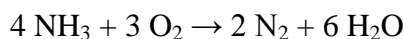


Cette réaction est réalisée en présence d'un catalyseur à haute température (400°C) et haute pression (250 atm).

IX.5. Système de l'ammoniac et propriétés

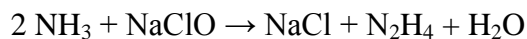
La structure de la molécule d'ammoniac NH₃ est celle d'une pyramide trigonale avec des distances interatomiques N-H de 101,5 pm et des angles de liaison de 107°. La molécule NH₃ est un dipôle avec un moment dipolaire $\mu = 1,44\text{D}$. Dans les conditions normales, l'ammoniac est un gaz incolore à odeur caractéristique suffocant, léger, sa densité par rapport à l'air est de 0,6, très soluble dans l'eau. La solution aqueuse est appelée ammoniacale. L'association des molécules par des liaisons hydrogène peut justifier des valeurs relativement élevées pour les constantes physiques: $T_{\text{fu}} = -77,7^\circ\text{C}$ et $T_{\text{éb}} = -33,35^\circ\text{C}$; chaleur de vaporisation = 23,4 kJ/mol à -33°C, d'où la manipulation facile du liquide et son utilisation comme fluide frigorigène. L'ammoniac et l'ammoniacale possèdent essentiellement trois propriétés : réducteurs, basiques et acides.

✚ **NH₃ réducteur** : L'oxydation s'accompagne de l'augmentation du nombre d'oxydation de l'azote.



Le nombre d'oxydation de l'azote passe de -III dans NH₃ à 0 dans N₂.

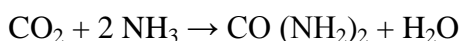
Avec NaClO, le bilan est :



Le degré d'oxydation de l'azote est passé de -3 dans NH₃ à -2 dans N₂H₄.

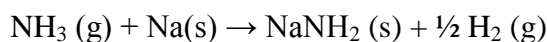
✚ **NH₃ base**: C'est une base de Lewis (doublet électronique sur l'azote).

La réaction de l'ammoniac sur le dioxyde de carbone, industriellement a lieu à 180 bars et 140°C.



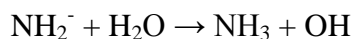
Peut être interprétée également comme la réaction de NH₃ sur un acide de Lewis CO₂. Le doublet de NH₃ peut se fixer sur le carbone (centre acide). Le carbamate d'ammonium obtenu peut être déshydraté en urée CO(NH₂)₂. Le cation ammonium a un comportement voisin de celui des alcalins. Son rayon (≈ 148 pm) est du même ordre que celui du rubidium.

✚ **NH₃ acide**: L'ammoniac est susceptible de donner naissance, dans les conditions convenables, aux anions NH₂⁻ amidure, NH₂⁻ imidure et N₃⁻ nitrure.



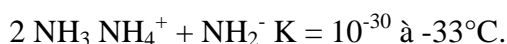
Les couples acide-base correspondants, par exemple NH₃/NH₂⁻ ont des pK_a supérieurs à 14.

Autrement dit la base NH₂⁻ plus forte qu'OH⁻ est nivelée dans l'eau :

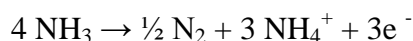


IX.5.1 L'ammoniac liquide

C'est un solvant protonique auto-ionisé :



Cette réaction peut s'interpréter comme une conséquence de l'amphotérisme de l'ammoniac, susceptible d'être base ou acide. Les deux couples NH₄⁺/NH₃ et NH₃/NH₂⁻ sont les couples limites de l'échelle d'acido-basicité de NH₃ avec les pK_a 0 et 30 à -33°C (0 et 28 à 25°C). Sur le plan de l'oxydo-réduction, l'ammoniac a, un comportement voisin de celui de l'eau : Il peut, en effet, être électrochimiquement oxydé en N₂ selon la demi- réaction :



Ou réduit en H₂ :



En particulier, le sodium réagit à froid sur l'eau selon la réaction :



Alors qu'il se dissout sans réaction apparente dans NH_3 (mais avec une augmentation de volume de la solution).

IX.6. Dérivés oxygénés de l'azote: Oxydes et oxacides

Il y a cinq oxydes de l'azote, avec des degrés d'oxydation positifs, ainsi qu'un certain nombre d'ions et oxoacides. L'oxyde d'azote est un gaz incolore ($T_{\text{fu}} = -163,6^\circ\text{C}$, $T_{\text{éb}} = -151,8^\circ\text{C}$, de moment dipolaire 0,15D. La distance azote oxygène de 115 pm est intermédiaire entre celles correspondant à une liaison double (121 pm) et triple (106 pm) entre N et O. Il est obtenu industriellement par oxydation catalytique de l'ammoniac. La synthèse à partir de l'air vers 2000°C par la réaction endothermique $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$, a été abandonnée en raison de son faible rendement ($\approx 1\%$). NO peut être obtenu par de nombreuses réactions, notamment par réduction de l'ion nitrite NO_2^- avec l'ion iodure I^- selon la réaction :

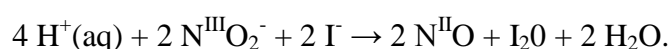


Tableau IX.2 : dérivés oxygénés de l'azote: Oxydes et oxacides

D. O de N	I	II	III	IV	V
Oxyde	N_2O	NO	N_2O_3	N_2O_4	N_2O_5
Ion	NO^-		NO^+ et NO_2^-		NO_3^- et NO_2^+
Acide	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Hyponitrique		HNO_2 Nitrique		HNO_3 Nitrique

IX.7. L'acide nitrique HNO_3

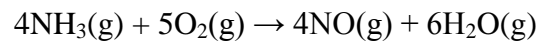
L'acide nitrique a été synthétisé pour la première fois à partir du mélange ($\text{KNO}_3 + \text{CuSO}_4 + \text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) par Jâbir Ibn Hayyân connu sous le nom de Geber (fin du VIII^e siècle). Johann Rudolf Glauber (XVII^e siècle) obtient l'acide nitrique en utilisant KNO_3 et H_2SO_4 . Antoine Lavoisier (XVIII^e siècle) a montré que l'acide nitrique était composé d'oxygène et d'azote. Henry Cavendish (XVIII^e siècle) précisa sa composition.

L'acide nitrique de formule HNO_3 est un oxoacide. La molécule HNO_3 est plane avec N hybridé en sp^2 , les deux angles ONO sont légèrement différents (116° et 114°). C'est un liquide incolore et inodore et sa densité augmente avec sa concentration et atteint le maximum (1,513) pour une teneur en acide de 100% (acide nitrique fumant), sa température d'ébullition est alors de 86°C . A température ambiante, il libère des fumées rouge ou jaune, du fait de sa décomposition partielle en dioxyde d'azote sous l'effet de la lumière. L'acide nitrique commercial (solution jaunâtre) est en général à 58-70%, avec une densité de 1,31 et 1,42 de masse volumique $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et une température d'ébullition de $116-121^\circ\text{C}$.

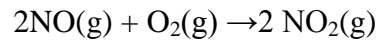
IX.8. Préparation de HNO₃

La préparation industrielle de l'acide nitrique se fait selon le procédé d'Ostwald qui est composé de 3 étapes :

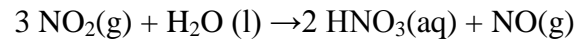
1. oxydation de l'ammoniac par l'oxygène en présence de platine utilisé comme catalyseur



2. oxydation du monoxyde d'azote par l'oxygène



3. dissolution du dioxyde d'azote dans l'eau



Le monoxyde d'azote est recyclé.

2^{ème} Partie

Chimie analytique

I.1. Introduction

La chimie analytique est la branche de la chimie qui a pour but l'identification, la caractérisation et la quantification des substances chimiques ainsi que le développement des méthodes nécessaires à cette analyse. Elle s'intéresse également à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus et les techniques d'analyse afin de pouvoir sans cesse les améliorer. La chimie analytique joue un rôle essentiel dans le contrôle de la qualité des produits, qui est indispensable pour les industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires.

I.2. Solutions aqueuses

I.2.1. Solution

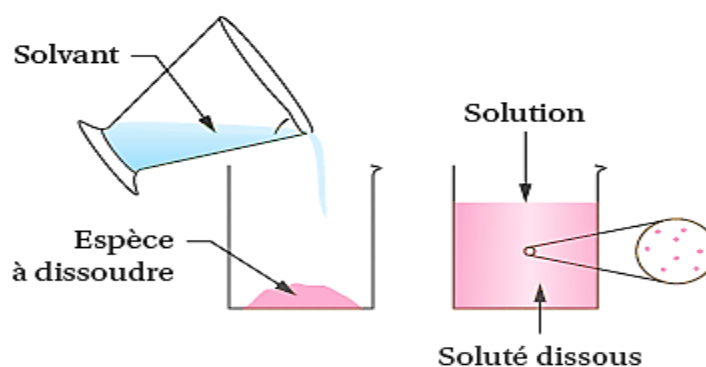
Une solution est un mélange liquide **homogène** de plusieurs constituants obtenu par dissolution d'une espèce chimique (le soluté) dans un liquide (le solvant).

I.2.2. Soluté

Le soluté est une espèce chimique destinée à se dissoudre dans un solvant. Il peut se présenter à l'état solide, liquide ou gazeux. Lors de la dissolution du soluté ses particules (molécules ou ions) se dispersent parmi les molécules de solvant, il perd ainsi son aspect initial et constitue avec le solvant une seule et même phase liquide où il ne peut plus être distingué.

I.2.3. Solvant

Il s'agit du liquide dans lequel est dissous le soluté. Il est courant que le solvant utilisé soit de l'eau, dans ce cas la solution est dite aqueuse mais d'autres solvants peuvent être choisis comme par exemple: l'éthanol, l'acétone



I.2.4. Solution aqueuse ionique et solution aqueuse non ionique

Une solution aqueuse qui conduit le courant électrique contient des ions (cations et anions). On l'appelle solution aqueuse ionique. Le soluté est un cristal ionique, et une solution aqueuse qui ne conduit pas le courant électrique est une solution aqueuse non ionique.

Exemple1 : Le mélange entre le sel et l'eau est une solution aqueuse ionique contenant des ions Na^+ et des ions Cl^-

Exemple2 : La solution de saccharose (sucre) est une solution non ionique.

I.3. Paramètres de quantification des solutions

Dans une solution, il est important de déterminer la proportion des solutés par rapport à celle du solvant et de connaître les concepts basiques permettant de les quantifier. Pour cela, on dispose de deux types de grandeurs: les concentrations et les titres.

I.3.1. Nombre d'Avogadro

Est le numéro d'atomes contenu dans 12 g de l'isotope de carbone 12 et a une valeur $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$.

I.3.2. Mol

Est la quantité de substance que contiennent les entités élémentaires (atomes, molécules, ions, etc.). Ainsi un mol d'atomes contient $6.023 \cdot 10^{23}$; un mol de molécules contient $6.023 \cdot 10^{23}$ molécules, etc. La masse d'une mole d'entité élémentaire $6.023 \cdot 10^{23}$ exprimée en grammes définit la masse molaire M_m .

Exemple : la masse molaire de l'acide sulfurique est : $M_{(H_2SO_4)} = 98 \text{ g/mol}$, la masse moléculaire de l'acide sulfurique : $M_{(H_2SO_4)} = 98 \text{ uma}$

I.3.3. Molarité ou concentration molaire

Est le numéro de moles de soluté dissous dans un litre de dissolution. Elle est exprimée habituellement en mole par litre (mol.L^{-1}).

$$C_{(A)} = \frac{n_{(A)}}{V_{sol}}$$

Avec : $C_{(A)}$: concentration molaire, en mol.l^{-1} ; $n_{(A)}$: quantité de matière en mol ; V_{sol} : volume de la solution en L

Exemple : Deux litres d'une solution aqueuse contiennent une masse $m=11.7 \text{ g}$ de NaCl (la masse molaire de NaCl : $M=58.5 \text{ g/mol}$)

Le nombre total de moles de NaCl est $n = \frac{m}{M} = 0.2 \text{ mole}$

La molarité de la solution est : $C_M = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$

I.3.4. Molalité ou concentration molale

Est le numéro de moles de soluté dissous dans un kilogramme de dissolvant. La molalité est exprimée dans le système (MKS) en (mol.kg^{-1}). Si la solution contient plusieurs solutés, la molalité de la solution est donnée pour chacun des solutés présents dans la solution.

$$M_{(A)} = \frac{n_{(A)}}{m_{solvant}}$$

Avec : $M_{(A)}$ la molalité en mol.kg^{-1} ; $n_{(A)}$: quantité de matière en mol ; $m_{solvant}$: masse du solvant en kg

I.3.5. Concentration massique

La concentration massique d'une espèce chimique A est le rapport entre la masse d'un échantillon de cette espèce et le volume de la solution.

$$C_{(A)} = \frac{m_{(A)}}{V_{sol}}$$

Avec : $C_{(A)}$: concentration massique en $g \cdot l^{-1}$; $n_{(A)}$: masse dissoute en g ; V_{sol} : volume de la solution en L

I.3.6. Fraction molaire χ_i

Est le rapport entre le numéro de moles n_i du composé i et le numéro totale de moles dans la dissolution en incluant celles du solvant. La somme de la fraction molaire de soluté et du dissolvant égale l'unité. Ainsi pour une solution donnée, il y a autant de fractions molaires que de constituants y inclut le solvant.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad , \quad \sum X_i = 1$$

Avec : X_i = nombre de moles du constituant, $\sum n_i$: nombre totale de moles de tous les constituants

Exemple : Calculer la fraction molaire de la glycine dans une solution aqueuse de molalité 14 mol/kg.

On calcul d'abord la quantité de matière d'eau contenue dans un kilogramme :

$$n_{(H_2O)} = \frac{m_{(H_2O)}}{M_{(H_2O)}} = 55.5 \text{ mol}$$

$$\chi_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{glycine}} \quad , \quad \chi_{H_2O} = 0.8$$

D'après la relation: $\sum X_i = 1$, $\chi_{glycine} + \chi_{H_2O} = 1$, $\chi_{glycine} = 1 - \chi_{H_2O}$, $\chi_{glycine} = 0.2$

I.3.7. Normalité (eq-g)/N

Est le numéro d'équivalents de soluté contenus dans un litre de dissolution. Cette forme d'exprimer la concentration, utilisée antérieurement est substituée actuellement par la molarité.

$$N = M \cdot Z$$

Composé	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	NaOH	Mg(OH) ₂
Nombre d'équivalent Z	1	2	3	1	2

I.3.8. Masse volumique

La masse volumique d'une solution est définie par le rapport de la masse de solution (m_{sol}) au volume total qu'elle occupe (V_{sol}).

$$\rho_{(Sol)} = \frac{m_{(Sol)}}{V_{sol}} \quad , \quad (\text{unité : } g/L, kg/L, kg/m^3 \dots)$$

I.3.9. Densité

La densité est le rapport de la masse volumique de la solution à la masse volumique de l'eau.

$$d_{(Sol)} = \frac{\rho_{(Sol)}}{\rho_{eau}}, \text{ (C'est un nombre sans unité)}$$

I.3.10. Unités de concentrations

Ces unités de concentrations sont valides pour des solutions aqueuses diluées. On fait l'approximation que 1 kg de solution est égal à 1 litre de solution.

$$\text{Parties par million} = \text{ppm}, \quad 1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

$$\text{Parties par billion} = \text{ppb}, \quad 1 \text{ ppb} = 1 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$\text{Parties par trillion} = \text{ppt}, \quad 1 \text{ ppt} = 1 \text{ ng/L}$$

I.4. Préparations des solutions

a) À partir d'une substance solide : La préparation d'une solution aqueuse peut se faire en suivant le mode opératoire suivant:

1. Choisir la concentration massique C_m et le Volume V_{solution} de la future solution
2. choisir une fiole jaugée (récipient le plus précis) dont la capacité est d'un volume V_{fiole} supérieur à V_{solution} , calculer la masse $m_{\text{soluté}}$ à utiliser: $m_{\text{soluté}} = C_m \cdot V$
3. Mesurer ensuite cette masse en utilisant une balance électronique de précision suffisante
4. Mesurer ensuite ce volume à l'aide d'une pipette jaugée, avec une pipette graduée ou avec une éprouvette graduée
5. Amorcer la dissolution (surtout pour les solides) en ajoutant le soluté dans un récipient de transition (de préférence un erlenmeyer), en ajoutant de l'eau distillée jusqu'à un volume total nettement inférieur à V_{fiole} .
6. en mettant sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète
7. Transvaser la solution obtenue dans la fiole prévue et limiter les pertes de soluté en rinçant l'erlenmeyer avec de l'eau distillée puis en récupérant l'eau de rinçage dans la fiole
8. Compléter en ajoutant, dans la fiole, de l'eau distillées jusqu'au trait de jauge et penser à homogénéiser régulièrement la solution en agitant la fiole (utiliser un bouchon propre).

b) À partir d'une solution concentrée : La dilution est un procédé chimique consistant à obtenir une solution de concentration inférieure à celle du départ, soit par ajout de solvant, soit par prélèvement d'une partie de la solution concentrée et en complétant avec du solvant. Au cours de cette dilution : La quantité de matière de soluté se conserve : $n_1 = n_2$.

Or $n = CV$ soit $C_1V_1 = C_2V_2$, Donc si $V_2 > V_1$ alors $C_2 < C_1$

La dilution abaisse la concentration de la solution.

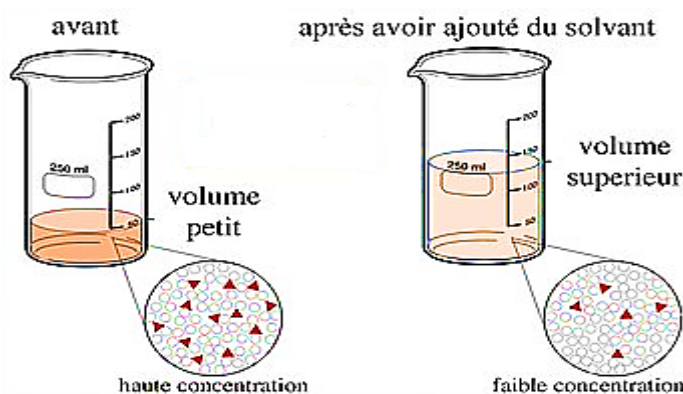


Figure I.2. : Préparation des solutions à partir d'une solution concentrée

Exemple : On prélève un volume $V_0 = 20 \text{ ml}$ d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre II de concentration $C_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, Ce volume est introduit dans une fiole jaugée de 500 ml, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on homogénéise.

- Comment prélève-t-on le volume V_0 de la solution mère.
- Quelle est la concentration de la solution fille ?
- Calculer le facteur de dilution f effectué.

Solution :

- Pour prélever le volume V_0 de solution mère on utilise une pipette jaugée car le prélèvement est plus précis.
- Concentration de la solution fille : On sait que la concentration de la solution fille C_1 et celle de la solution mère C_0 sont reliées par la relation de dilution :

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

Où V_0 et V_1 désignent respectivement le volume de la solution mère prélevé et le volume final de la solution fille.

$$C_1 = \frac{C_0 V_0}{V_1} \quad , \quad C_1 = 2. \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- Calcul du facteur de dilution f : On rappelle que : $f = C_0/C_1$, $f = 25$

I.5. Maîtrise des réactions chimiques

Une **réaction chimique** est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques qui constituent la matière sont modifiées. Les espèces qui sont consommées sont appelées **réactifs**. Les espèces formées au cours de la réaction sont appelées **produits** de réaction.

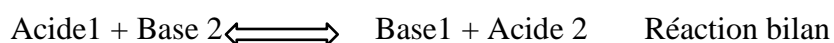


Depuis les travaux de Lavoisier (1777), les scientifiques savent que la réaction chimique se fait sans variation mesurable de la masse : « *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme* » qui traduit la conservation de la masse.

I.5.1. Réaction acido-basique

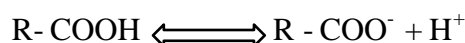
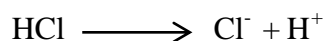
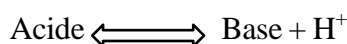
C'est une réaction qui implique un transfert de proton H^+ depuis un acide (qui cède H^+) vers une base (qui capte H^+)

Un **acide** est un donneur de proton et une **base** est un accepteur de proton. Un acide en perdant un proton va se transformer en une base capable d'accepter à son tour un proton pour redonner l'acide de départ. Deux substances pouvant ainsi se transformer l'une dans l'autre par gain ou perte d'un proton constituent un couple **Acide / Base conjugués de Bronsted**.



Le proton échangé n'apparaît pas dans l'équation bilan. Il n'est ni créé, ni détruit. Une réaction acide-base selon Bronsted est donc un simple transfert de proton de l'acide 1 à la base 2.

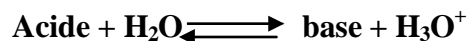
Exemples: de couples acide / base conjugués



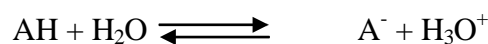
Ces définitions sont complétées par la notion de couple acide/base. A tout acide correspond une base conjuguée et à toute base correspond un acide conjugué. Plus l'acide est fort plus sa base conjuguée est faible.

I.5.2. Constante d'acidité et de basicité d'un couple acide-base dans l'eau

A tout couple acide-base est associé, dans l'eau, un équilibre schématisé par :

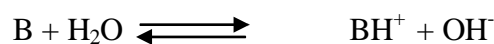


Une constante d'acidité K_a qui satisfait à la relation :



$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

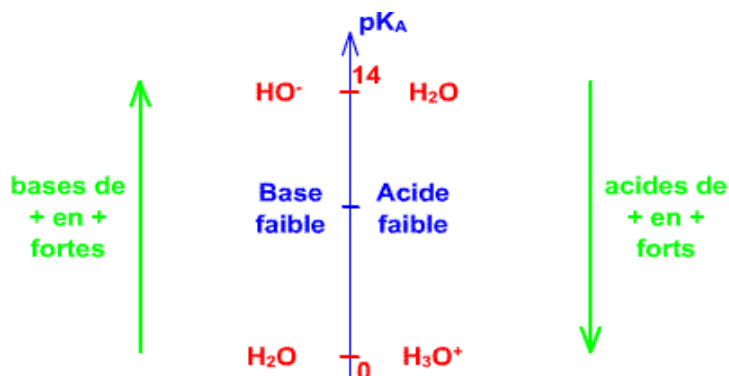
Et une constante de basicité K_b qui satisfait à la relation :



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

I.5.3. Force des acides et des bases

La force d'un acide ou d'une base est sa tendance à céder ou à capter un ou plusieurs protons plus ou moins facilement. La valeur de K_a et K_b est caractéristique du couple acide-base; elle ne dépend que de la température; elle est indépendante de l'existence d'autres espèces chimiques en solution. L'égalité $K_a = 10^{-pK_a}$ montre que pK_a et K_a varient en sens contraires : pK_a faible donc K_a élevé, pK_a élevé donc K_a faible.



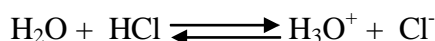
I.5.4. Relation entre les constantes d'acide et de sa base conjuguée

$$K_a \cdot K_b = [H^+] [OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

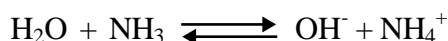
$$pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

I.5.5. Les propriétés acido-basiques de l'eau

Un **ampholyte** est une espèce qui peut jouer aussi bien un rôle basique ou acide suivant la réaction proposée. Comme on le sait, l'eau est un solvant particulier. L'une de ses particularités est sa capacité d'agir soit comme un acide, soit comme une base. L'eau se comporte comme une base quand elle réagit avec les acides comme HCl et CH_3COOH :



Et elle se comporte comme un acide quand elle réagit avec des bases comme NH_3 .



I.6. pH des solutions d'acides et de bases

On définit le pH (potentiel Hydrogène) d'une solution comme le cologarithme décimal de l'activité des ions hydronium.

Le milieu est acide : $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad pH < 7 \quad \text{et} \quad pOH > 7$$

Le pOH d'une solution est le cologarithme décimal de la molarité des ions hydroxyde.

Le milieu est basique: $[OH^-] > 10^{-7}$ et $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

$$pOH = -\log [OH^-] \quad pH > 7 \quad \text{et} \quad pOH < 7$$

Et pour un constant $pK = -\log K$

Le milieu est neutre : $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

I.6.1. Relation entre pH et pOH

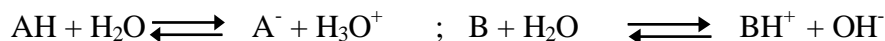
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [\text{OH}^-] = -\log K_e = 14$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

I.6.2. pH des monoacides et des monobases faible

Les réactions de dissociation sont des équilibres;



Loi d'action de masse :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (1)$$

La neutralité électrique de la solution : indique que la dissociation forme autant de charges positives que de charges négatives, en négligeant l'auto ionisation de l'eau :

L'acide et la base étant très peu dissociés, $[\text{A}^-]$ est négligée devant $[\text{HA}]$ et $[\text{BH}^+]$ devant $[\text{B}]$; l'équation (3) se simplifie :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \quad , \quad [\text{HA}] + [\text{A}^-] = C \quad (2)$$

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] \quad , \quad [\text{B}] + [\text{BH}^+] = C \quad (3)$$

$$[\text{HA}] = C \quad , \quad [\text{B}] = C \quad (3')$$

On porte dans l'équation (1) les résultats (2) et (3') :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[C]} \quad K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[C]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C) \quad \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C)$$

I.6.3. pH d'un mélange d'un acide fort et d'un acide faible

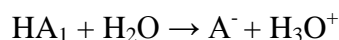
Soient les deux acides suivants :

HA₁ acide fort	HA₂ acide faible
Concentration C ₁	Concentration C ₂
Volume V ₁	Volume V ₂ Constante d'acidité Ka

Après le mélange des deux acides, il faut tenir compte des dilutions :

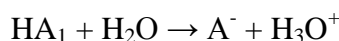
$$C'_1 = \frac{c_1 v_1}{v_1 + v_2} \quad \text{et} \quad C'_2 = \frac{c_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

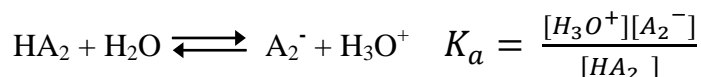
a) Si C'_1 et C'_2 sont voisines : c'est l'acide fort HA₁ qui est prédominant :



$$\text{pH} = -\log C'_1$$

b) Si $C'_1 \ll C'_2$: il faut tenir compte aussi de l'acide faible HA₂ :





E.N : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-]$

C.M : $C'_1 = [\text{A}_1^-]$; acide fort ;

Si HA_2 est très peu dissocié ($C'_2 \approx [\text{HA}_2]$): $[\text{A}_2^-] = \frac{K_a * C'_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C'_1 + \frac{K_a * C'_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C'_1[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a * C'_2 = 0$$

La résolution de cette équation nous donne l'expression de la concentration des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C'_1 \pm \sqrt{C'_1{}^2 + 4K_a C'_2}}{2}$$

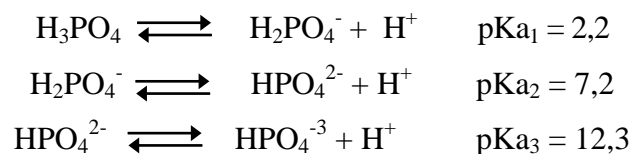
I.6.4. Polyacides et polybases

Les acides qui peuvent libérer simultanément ou successivement plusieurs protons sont des polyacides.

Les bases qui peuvent capter simultanément ou successivement plusieurs protons sont appelées polybases.

Exemples :

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide qui peut libérer 3 protons selon :



On dit également que H_3PO_4 possède trois acidités.

Les ions PO_4^{3-} (phosphate) et HPO_4^{2-} (hydrogénophosphate) sont des polybases qui peuvent capter respectivement 3 et 2 protons. Le rôle acide-base des ions H_2PO_4^- (dihydrogénophosphate) et HPO_4^{2-} est particulier, car ils peuvent céder ou capter un proton. L'ion H_2PO_4^- intervient dans le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ en tant qu'acide, et dans le couple $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ en tant que base. De même, l'ion HPO_4^{2-} intervient en tant qu'acide ou en tant que base dans les couples $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ et $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$. Ces ions sont des espèces amphotères. Une espèce qui intervient en tant qu'acide d'un couple et en tant que base d'un autre couple est une espèce amphotère, ou un ampholyte.

I.6.5. pH d'une solution des polyacides ou de polybases

Considérons un diacide H_2A ; sa mise en solution fait intervenir les deux équilibres successifs suivants, d'équations :



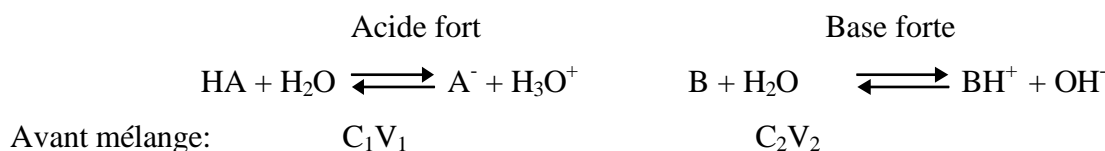
L'expérience montre que lorsque l'acide H_2A est faible et peu dilué et lorsque la différence entre les deux pKa est supérieure à 2, il suffit de ne considérer que le premier équilibre, ce qui revient à calculer le pH d'une solution d'un monoacide. Lorsque les deux constantes Ka_1 et Ka_2 sont voisines, les deux équilibres doivent être pris en compte, mais ce cas dépasse le cadre du programme. Le problème des polybases se traitent de la même façon.

I.7. Neutralisation des acides et des bases

I.7.1. Neutralisation d'un acide et base forts

Lorsqu'on mélange un acide HA avec une base B , les ions H_3O^+ de l'un réagissent avec les OH^- de l'autre pour donner de l'eau. C'est une réaction de neutralisation. Cette neutralisation est totale, lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, il s'agit de l'équivalence.

Le mélange d'un acide fort avec une base forte donne lieu à une dissociation totale :



Après mélange: dans V_1+V_2 on met



- ✚ Si $C_1V_1 < C_2V_2$: les C_1V_1 moles H_3O^+ sont neutralisées par C_2V_2 moles OH^- il reste en excès $C_2V_2 - C_1V_1$ moles OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \frac{(C_2V_2 - C_1V_1)}{V_1 + V_2} \quad \text{pOH} = -\log \frac{(C_2V_2 - C_1V_1)}{V_1 + V_2}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{(C_2V_2 - C_1V_1)}{V_1 + V_2}$$

- ✚ Si $C_1V_1 = C_2V_2$: neutralisation totale, les ions BH^+ et A^- conjugués de la base et de l'acide sont neutres, le pH est celui de l'eau pure $\text{pH}=7$

- ✚ Si $C_1V_1 > C_2V_2$: Les ions H_3O^+ sont en excès, les C_1V_1 moles H_3O^+ neutralisent C_2V_2 moles OH^- , il reste $C_1V_1 - C_2V_2$ moles H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2)}{V_1 + V_2} \quad \text{pH} = -\log \frac{(C_1V_1 - C_2V_2)}{V_1 + V_2}$$

Les graphes de neutralisation d'un acide fort par une base forte et d'une base forte par un acide fort sont identiques, par une symétrie d'axe $\text{pH}=7$: $\text{pH} + \text{pOH} / 2 = 7$

La relation d'équivalence : $C_1V_1 = C_2V_2$ permet par mesure des volumes, de déduire l'une des concentrations connaissant l'autre. Il s'agit d'un dosage acido-basique. L'usage d'un indicateur coloré comme l'hélianthine et la phénolphtaléine, permet de mettre en évidence la fin de la neutralisation.

I.7.2. Neutralisation d'un acide faible et base forte

Acide : dissociation faible \rightleftharpoons base dissociation totale



Avant mélange: C_1V_1 C_2V_2

Les C_1V_1 moles d'acide et C_2V_2 moles de base sont : en partie à l'état HA et partie à l'état ions OH^-

Après mélange: Les ions OH^- neutralisent les H_3O^+ et l'équilibre se déplace dans le sens 1. La neutralisation consiste en l'ajout progressif de la base forte à la solution d'acide faible.

✚ Si $C_2V_2 < C_1V_1$: seule une partie de l'acide C_1V_1 moles H_3O^+ est neutralisée conservation des éléments dans l'acide.

Loi d'action de masse appliquée à l'équilibre de dissociation K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

Conservation des éléments dans l'acide:

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2} \quad (2)$$

Et dans la base:
$$[\text{BH}^+] = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2} \quad (3)$$

La neutralité électrique:
$$[\text{BH}^+] = [\text{A}^-] \quad (4)$$

A partir de (1):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[K_a] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Donc :
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Remplaçons $[\text{HA}]$ et $[\text{A}^-]$ par leurs valeurs tirés de 2, 3, 4 on déduit:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2V_2}{(C_1V_1 - C_2V_2)}$$

✚ Si $C_2V_2 = C_1V_1$: neutralisation complète tout l'acide est dissocié, et la loi d'action de masse n'est plus applicable. On a BH^+ conjugué de base forte donc neutre et A^- conjugué d'acide faible donc base faible. Le milieu est basique.

$$K_b = K_e / K_a = 10^{-14} / K_a \quad \text{et} \quad C = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C)$$

Au point d'équivalence le milieu est basique, son pH est celui d'une base faible.

✚ Si $C_2V_2 > C_1V_1$: On a mélange de deux bases; B forte et base conjugué A^- faible, le milieu est fortement basique.

A la demi-neutralisation $\text{pH} = \text{p}K_a$, cette propriété est utilisée pour déterminer

expérimentalement les pK_a des acides faibles à partir des courbes de neutralisation.

I.7.3. Neutralisation d'un acide fort et base faible

La neutralisation d'une base faible par un acide fort est symétrique à la précédente, il suffit de remplacer base par acide et acide par base.

$$\text{Si } C_1V_1 < C_2V_2 : \text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_2V_2}{(C_2V_2 - C_1V_1)}$$

A la neutralisation $C_1V_1 = C_2V_2$: le pH est celui d'un acide faible BH^+ : $K_a = K_e / K_b$

Au-delà de l'équivalence on a un mélange de deux acides HA et BH^+

$$\text{pOH} = \text{pk}_b \qquad \text{pOH} + \text{pH} = 14$$

A la demi-neutralisation: $\text{pH} = 14 - \text{pk}_b$

Ainsi la mesure du pH permet la détermination de la constante de basicité K_b . A l'équivalence le pH est inférieur à 7, on a présence de l'acide faible BH^+ .

I.8. Titrages colorimétriques

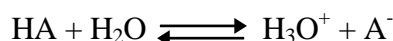
I.8.1. Principe et choix de l'indicateur coloré

Un indicateur coloré est un couple acide-base, ayant une couleur différente des formes acide et basique.

Exemple : L'hélianthine jaune est l'ion sulfonate et l'hélianthine rouge est l'acide para-diméthylaminodiabenzène sulfonique correspondant à cet acide. L'indicateur s'écrit :

HA : forme acide (première couleur) et A^- : forme basique (deuxième couleur)

Quand on introduit un indicateur coloré dans une solution aqueuse, l'équilibre entre les deux formes est :

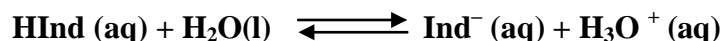


A pH faible, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ élevé, l'équilibre est déplacé dans le sens 2, la première couleur est observée.

A pH fort, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ faible, l'équilibre est déplacé dans le sens 1, la deuxième couleur est observée.

Les deux formes HA et A^- coexistent dans la solution, la couleur observée est celle de la forme prédominante. Il y a un domaine de pH dans lequel les concentrations des deux formes sont voisines, qui explique l'apparition d'une teinte intermédiaire entre celle de l'acide et la base dite teinte sensible. Ce domaine est appelé domaine de virage, sa largeur dépend de la sensibilité de l'œil au changement de couleur. La largeur de cette zone est considérée de deux unités de pH. Le choix de l'indicateur dépend du domaine de pH étudié, leurs pK couvrent toute l'échelle du pH. Cet indicateur doit être utilisé en faible quantité, pour ne pas causer des perturbations sensibles du pH de la solution. Dans la pratique on utilise un papier imprégné d'indicateur universel (mélange de plusieurs indicateurs, la couleur prise par le papier en contact avec la solution indique son pH).

Les indicateurs colorés acido-basiques sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont des couleurs différentes. On notera ce couple dans la suite HInd/Ind^- . Ils sont donc comme tout couple, caractérisés par une constante d'acidité notée K_{Ai} liée à l'équilibre :



Dont la constante d'acidité a pour expression :

$$K_{\text{ai}} = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}^+]}{[\text{IndH}]}$$

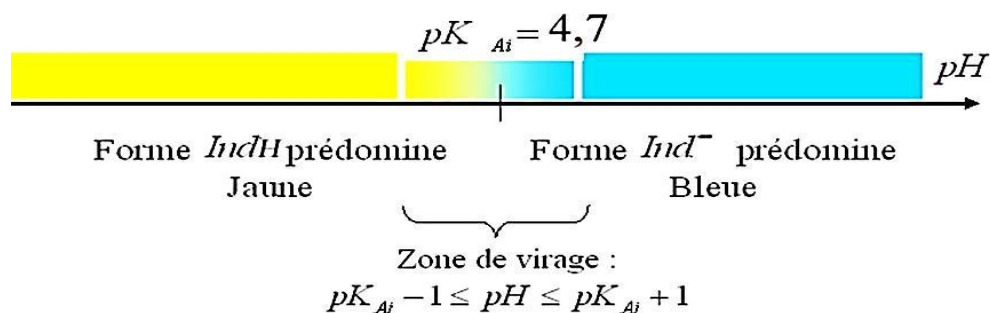


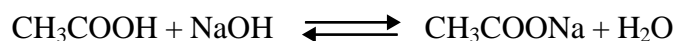
Figure. I.3: Diagramme de prédominance relatif à l'indicateur vert de Bromocrésol. $pK_{\text{ai}} = 4,7$.

Dans une certaine zone de pH [$pK_{\text{ai}} - 1$; $pK_{\text{ai}} + 1$], les deux formes acides HInd et basique Ind^- coexistent, on parle alors de zone de virage.

I.8.2. Choix de l'indicateur dans le cas d'un dosage d'un acide faible par une base forte

Exemple : dosage de l'acide acétique (CH_3COOH) par NaOH

La réaction de neutralisation est la suivante :



La neutralisation forme un sel de base faible CH_3COONa . A l'équivalence, le pH est donc basique. L'indicateur coloré devra avoir sa zone de virage à un pH supérieure à 7.

Choix possible : Phénolphaléine (zone de virage 8,2 –10)

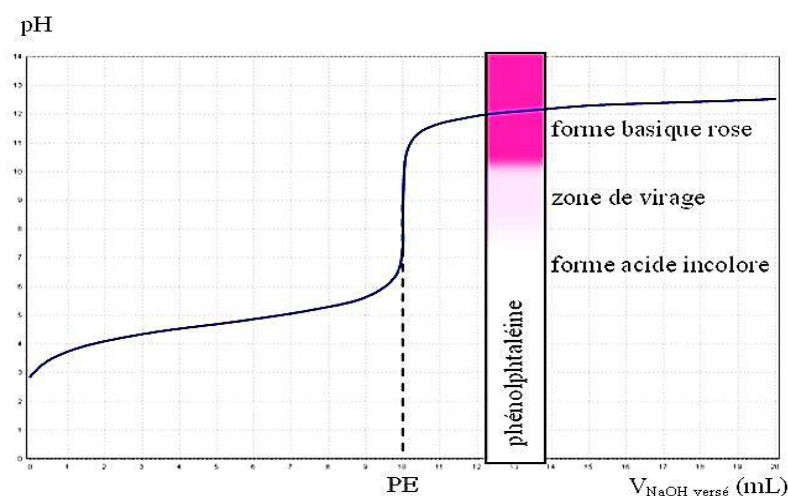


Figure.I.4. : dosage d'un acide faible par une base forte

I.8.3. Choix de l'indicateur dans le cas d'un dosage d'une base faible par un acide fort

Exemple : dosage de l'ammoniaque (NH_3) par HCl La réaction de neutralisation est la suivante :



La neutralisation forme un sel d'acide faible. A l'équivalence, le pH est donc acide. L'indicateur coloré devra avoir sa zone de virage à un pH inférieur à 7.

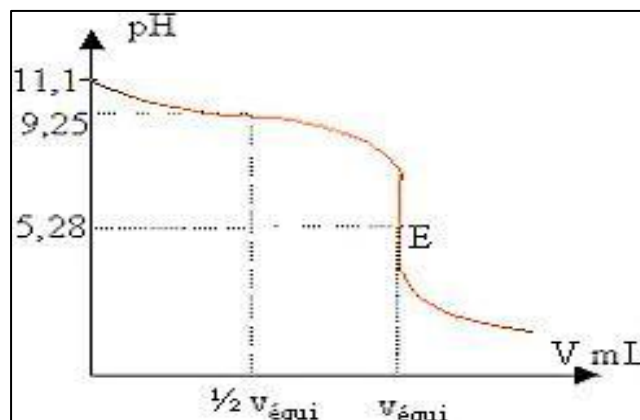


Figure.I.5. : Rouge de méthyle (zone de virage 4,2 – 6,2)

Conclusion

- 1) Dans un dosage colorimétrique : on observe un changement de couleur.
- 2) Dans un dosage pH-métrique : on observe une brusque variation de pH (Saut du pH).

I.9. Solutions tampon

Une solution tampon est une solution qui est constituée d'un mélange « équimoléculaire » d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A⁻.

Une solution tampon est caractérisée par un pH constant. Elle permet de fixer le pH d'un milieu réactionnel.

I.9.1. Préparation des solutions tampons

✚ Par mélange de concentrations voisines d'un acide faible (CH_3COOH) et d'un sel de sa base conjuguée (CH_3COONa).

✚ Par un mélange, de concentrations voisines d'une base faible (NH_3) et d'un sel de son acide conjugué (NH_4Cl).

I.10. Complexes

I.10.1. Généralités et définitions

Un complexe est une espèce chimique (ML_n) dans laquelle on a un cation métallique (M^{n+}) lié à un ou plusieurs anions ou molécules neutres (L).

- Le cation métallique (M^{n+}) est appelé atome central.
- Les anions ou molécules (L) sont appelés ligands ou coordinats.

Exemple de complexes ML_n

✚ n=1 Complexe monodenté : $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$

✚ n=2 Complexe bidenté : FeCl_2^-

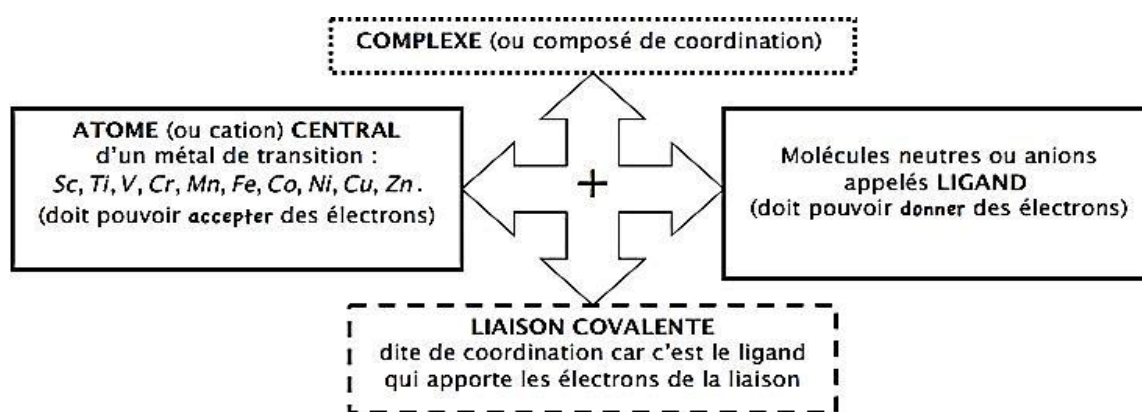
✚ n>3 Complexe polydenté : FeCl_3

a) Atome Central : L'atome ou l'ion central doit pouvoir accepter des doublets d'électrons ; c'est souvent un élément de transition (du bloc d): Cu^{2+} , Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co , Co^{2+} , Ni , Ni_2 , ou un cation des métaux alcalin ou alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ...). Le centre métallique possède des lacunes électroniques, on dit que c'est un acide de Lewis (élément qui accepte au moins un doublet d'électrons).

b) Les ligands : Les ligands sont des molécules neutre comme (CO ; H_2O ; NH_3), des anions simple comme (Cl^- et Br^-) ou des anions polyatomique comme (H_2PO_4^- , NO_2^-).

Les ligands possèdent quant à eux au moins un doublet d'électrons non liant, on dit que ce sont des bases de Lewis.

Dans un complexe les ligands peuvent être identiques ou différents.



c) **Nomenclature des complexes:** Le(s) nom(s) du (des) ligand(s) précède(nt) celui de l'atome métallique central (c'est l'inverse dans l'écriture de la formule)

- Quand le complexe est anionique, le nom du métal central prend la terminaison ate.
- Quand le complexe est neutre ou cationique le métal garde son nom.
- Les ligands anioniques prennent la terminaison O.
- Les coordinats neutres conservent leur nom.
- Les préfixes mono, di, tri, tetra, penta, hexa, nona, déca,.... indique le nombre de chaque ligand.
- Le nom de l'atome central est suivi de son nombre d'oxydation en chiffre romains et entre parenthèses.

Exemple:

- ✚ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ion pentaquahydroxofere (III)
- ✚ $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ ion tétrathiocyanatodiaminechromate (III)
- ✚ $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ pentacarbonylfer (0)
- ✚ $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ion dichlorotétraquachrome (III).

La charge de l'ion complexe est égale à la somme algébrique des charges de l'ion central, des ligands;

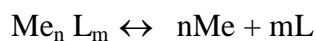
Exemple $[Al(III)(OH)_4(H_2O)_2]^-$: $q = +3 + 4*(-1) + 2*(0) = -1$.

H ⁻	hydruro	OH ⁻	hydroxo	OCN ⁻	cynato
O ²⁻	oxo	S ²⁻	thio	SCN ⁻	thiocyanato
I ⁻	iodo	HS ⁻	mercapto	PO ₄ ³⁻	phosphato
Br ⁻	bromo	CO ₃ ²⁻	carbonato	NO ₃ ⁻	nitrate
Cl ⁻	chloro	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato	NO ₂ ⁻	nitrito
F ⁻	fluoro	O ₂ ²⁻	peroxo	SO ₄ ²⁻	sulfato
CN ⁻	cyano	HO ₂ ⁻	hydrogénoperoxo	CH ₃ O ⁻	méthoxo
S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfato	SO ₃ ²⁻	sulfito	CH ₃ S ⁻	méthylthio

I.10.2. Stabilité des complexes

En solution aqueuse, les particules de la sphère externe d'un composé complexe qui sont fortement liées à l'ion complexe par des forces électrostatiques, se séparent facilement de la sphère interne, tandis que les ligands qui sont fortement liés à l'ion central s'en séparent difficilement.

La dissociation secondaire, c'est-à-dire des ligands de l'ion central, obéit à la loi d'action de masse. Elle est caractérisée par une constante d'instabilité.



$$K_{inst} = \frac{[Me]^m [L]^n}{[Me_m L_n]}$$

L'inverse de cette constante est appelée constante de stabilité. On distingue la constante thermodynamique et la constante conditionnelle. La première caractérise le complexe à dilution infinie (état idéal impossible à atteindre) et la seconde n'est valable que pour une force ionique donnée.

$$\beta = \frac{[Me_m L_n]}{[Me']^m [L']^n}$$

[Me'] : Concentration de l'ion métallique.

[L'] : Concentration du ligand non complexé.

Cette constante peut être déterminée par la méthode de déplacement d'équilibre et la méthode de saturation. La stabilité des complexes dépend de leurs structures et en particulier du :

- Nombre de ligands.
- Type d'atome donneur d'électrons.
- Nombre de cycles formés par l'ion central et les ligands.

- Cycles pentagonaux et hexagonaux offrant un maximum de stabilité.

✚ **Stabilité thermique** : La dissociation de la liaison est probablement facilitée quand l'atome métallique possède des orbitales vides de faible énergie. Dans certains composés l'énergie d'activation dépend qualitativement de la force de la liaison ligand-métal et jusqu'à un certain point elle est liée au degré de rupture de la liaison de l'état de transition. Généralement les produits formés sont cinétiquement non réactifs et la décomposition est irréversible aux conditions normales.

✚ **Stabilité à l'hydrolyse** : L'hydrolyse d'un composé organométallique implique souvent une attaque nucléophile qui est facilitée par la présence d'orbitales vides de faible énergie sur l'atome de métal. C'est ainsi que les dérivés organiques des éléments des groupes IA et IIA, et les complexes de Zn, Cd, Al, Ga et In sont facilement hydrolysés; la polarisation de la liaison ligand-métal par l'eau est sans action sur la majorité des dérivées organiques neutres des métaux de transition.

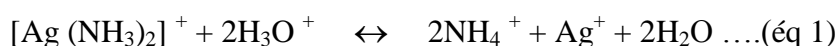
✚ **Stabilité cinétique** : La stabilité cinétique, des composés organométalliques peut être associée à la présence d'une couche électronique complète, souvent de symétrie essentiellement sphérique autour de l'atome de métal. Pour les éléments de transition, les orbitales vides de la couche de valence (3d, 4d et 5d) sont souvent utilisables et peuvent diminuer leur stabilité cinétique; c'est l'exemple de $[(CH_3)_4Ti]$ est instable à température ambiante, par contre le complexe $[(CH_3)_4Si]$ peut être resté stable jusqu'à 500°C.

I.10.3. Influence du pH sur la formation et la stabilité des complexes

Dans les complexes $[M(L)_n]^{q-}$, le ligand L est une base de Lewis (ou une base de Brønsted).

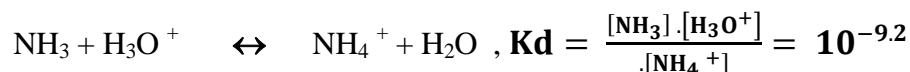
Soit le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ en milieu acide,

L'équilibre (1) peut avoir lieu :



$$K = \frac{[NH_4^+].[Ag^+]}{[(Ag(NH_3)_2)^+].[H_3O^+]^2}$$

L'équilibre (1) peut être décomposé en deux équilibres :



L'expression de K en fonction de K_d et de K_a sera :

$$K = \frac{K_d}{K_a^2} = 10^{+9.2}$$

Avec $K = 10^{+9.2}$; l'équilibre (1) est déplacé dans le sens de la dissociation du complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, soit de sa destruction en milieu acide. Dans ce cas le complexe peut être détruit en milieu acide par réaction entre la base et les protons de l'acide.

Ces dosages se traitent comme les dosages acido-basiques. Plaçons par exemple dans le bécher $v_0 = 10$ ml d'ions $[Ca^{2+}] = 0,1$ mol/l et dans la burette un ligand classique l'EDTA (Y^{4-} : éthylènediaminetétracétique) $c = 0,1$ M.

La réaction de complexation qui se produit au cours du dosage (R.P. avant l'équivalence) est :



On pose encore

$$V_e = \frac{C_0 V_0}{C} = 10 \text{ ml et } x = \frac{V}{V_e} = \frac{C V}{C_0 V_0}$$

$$pY = -\log [Y^{4-}]$$

• $x = 0$: pY est non défini (pas de Y^{4-}) en début de dosage.

• $0 < x < 1$: excès d'ions Ca^{2+} , défaut de Y^{4-} .

$$pY = pK_d + \log \frac{[Ca^{2+}]}{[CaY^{2-}]} \quad , \text{ Avec } pK_d = 10,6.$$

$$[CaY^{2-}] = \frac{C V}{V + V_0} \text{ et } [Ca^{2+}] = \frac{C_0 V_0 - C V}{V + V_0}$$

D'où la formule :

$$pY = pK_d + \log \frac{1-x}{x}$$

(Formule similaire à celle du domaine d'Henderson du dosage d'une base faible par un acide fort)

✚ $x = 0.5$ (demi-point équivalence) $[CaY^{2-}] = [Ca^{2+}]$ et $pY = pK_d = 10.6$

✚ $x = 1$: Point équivalent

On peut écrire : $[Y^{4-}] = [Ca^{2+}]$ et $[CaY^{2-}] \approx \frac{C V_e}{V_e + V_0} = \frac{C}{2}$ (réaction totale)

$$\text{Alors } [Y^{4-}] = K_d \cdot \frac{C}{2}$$

$$\text{Soit : } pY = \frac{1}{2} (pK_a - \log \frac{C}{2})$$

✚ $x > 1$: excès d'ion Y^{4-} : $[Y^{4-}] = \frac{C V - C V_e}{V + V_0}$

$$pY = -\log \frac{C_0 V_0}{V + V_0} - \log (x - 1)$$

I.10.4.1.2. Indicateurs employés dans les titrages par l'EDTA

En général, les indicateurs utilisés sont des colorants organiques, qui forment des chélates colorés avec les ions métalliques dans un domaine de pM ($-\log [M]$) qui est caractéristique du cation et de l'indicateur. Les complexes formés sont fortement colorés et détectables visuellement à des concentrations de 10^{-6} à 10^{-7} M.

Exemple : Noir d'ériochrome T.

On utilise un indicateur de fin de réaction. On choisit le noir ériochrome T ou NET, au cours du dosage des ions chlorure Ca^{2+} par l'ion $(\text{E.D.T.A}). \text{Y}^{4-}$ en présence de l'indicateur « noir d'ériochrome T » symbolisé par la formule HN et $^{2-}$ bleu en absence d'ion calcium et rouge en présence d'ion calcium.

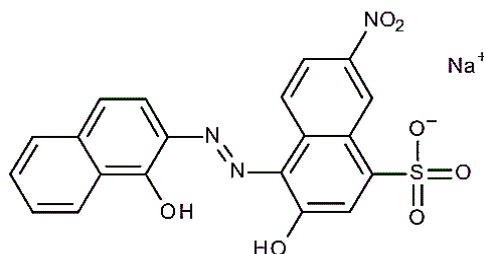


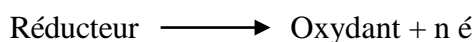
Figure I.7 : Noir d'ériochrome T

I.11. Notions d'oxydoréduction

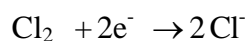
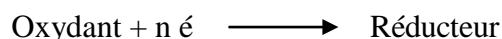
Une **réaction d'oxydoréduction** ou réaction redox est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons. La réaction d'oxydoréduction résulte de l'échange d'électrons entre deux couples, l'un agissant comme oxydant, l'autre comme réducteur.

L'espèce chimique qui **capte** les électrons est appelée « oxydant » ; celle qui les **cède** est appelée « réducteur ».

Une **oxydation** est une transformation dans laquelle il y a **perte** d'électrons, **la charge augmente** :



Une **réduction** est une transformation dans laquelle il y a **gain** d'électron, **la charge diminue** :

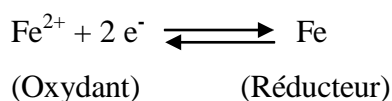


Un oxydant est un réactif qui provoque l'oxydation. Il sera donc capteur d'électrons et subira la réduction. Un oxydant a le nombre d'oxydation qui peut diminuer (Cl_2). Un réducteur est un réactif qui provoque la réduction. Il sera donc donneur d'électrons et subira l'oxydation. Un réducteur a le nombre d'oxydation qui peut augmenter (Cu).

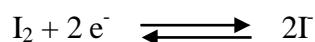
Un **couple oxydant/réducteur** est constitué d'un oxydant et d'un réducteur qui se transforment l'un en l'autre par un transfert d'électrons.

Exemples :

- Couple Fe^{2+}/Fe



- Couple I_2/I^-



I.11.1. Nombre d'oxydation d'un élément

Pour comparer deux éléments liés, il est important de déterminer le signe de transfert qui indiquera l'élément oxydé et l'élément réduit. Ainsi, le nombre d'oxydation est la charge de l'élément à l'état d'ion. L'oxydation et la réduction peut être définit en fonction du nombre d'oxydation (n.o) ; quand le n.o augmente il s'agit d'une oxydation, et quand il diminue il s'agit d'une réduction. Le nombre d'oxydation (n.o) d'un élément ou d'une espèce chimique est déterminé selon des règles établies suivantes :

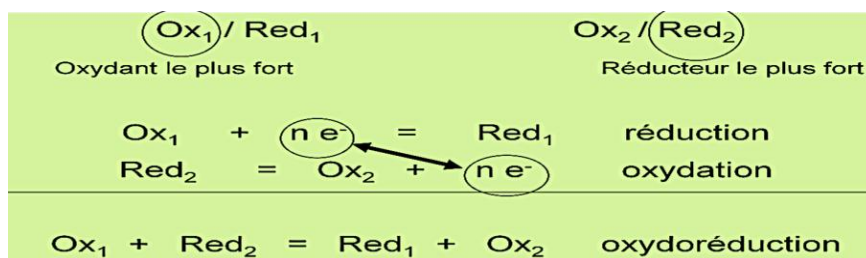
- ✚ Le n.o d'un élément simple dans son état fondamental est nul. Exemple : $n.o_{(Na)} = 0$
- ✚ Le n.o d'un ion est égale à sa charge. Exemple : $n.o_{(Fe^{2+})} = +2$; $n.o_{(Cl^-)} = -1$; $n.o_{(Ce^{4+})} = +4$
- ✚ L'hydrogène combiné aura un nombre d'oxydation +1, excepté dans les hydrures salins il aura un nombre d'oxydation -1.
- ✚ L'oxygène combiné aura un nombre d'oxydation -2, excepté dans les peroxydes son n.o est -1 et dans les composés de fluor son n.o est +2.
- ✚ Les éléments du groupe 17 dans les halures ont un nombre d'oxydation de -1.
- ✚ La somme algébrique des nombres d'oxydation de tous les éléments multiplié par leurs subindices correspondant doit être nulle.

Tableau I.1 : méthode de calcul du nombre d'oxydation.

Groupement	n.o (X) de	Résultat	X
KMnO ₄	Mn	$1 + X - (4 \cdot 2) = 0$	7
SO ₄ ²⁻	S	$X - 8 = -2$	6
H ₂ S	S	$2 + X = 0$	-2

I.11.2. Réaction d'oxydo-réduction

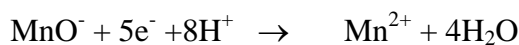
Elle fait intervenir deux couples redox car elle consiste en un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple redox :



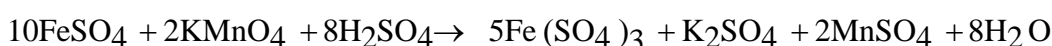
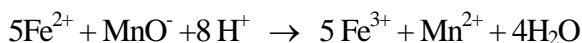
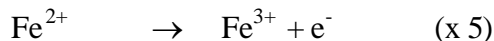
Exemple:



Oxydant:



Réducteur:



I.12. Oxydoréduction et électrochimie

I.12.1. Réaction électrochimique

C'est une réaction hétérogène de transfert de charge, qui se produit à la surface de contact de deux conducteurs. Cette réaction met en jeu des molécules, des atomes neutres, des ions chargés négativement ou positivement et des électrons. Elle correspond à une modification de l'énergie électrique et chimique d'une espèce qui passe d'un conducteur à l'autre.

Conducteur électronique → électrode

Conducteur ionique → électrolyte

Forme Oxydée + n e⁻ → Forme Réduite

I.12.2. Piles électrochimiques

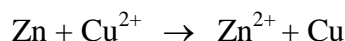
La pile électrochimique est composée de deux conducteurs (électrode), chacun est immergé dans une solution électrolyte, séparés pour éviter la réaction entre les réactifs en utilisant une jonction le plus souvent un pont salin conducteur entre les solutions, qui contient un électrolyte dissous dans une matière gélatineuse. Une *pile de Daniell* est constituée de deux récipients, celui de gauche comporte une lame de zinc plongeante dans une solution de sulfate de zinc, le récipient de droite contient une lame de cuivre plongeant une solution de sulfate de cuivre. On observe la dissolution progressive de la lame de zinc et un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre, les électrons circulent de la lame de zinc à la lame de cuivre dans le fil conducteur qui relie les deux métaux.

A droite : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ Dans la cathode a lieu la réduction

A gauche : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ Dans l'anode a lieu l'oxydation

L'ensemble se comporte comme générateur de courant électrique. Les e⁻ circulent de la lame de zinc (pole négatif du générateur) vers la lame de cuivre (positif du générateur).

L'énergie électrique résulte de la réaction globale d'oxydoréduction:



Dans le pont conducteur circulent les ions SO_4^{2-} vers la solution Zn^{2+} et les ions Zn^{2+} vers la solution de Cu^{2+} . Ces ions en diffusant vont conduire le courant électrique entre les deux solutions.

Une pile électrochimique s'écrit: solide | ions || ions en solutions | solide

(Anode) jonction (cathode)

La pile de Daniell s'écrit: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} | | \text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} | \text{Cu}$

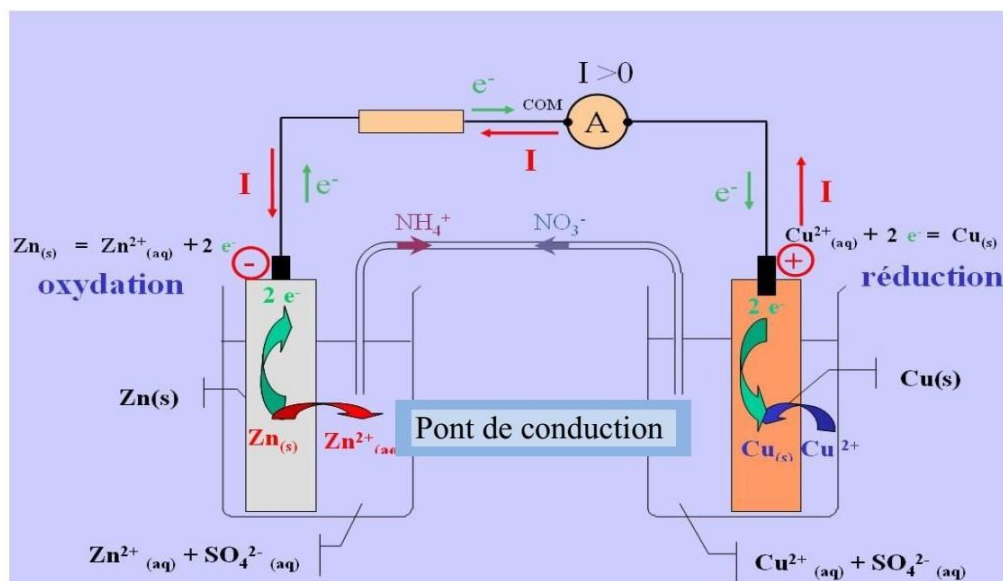
Ainsi les ions qui n'interviennent pas à l'oxydoréduction ne figurent pas dans l'écriture de la pile, comme les ions SO_4^{2-} dans la pile de Daniell. Dans cette cellule électrochimique il se produit un flux d'électron de l'anode vers la cathode. Cette cellule produit un courant électrique, dont la différence de potentiel entre ses électrodes est mesurée par un voltamètre. La différence de potentiel traduit la tendance qu'auront les demi-réactions à se diriger vers l'équilibre.

Il y a deux types de cellules:

- ✚ **cellule galvanique ou voltaïque:** est une cellule qui fournit de l'énergie électrique telle les batteries.
- ✚ **Cellule électrolytique:** est une cellule qui requiert une source externe d'électricité, la direction du courant est de sens contraire que celle de la cellule galvanique

I.12.2.1. Piles électrochimiques - Pile DANIELL

Lorsque les réactions d'oxydo-réduction sont spontanées, il est possible de réaliser le transfert d'électrons du réducteur à l'oxydant par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur. Ceci est donné par l'expérience de principe de la pile DANIELL :



La pile Daniell est constituée de deux compartiments :

Un compartiment gauche : Qui contient une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc(II) ;

Un compartiment droit : Qui contient une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre(II).

Les deux lames sont liées par un fil électrique qui sert à la circulation des électrons. Les deux solutions sont liées par un pont salin (pont conducteur ou jonction) qui sert à la circulation des ions.

On observe :

- la dissolution progressive de la lame de zinc ;
- le dépôt de cuivre sur la lame de cuivre.

Lame de cuivre : Cathode (Réduction) : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ (Réduction)

Lame de zinc : Anode (Oxydation) : $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (Oxydation)

Réaction globale : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Les électrons circulent donc de la lame de zinc vers la lame de cuivre.

Le sens du courant est contraire au sens des électrons : Sens du courant de la lame de cuivre (pôle +) vers la lame de zinc (pôle -).

Les ions sulfates vont du compartiment de droite (excès de SO_4^{2-}) vers le compartiment de gauche

(défaut de SO_4^{2-}).

Représentation de la pile DANIELL : (-) $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) // \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}$ (+)

🔧 Calcul de la f.e.m de la pile

Potentiel de la cathode:

$$E_c = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

Potentiel de l'anode:

$$E_a = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

f.e.m de la pile :

$$fem = E_c - E_a = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 0.03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Lorsque la pile ne débite plus on a à l'équilibre : f.e.m = 0

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 0.03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 0.03 \log \frac{1}{K_c}$$

$$K_c = 10^{E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 / 0.03} \quad K_c : \text{Constante d'équilibre}$$

I.12.3. Potentiels d'oxydoréduction : Equation de Nernst

I.12.3.1. Potentiel standard

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox E° . E° est mesuré dans les conditions normales de température et de pression ($P = 1\text{atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$). On le note : $E^\circ(\text{Ox/red})$.

Par convention: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$.

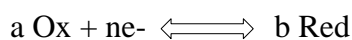
Toutes les valeurs de E° sont alors repérées par rapport à $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$.

Exemples:

Couples redox	Fe^{2+}/Fe	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Zn^{2+}/Zn	Cu^{2+}/Cu
E° (V/ENH)	-0.44	1.51	0.77	-0.76	0.34

I.12.3.2. Equation de Nernst

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E° mais aussi des concentrations en solution.

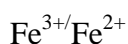


$$E_{\text{ox/red}} = E^\circ_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} \quad \text{Equation de Nernst}$$

n : nombre d'électrons mis en jeu

à 25°C on peut écrire:

Exemples :



$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$



$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} + 0.03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$

Remarque : Un oxydant est d'autant plus fort que son E° est fort, et un réducteur est d'autant plus fort que son E° est faible.

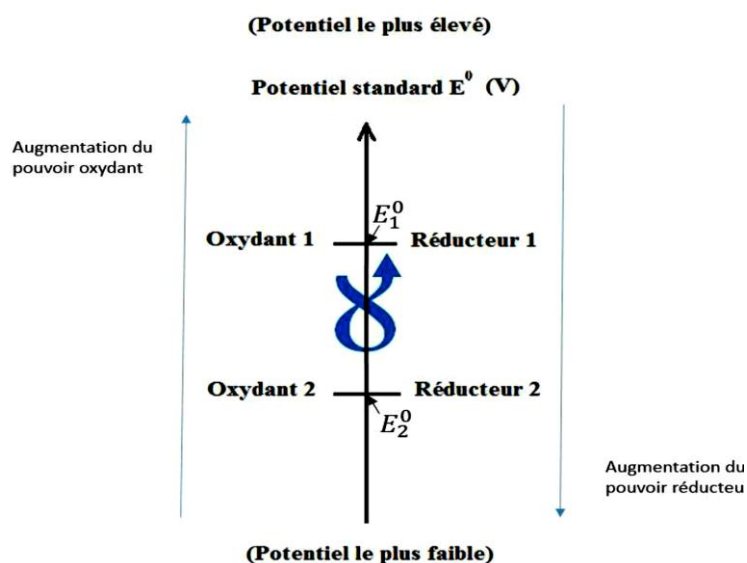


Figure I.6 : Règle du gamma γ .

Réducteur le plus fort

Oxydant	Réducteur	E° (V)
Li^+	Li	-3,04
K^+	K	-2,92
Ba^{2+}	Ba	-2,9
Ni^{2+}	Ni	-0,257
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Pb^{2+}	Pb	-0,13
H_3O^+	$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{g})$	H_2O	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
$\text{Cl}_2(\text{aq})$	Cl^-	1,39
PbO_2	Pb^{2+}	1,45
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
Au^{3+}	Au	1,52
MnO_4^-	MnO_2	1,69
S_2	SO_4^{2-}	2,1
F_2	F^-	2,87

© L. Miseur

Annotations: A red triangle on the left points upwards from 'Très bon oxydant' at the bottom to 'mauvais oxydant' at the top, labeled 'Force des oxydants'. A blue triangle on the right points downwards from 'Très bon réducteur' at the top to 'mauvais réducteur' at the bottom, labeled 'Force des réducteurs'. In the table, 'Li' is circled in blue and 'F₂' is circled in red.

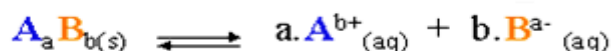
Figure I.7 : Quelques potentiels redox standards à 25 C°.

I.13. Réaction de précipitation

I.13.1. Solubilité et produit de solubilité (K_s)

La solubilité du soluté est la quantité maximal du soluté qui se dissout dans une certaine quantité de solvant à une température donnée.

Le produit de solubilité est le produit des concentrations molaires des ions qui constituent un composé, chacune de ces concentrations étant élevées à l'exposant équivalent à son coefficient stœchiométrique dans l'équation équilibrée.



$$K_{ps} = \frac{[A^{b+}]^a \cdot [B^{a-}]^b}{1}$$

I.13.2. Relation entre la solubilité et le produit de solubilité

Pour un composé :

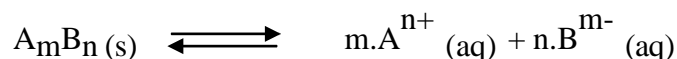


$$K_s = [Al^{3+}]^2 [SO_4^{2-}]^3$$

$$K_s = (2S)^2 (3S)^3, K_s = 108 S^5$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

Cas générale



$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

I.13.3. Condition de précipitation

La formation d'un précipité a lieu lorsque le produit de Concentrations initiales (K_i) des ions dépasse la valeur du produit de solubilité (K_s) à une température donnée.

✚ Si **K_i < K_s** il n'y a pas formation du précipité.

✚ Si **K_i > K_s** il y a formation du précipité.

✚ Si **K_i = K_s** la solution est saturée.

I.12.4. Facteurs influençant la solubilité

a) Influence de la température

Une dissolution étant le plus souvent endothermique ($\Delta > H_{Dissolution}^0 > 0$), K augmente avec la température : l'équilibre est déplacé dans le sens direct. En général, la solubilité augmente avec la température.

$$\frac{d \ln K_S}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{Dissolution}}^0}{R * T^2}$$

b) Influence de la présence d'un ion commun

Si on ajoute des ions A^{p+} ou B^{n-} (donc communs avec ceux déjà en solution), le système Réagit (loi de Le Châtelier) en déplaçant l'équilibre dans le sens inverse. La solubilité du solide ionique diminue donc par introduction d'un ion commun. Inversement si on élimine des ions A^{p+} ou B^{n-} , le déplacement s'effectue dans le sens direct.

Exemple :

Soit une solution de sulfate de sodium $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à laquelle on ajoute du sulfate de strontium solide.

1) Déterminer la solubilité de SrSO_4 dans cette solution. $pK_s (\text{SrSO}_4) = 6,55$

2) La comparer à la solubilité dans l'eau pure.

Corrigée :



SrSO_4 solide en équilibre avec $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4$

$$S = [\text{Sr}^{2+}] \dots\dots, K_s = [\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s (s + 0,1) = 2,818 \cdot 10^{-7}$$

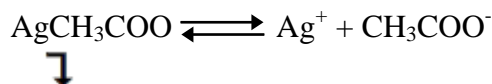
1) La résolution de l'équation du second degré donne : $s = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

2) Dans l'eau pur la solubilité serait : $s^2 = 2,818 \cdot 10^{-7} \Rightarrow s = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

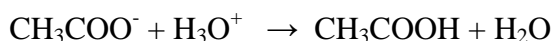
c) Influence du pH

Si A^{p+} ou B^{n-} a des propriétés acido-basiques, un changement de pH modifie sa concentration: l'équilibre est déplacé et la solubilité modifiée. Ainsi, les sels peu solubles, d'acides faibles deviennent solubles dans les acides forts. L'anion est basique et s'élimine de la solution par action sur H_3O^+ . Donc, la solubilité des sels d'acides faibles augmente quand le pH diminue. Il en est de même pour la solubilité des hydroxydes.

Exemple 1 :



Si on ajoute un acide fort donc les ions H_3O^+ avec la base conjuguée CH_3COO^- :



\Rightarrow Consommation des ions CH_3COO^-

\Rightarrow Déplacement de l'équilibre le sens (1) : dissolution de CH_3COOAg .

\Rightarrow Augmentation de la solubilité. La diminution du pH provoque une augmentation de la solubilité de CH_3COOAg .

Exemple 2 :



$$\downarrow$$

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3$$

$$S = [\text{Fe}^{3+}] = K_s \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_e} \right)^3$$

- Si $\text{pH} \downarrow \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow \Rightarrow s \uparrow$

- Si $\text{pH} \uparrow \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \downarrow \Rightarrow s \downarrow$

II.1. Introduction

Les méthodes gravimétriques sont des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement. Deux méthodes sont utilisées: les méthodes par volatilisation ou les méthodes par précipitation. La gravimétrie est l'illustration par excellence du principe de le Châtelier. Soit par volatilisation, soit par précipitation, on déplace l'équilibre vers les produits favorisant ainsi une réaction quantitative.

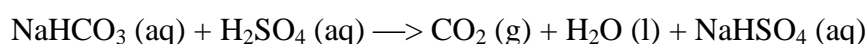
II.2. Méthodes par volatilisation

Dans les méthodes par volatilisation, l'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Soit le produit volatil est recueilli et analysé, soit la perte de masse de l'échantillon est déterminée.

Exemple:

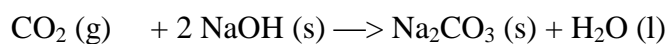
1) Produit volatil analysé: le dosage du bicarbonate de sodium dans les tablettes antacides

On pèse un échantillon de comprimé finement broyé et on le traite avec de l'acide sulfurique dilué, ce qui décompose l'hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone.



Bicarbonate de soude (sodium)

Le CO_2 dégagé est ensuite absorbé en réagissant avec NaOH sur silicate contenant CaSO_4 (agent dessiccant) pour produire de l'eau et du carbonate de sodium



Carbonate de sodium

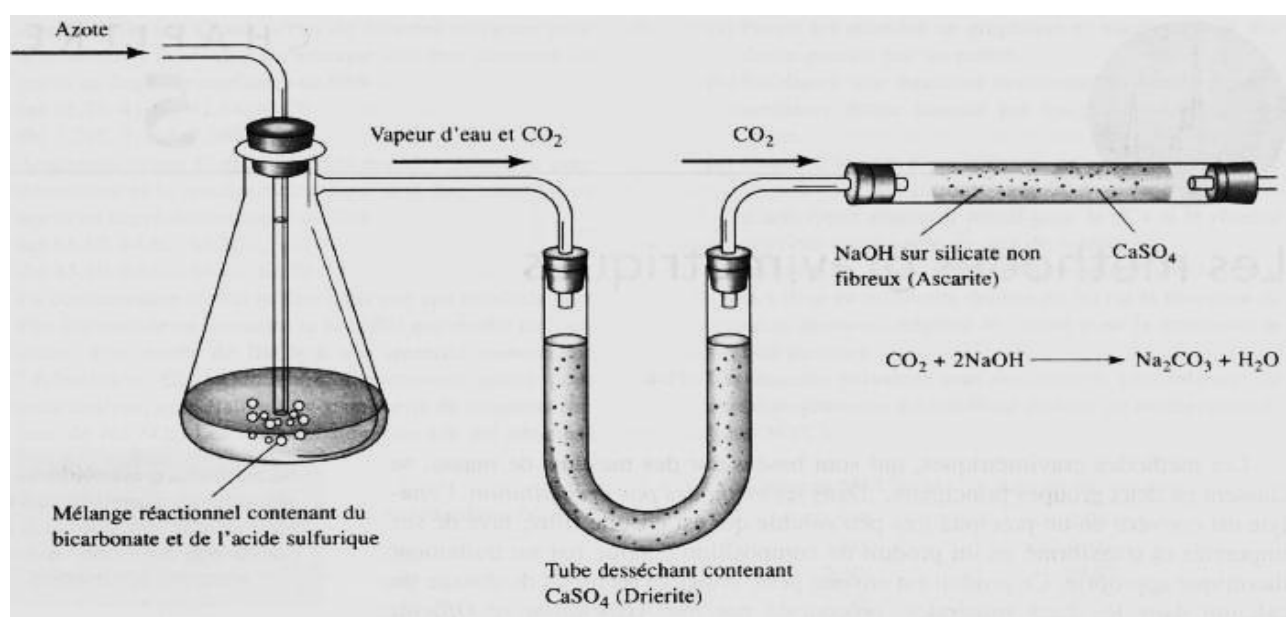


Figure II.1 : Produit volatil analysé

2) La perte de masse est mesurée (thermogravimétrie différentielle). La perte de masse en fonction de la température est déterminée (en %) et enregistrée.

Exemple: oxalate de calcium hydraté: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la décomposition se produit en plusieurs étapes successives.

- A 135°C , l'eau non liée est éliminée pour donner le monohydrate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- A 225°C , le monohydrate est transformé en oxalate de calcium anhydre CaC_2O_4 .
- A 450°C , une transformation subite se produit: il se forme du carbonate de calcium CaCO_3 .
- Lentement ce dernier se transforme en oxyde de calcium CaO .

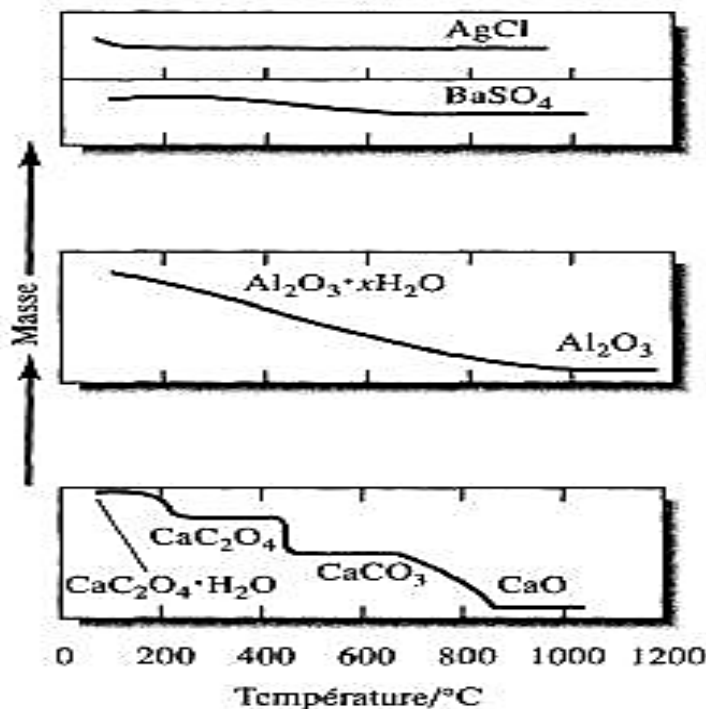


Figure II.2 : Effet de la température sur la masse du précipité

II.3. Méthodes par précipitation

Afin que les méthodes gravimétriques par précipitation soient utiles certaines conditions du précipité doivent être assurées:

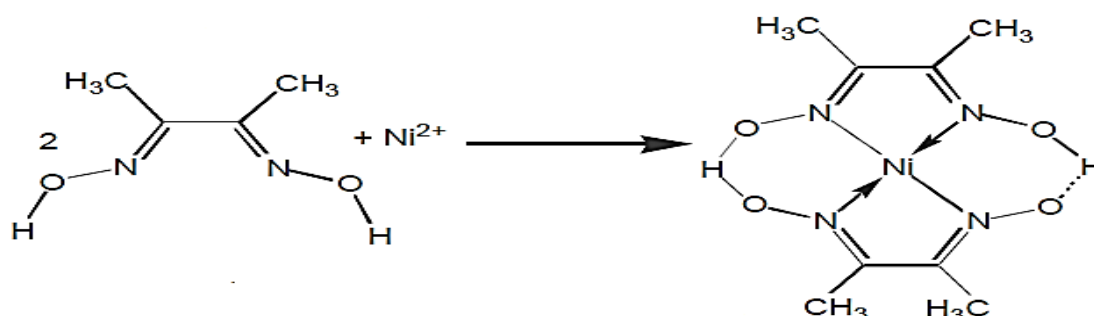
- Le réactif précipitant doit réagir idéalement de manière spécifique (dmg/Ni) ou de manière sélective (AgX ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$).
- Le précipité devrait être un produit
 - Facile à filtrer (grosses particules, cristaux plutôt que colloïdes).
 - Très peu soluble de manière à pouvoir le laver.
 - Composition stoechiométrique connue et reproductible.



Figure II.3 : principe des méthodes gravimétriques par précipitation

On distingue trois classes de réactifs précipitants:

- 1) *Réactifs inorganiques* : NH_3 (Fe_2O_3), HCl (AgCl), AgNO_3 (AgX), BaCl_2 (BaSO_4)
- 2) *Réactifs réducteurs* : H_2 (Re , Ir), SnCl_2 (Hg), e^- (Co , Ni , Cu , Zn , Ag etc.)
- 3) *Réactifs organiques* :



Définition: Le chélate est un composé organométallique cyclique dans lequel le métal est intégré dans un ou plusieurs cycles (à 5 ou 6 atomes de préférence).

II.4. Facteur gravimétrique

Les résultats d'analyse gravimétrique sont généralement calculés à partir de deux mesures expérimentales:

- 1) La masse de l'échantillon.
- 2) La masse du produit résultant du traitement gravimétrique.

Il est fréquent que le produit isolé par gravimétrie ne corresponde pas au produit à analyser. Il y est apparenté chimiquement, p.ex. il possède un ion commun (p.ex. AgCl et KCl).

On introduit le *facteur gravimétrique (FG)* qui permet de mettre en relation la quantité de produit isolé à la quantité de produit à analyser. Il correspond au rapport des masses molaires multiplié par l'inverse des rapports stoechiométriques.

$$FG = \frac{a}{b} \times \frac{M_w \text{ (inconnu)}}{M_w \text{ (isolé)}}$$

a et b sont des petits nombres entiers choisis de manière à ce que le nombre de moles au numérateur et dénominateur soit équivalent.

Exemple1 :

Un mélange de 341mg contenant K_2SO_4 et KCl donnent 284mg de AgCl. Quel est le % de KCl dans le mélange initial?

$$FG = 0.284/0.341 * 75.54/143.32 = 0,434 * 100\% = 43.4\%$$

Exemple2 :

Déterminer la fraction massique de P ($M= 30.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) contenue dans un échantillon de 0.315 g d'un détergent (sous forme de phosphates). Pour ce faire, un traitement fastidieux fournit 0.2161 g de $Mg_2P_2O_7$ ($M= 222.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$FG = 2/1 * 30.97/ 222.57 = 0,28$$

$$\text{Fraction massique} = 0.2161/0.3150 * FG *(100\%) = 17.11\%$$

I.1. Introduction

La chimie organique est la chimie des composés constitués d'atomes de carbone. Il existe aussi d'autres composés organiques contenant des atomes différents appelés hétéroatomes (comme l'oxygène (O) l'azote (N) l'halogène (Cl)). Certains métaux se trouvent également dans les molécules organiques.

I.2. Ecriture des formules chimiques des composés organiques

I.2.1. Formule empirique

Une formule empirique est une formule chimique qui indique les éléments dans une molécule ou dans un composé ionique, et le rapport entier le plus simple entre les nombres correspondant aux atomes de chaque élément. Cette formule est établie sur la base des résultats de l'analyse élémentaire quantitative (composition centésimale) de la substance considérée. Elle ne renseigne pas sur le nombre d'atomes réellement présents dans cette molécule, puisqu'elle ne se fonde pas sur la masse molaire moléculaire du composé.

Exemples : $C_4H_5N_2O$ est la formule empirique du la caféine (formule moléculaire: $C_8H_{10}N_4O_2$)

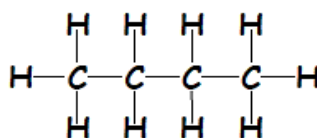
I.2.2. Formule moléculaire

La composition d'une molécule peut être exprimée sous la forme d'une formule moléculaire. La formule moléculaire nous indique le nombre exact d'atomes de chaque élément dans une molécule. Par exemple, la formule moléculaire de l'eau, H_2O , indique que chaque molécule d'eau contient deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène. La formule moléculaire du glucose, $C_6H_{12}O_6$, indique que chaque molécule de glucose contient six atomes de carbone, douze atomes d'hydrogène et six atomes d'oxygène. On utilise parfois une autre notation, afin de mettre en évidence certaines fonctions ; C'est ainsi qu'au lieu de noter la formule de l'éthanol sous la forme attendue, soit C_2H_6O , on l'écrira C_2H_5OH , pour mettre en évidence la présence d'une fonction alcool.

I.2.3. Formules de structure

Plusieurs composés organiques peuvent partager la même formule moléculaire ; le butanol et l'éther diéthylique, deux produits de propriétés physicochimique différentes, possèdent la même formule moléculaire $C_4H_{10}O$; pour les distinguer on utilise les formules de structure, il existe quatre types :

✚ **La formule développée plane :** La formule développée indique la nature des liaisons interatomiques, ce qui permet de connaître le squelette carboné, les différentes fonctions par exemple, la formule développée plane de butane.



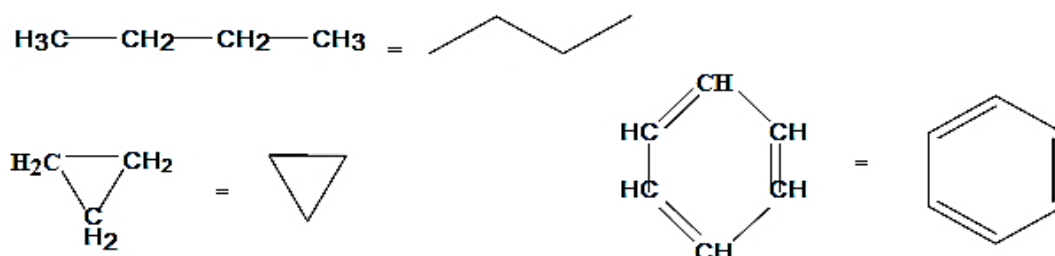
✚ **La formule semi-développée** : Une formule semi-développée est une simplification d'une formule développée plane, dans laquelle on ne représente pas les liaisons carbone-hydrogène. Le principe de représentation des atomes est le même : une lettre, issue du tableau périodique des éléments, et un trait par liaison (ou plusieurs si la liaison est double ou triple). Ce mode d'écriture des formules permet de mettre en évidence les fonctions présentes dans la molécule.

Exemple : la formule semi-développée de l'éther diéthylique est : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

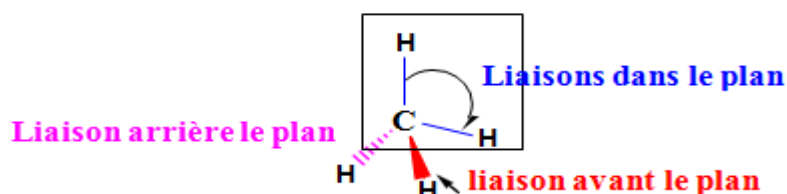
✚ **La formule topologique** : La formule topologique est une représentation moléculaire utilisée en chimie organique. En effet, les composés organiques étant constitués principalement de nombreux atomes de carbone et d'hydrogène, les représentations moléculaires classiques deviennent rapidement illisibles. Dans un souci de simplification, les chimistes ont pris l'habitude de représenter les molécules qu'ils manipulent sans faire figurer les atomes de carbone et d'hydrogène.

Exemple : la formule topologique de **4-méthyl-octane**.

On ne représente en fait les atomes de carbone et d'hydrogène que quand on dessine une formule développée, ou quand ceux-ci sont importants.



✚ **La formule stéréochimique** : Cette formule admette a représenté la structure tridimensionnel d'un composé organique.

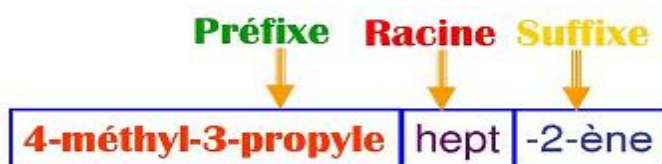


I.3. Nomenclature en chimie organique

Afin de nommer les molécules, des règles très précises ont été élaborées par un organisme international appelé IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). La nomenclature permet de trouver le nom d'une molécule connaissant la structure et la structure d'une molécule connaissant le nom.

Le nom systématique d'une molécule est formé de trois parties :

préfixe-chaîne principale (racine)-suffixe



I.3.1. Hydrocarbures (H.C) saturés acycliques

Les hydrocarbures sont des composés constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les alcanes de formule générale C_nH_{2n+2} , pour nommer un hydrocarbure aliphatique on procède de la manière suivante : le nom de l'hydrocarbure est désigné par le préfixe correspondant au nombre de carbones de la chaîne suivi de la terminaison **ane**.

Tableau I.1 : préfixe correspondant au nombre de carbones

Nombre de C	Préfixe	Nombre de C	Préfixe
1	Méth	8	Oct
2	éth	9	Non
3	Prop	10	Déc
4	But	11	Undéc
5	Pent	12	Dodéc
6	Hex	13	Tridéc
7	Hept		

Exemple : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ de formule brute C_4H_{10}

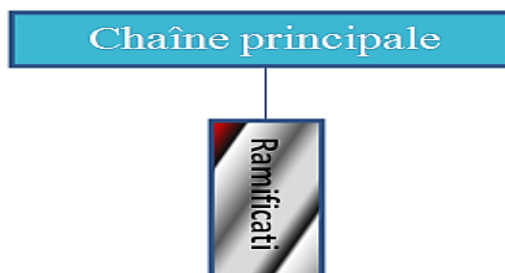
4 carbones : préfixe but : butane.

I.3.1.1. Hydrocarbures saturés ramifiés (alkyles)

La ramification est un substituant (ou un radical) qui est accroché à la chaîne principale. Comme le montre le schéma suivant :

Un radical prend une terminaison en **yle**

Exemple : CH_3-CH_2- → éthyle.



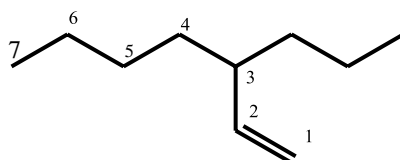
N.B : dans le cas des composés insaturés, la chaîne principale n'est pas forcément la plus longue mais celle qui contient le plus d'insaturations.

Cas d'un substituant à double liaison

Terminaison : ényle (ényl dans le nom)

Exemple :

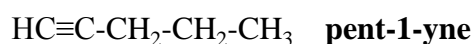
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ vinyle (et non éthényle) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ allyle (et non prop-2-ényle)



3-propylhept-1-ène

I.3.3. Hydrocarbures à triples liaisons : $-\text{C}\equiv\text{C}-$ les alcynes ($\text{C}_2\text{H}_{2n-2}$)

Lorsque l'hydrocarbure est composé de trois liaisons $-\text{C}\equiv\text{C}-$ le suffixe $-\text{ane}$ est remplacé par le suffixe $-\text{yne}$.



S'il y a plusieurs triples liaisons : Avec deux : diyne ; avec trois : triyne

Cas d'un substituant à triple liaison

Terminaison : ynyle $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ **but-2-ynyle**

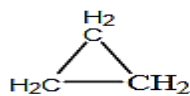
I.3.3.1. Hydrocarbures avec doubles et triples liaisons

La terminaison utilisée pour une double liaison est **ène** et celle pour une triple liaison est **yne**. La double liaison doit avoir l'indice le plus bas.

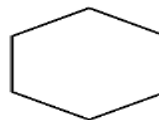


I.3.4. Hydrocarbures monocycliques saturés

Le nom d'un hydrocarbure monocyclique saturé se forme en accolant le préfixe **cyclo-** au nom de l'hydrocarbure acyclique saturé.



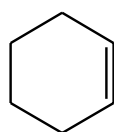
Cyclopropane



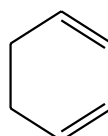
cyclohexane

I.3.5. Hydrocarbures monocycliques insaturés

Comme un monocycle saturé avec une terminaison **ène**, **diène**, **ye**, **diyne**...etc



Cyclohexène

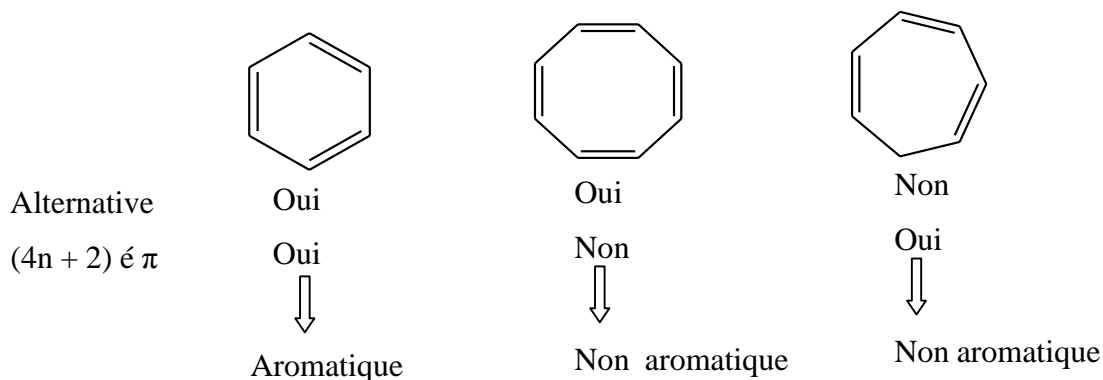


cyclohex-1,3-diène

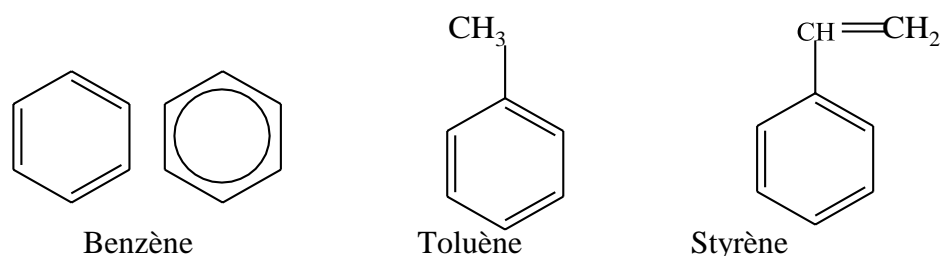
I.3.6. Hydrocarbures monocycliques aromatiques

Un composé mono- ou polycyclique et aromatique lorsque :

- 1- Il possède des doubles liaisons alternées.
- 2- Il comprend $(4n + 2)$ électron π ; n étant un nombre entier.

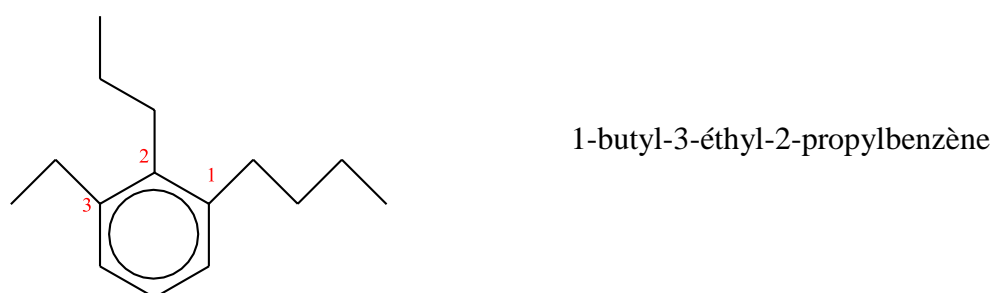


La plupart des hydrocarbures monocyclique aromatiques ont un nom non systématique



I.3.6.1. Substitution du cycle

- La substitution est indiquée par des nombres.
- Les substituants ont les indices les plus bas possibles. Si un choix subsiste, on prend l'ordre alphabétique



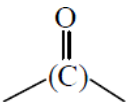
I.3.6.2. Radicaux aromatique



II.1. Fonctions chimiques

Ce sont des atomes ou groupes d'atomes qui caractérisent une famille des composés organiques et qui déterminent l'ensemble de ses propriétés ainsi ses réactivités.

Tableau II. 1 : Suffixes et préfixes utilisés pour désigner quelques groupes fonctionnels importants. Les groupes présentés dans ce tableau sont rangés dans l'ordre décroissant de priorité.

Classe	Formule*	Préfixe : groupe Secondaire	Suffixe : groupe Principal
Acides Carboxyliques	-COOH -(C)OOH	Carboxy-	acide...carboxylique acide ... oïque
Acides sulfoniques	-SO ₃ H	Sulfo-	acide ... sulfonique
Anhydrides acides...	R-COOOC-R	-	anhydride d'acide
Esters	-COOR -(C)OOR	R-oxycarbonyl-	... carboxylate de R ... oate de R
Halogénures d'acyles	-CO-halogène -(C)O-halogène	Halogénoformyl-	halogénure de ...carbonyle halogénure de ...oyle
Amides	-CO-NH ₂ -(C)O-NH ₂	Carbamoyl-	-carboxamide -amide
Aldéhydes	-CHO -(C)HO	Formyl-Oxo-	-carbaldéhyde -al
Amidines	-C(=NH)-NH ₂ -(C)(=NH)-NH ₂	Amidino-	-carboxamidine -amidine
Nitriles	-C≡N -(C)≡N	Cyano-	-carbonitrile -nitrile
Cétones		Oxo-	-one
Alcools	-OH	Hydroxy-	-ol
Phénols	(phényl)-OH	Hydroxy-	-
Thiols	-SH	Mercapto-	-thiol
Hydroxyperoxydes	-O-OH	Hydroperoxy-	-
Amines	-NH ₂	Amino-	-amine
Imines	=NH	Imino-	-imine
Ethers	-OR	R-oxy-	-
Sulfures	-SR	R-thio-	-
Peroxydes	-O-OR	R-dioxy-	-

* Les atomes de carbone (et phényl) indiqués entre parenthèses sont inclus dans le nom de la structure fondamentale et non dans le suffixe ou préfixe.

✚ **Détermination du nom d'une molécule fonctionnalisée :**

1. Déterminer la fonction principale : suffixe
2. Déterminer la structure de base : chaîne ou cycle
3. Numéroté
4. Nommer les substituants
5. Assembler les noms des substituants selon l'ordre alphabétique

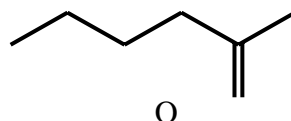
- Les différents groupes fonctionnels sont classés dans le tableau 3 selon l'ordre de priorité, on choisit comme groupe principal celui qui se trouve le plus haut dans le tableau 3. Il est désigné par le suffixe correspondant, tous les autres groupes sont désignés par préfixes.

Exemple : Fonction principale : cétone, terminaison one.

Chaîne principale : celle portant la fonction principale, 6 Carbone : hex.

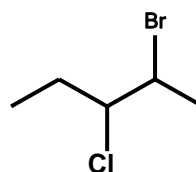
Numérotation : 2

Nom : hexan-2-one



NB : les halogènes ne sont jamais prioritaires, ils sont toujours désignés par des préfixes.

- F fluoro -Br bromo
- Cl chloro -I iodo



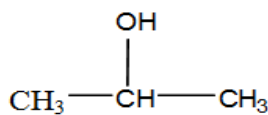
2-bromo-3-chloropentane

II.1.1. Alcools R-OH (alcanols)

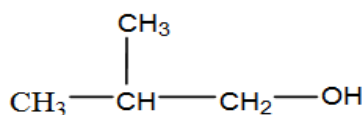
Les alcools ont priorité sur les alcènes, les alcynes, les dérivés halogénés et les composés aromatiques, l'indice de position le plus faible doit donc être attribué au carbone fonctionnel portant le groupement -OH , Les alcools sont désignés par le suffixe « ol ».

Exemple:

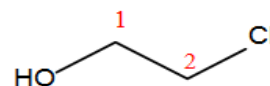
- Groupe principal : suffixe = ol



propan-2-ol



2-méthylpropan-1-ol



2-chloroéthan-1-ol

- Si le groupe est secondaire : préfixe = hydroxy-

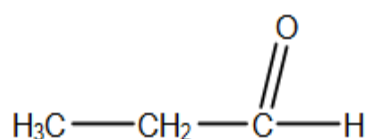


Acide 6-hydroxyhexanoïque

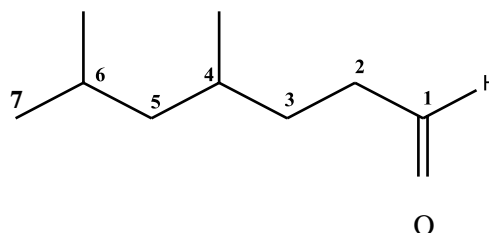
II.1.2. Aldéhydes RCHO

Les aldéhydes sont des composés organiques insaturés de formule générale **RCHO** ; les aldéhydes sont nommés à partir de l'alcane dont ils sont issus (en comptant l'ensemble des carbones y compris celui du groupe carbonyle) et en ajoutant le suffixe « **al** ». La fonction aldéhyde a priorité sur les alcools, la numérotation de la chaîne principale s'effectue à partir du carbone de la fonction aldéhyde. Pour les aldéhydes cycliques, ou pour des molécules portant plus de deux fonctions aldéhyde, le suffixe **-carbaldéhyde** est utilisé.

- **Groupe principal : suffixe = -al**

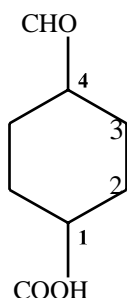


Propanal



4,6-diméthylheptanal

- **Pour le groupe secondaire : préfixe = formyl**



Groupe principal : acide carboxylique

Groupe secondaire : aldéhyde = formyl-

Groupe de base : cyclohexane

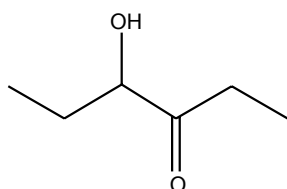
Acide 4-formylcyclohexanecarboxylique

II.1.3. Cétones RCOR'

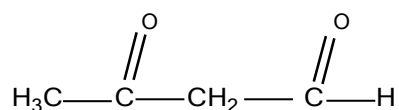
Les cétones sont des composés organiques insaturés de formule générale **RCOR'**, Les cétones sont désignées par le suffixe « **one** ». La fonction cétone est prioritaire que les alcools et moins prioritaire que les aldéhydes.

Exemple : - Groupe principal : suffixe = -one,

Groupe secondaire : préfixe = **oxo**



4-hydroxyhexan-3-one



3-oxobutanal

II.1.4. Acides carboxyliques RCOOH

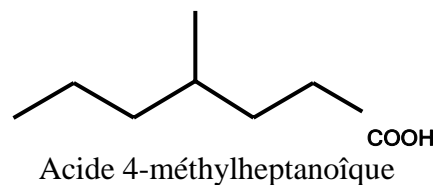
Les acides carboxyliques sont des composés organiques insaturés de formule générale **RCOOH** ; désigner par le préfixe « **acide** » et le suffixe « **oïque** ».

Pour les acides cycliques, ou pour des molécules portant plus de deux fonctions acides, le

suffixe **-carboxylique** est utilisé.

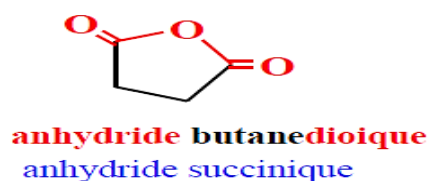
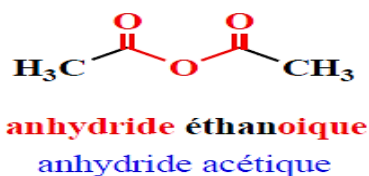
Exemple : Groupe principal : suffixe = acide....oïque

acide....carboxylique



II.1.5. Anhydrides d'acides RCOOOCR'

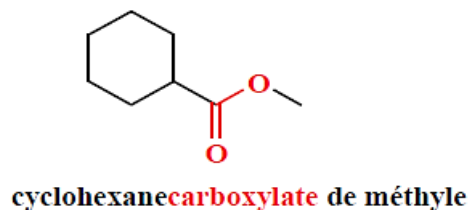
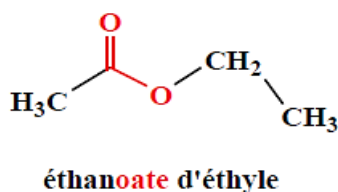
Les anhydrides résultent d'une réaction de déshydratation de deux molécules d'acides carboxyliques. Ils sont nommés comme les acides en se faisant précéder par le terme anhydride.



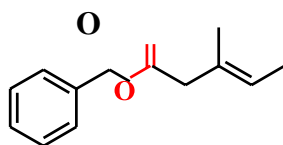
II.1.6. Esters RCOOR'

Ils seront nommés en remplaçant le suffixe oïque des acides dont ils dérivent par le suffixe "oate " suivi du nom du groupe R présent dans l'alcool lors de la formation de l'ester

Exemple :



Si la chaîne principale comporte des groupes ou des insaturations, elle est numérotée en partant du carbone fonctionnel.



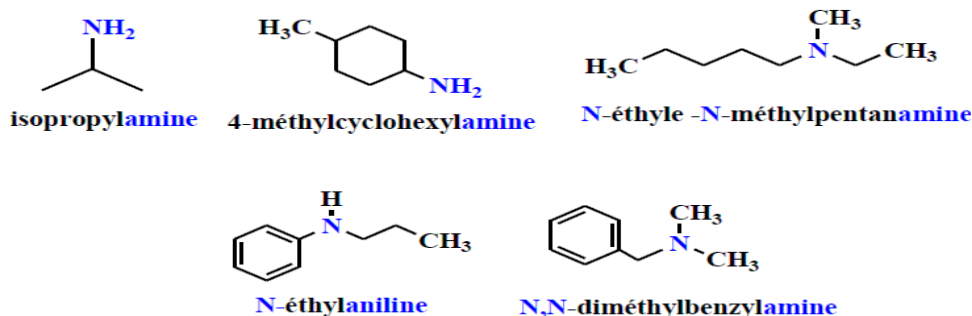
3-méthylpent-3-énoate de benzyle

II.1.7. Amines R-NH₂

On appelle amines les composés de formule générale N(R₁)(R₂)(R₃), dans lesquels les groupes R, sont soit un atome d'hydrogène, soit un groupe lié à l'atome d'azote par un atome de carbone. Les amines sont nommées en ajoutant le suffixe « amine » au nom de l'alkyle correspondant.

Pour les amines (II) et (III) le groupement ayant la chaîne la plus longue est choisi comme chaîne principale et les autres groupes sont considérés comme des substituants de l'azote, sont précédé de la lettre « N »

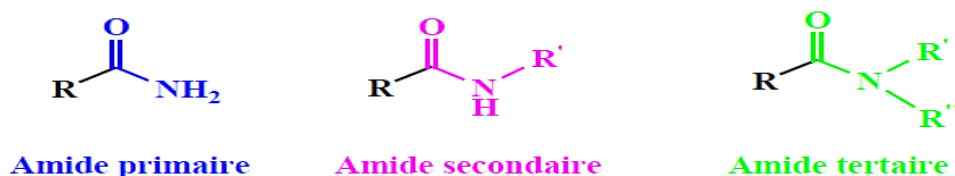
Exemple :



II.1.8. Amides RCONH₂

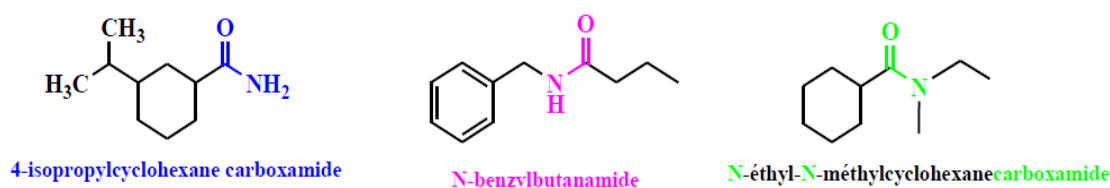
On appelle amides les composés contenant un deux ou trois groupe alcoyles R- CO- reliés à un atome d'azote.

Exemple :



1. Les amides primaires sont nommés en ajoutant « **amide** » au nom de l'alcane.
2. Les amides secondaires et tertiaires sont nommés en identifiant d'abord les substituants de l'atome d'azote, puis en indiquant le nom de l'amide.
3. Si la fonction amide est portée par un cycle on remplace le suffixe « amide » par le suffixe « **carboxamide** ».

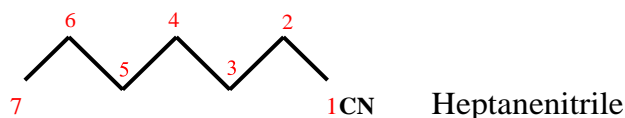
Exemple :



II.1.9. Nitriles R-C≡N

Les nitriles portent le groupe -C≡N. Leur dénomination est effectuée en ajoutant le terme « nitrile » au nom de l'alcane dont ils dérivent (carbone de la fonction compris). Le terme « cyano » est utilisé parfois dans des composés polyfonctionnels. L'atome de carbone qui porte l'atome d'azote a le numéro 1.

Exemple :

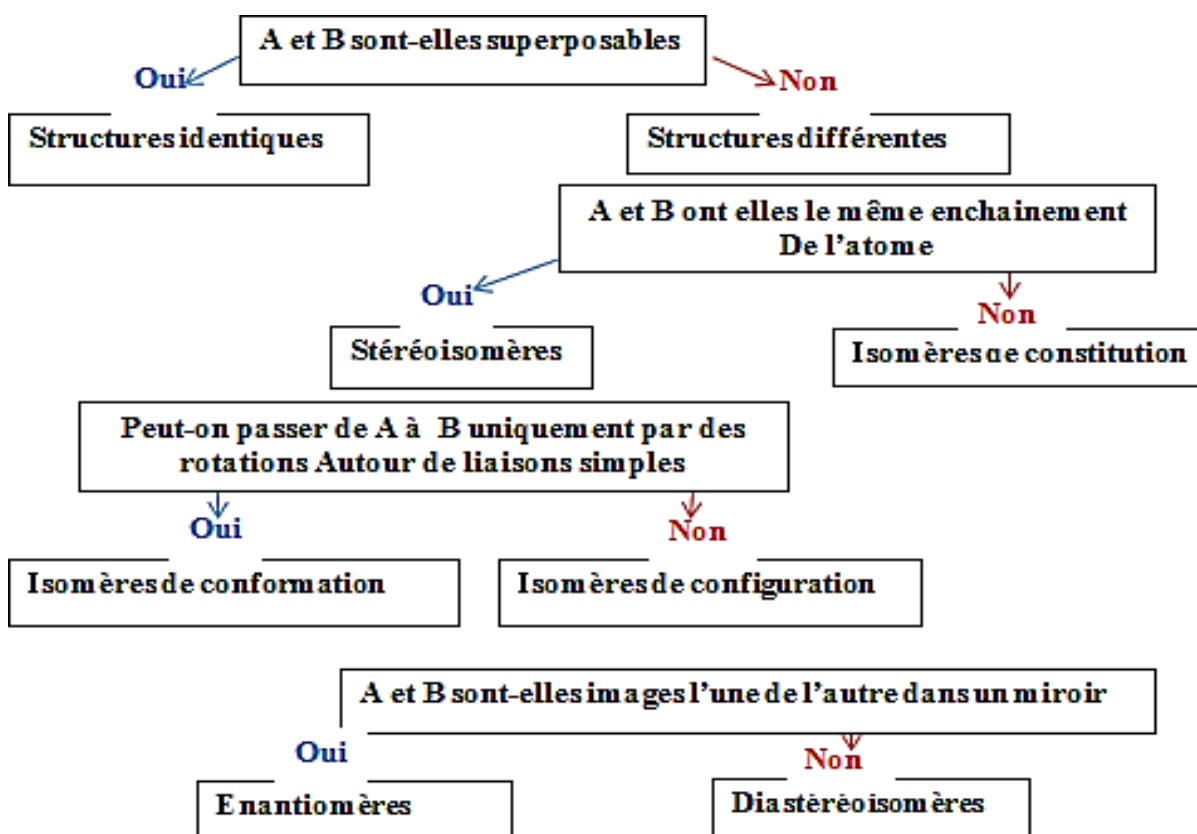


III.1. Classification des isomères et stéréoisomères

Souvent une formule brute donnée correspond à plusieurs molécules possibles appelées **isomères**. On distingue deux types d'isomérisation.

✚ **L'isomérisation de constitution (ou isomérisation plane)** : Deux isomères de constitution ont même formule brute mais des formules planes différentes.

✚ **La stéréoisomérisation** : Deux stéréoisomères ont la même formule développée plane, mais diffèrent par l'arrangement **tridimensionnel** des atomes.

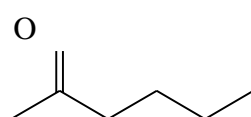


III.2. Isomérisation plane

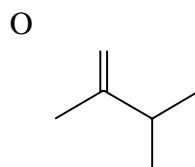
Deux isomères de constitution ou encore de structure ont même formule brute mais des formules planes différentes. Il y a 3 types d'isomérisation de constitution.

III.2.1. Isomères de chaîne (squelette)

Les isomères de chaîne sont des composés qui partagent la même formule brute mais l'enchaînement des atomes de carbone est différent, par exemple :



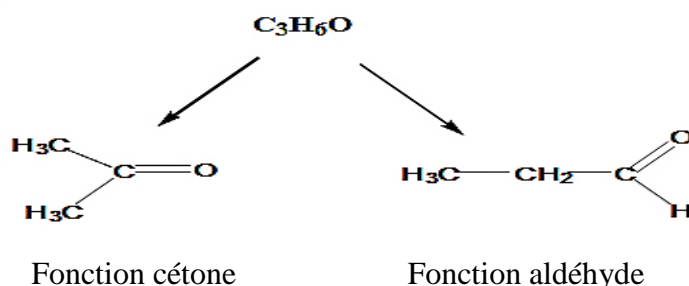
pentan-2-one



3-méthyl butan-2-one

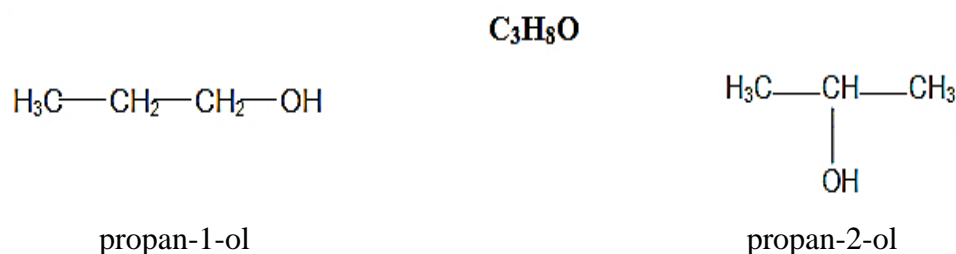
III.2.2. Isomères de fonction

Les isomères de fonction sont des composés qui partagent la même formule brute mais les groupements fonctionnels sont différents, par exemple :



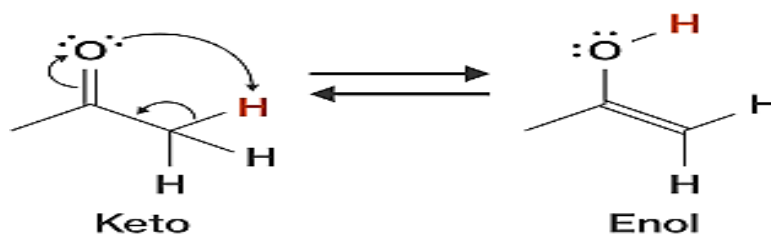
III.2.3. Isomères de position

Le déplacement d'une ou plusieurs fonctions sur une même chaîne carbonée conduit à des isomères de position. Les propriétés chimiques de ces isomères sont assez proches.



III.2.4. Tautomérie

Cette isomérisation est liée à un équilibre chimique entre deux structures. C'est-à-dire qu'en fonction des conditions physiques et chimiques comme la température, la pression, le milieu acide, neutre ou basique, une structure se transforme en une autre et vice-versa. Les formes tautomères sont en équilibre entre elles. Elles résultent souvent d'une prototropie (déplacement intramoléculaire d'un proton d'un atome à un autre). L'équilibre cétone-énolique est représenté dans le schéma suivant.

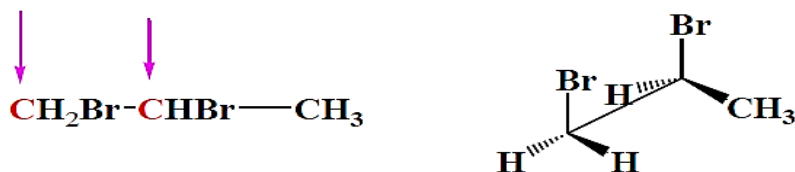


III.3. Modes de représentation des structures spatiales (Stéréochimie)

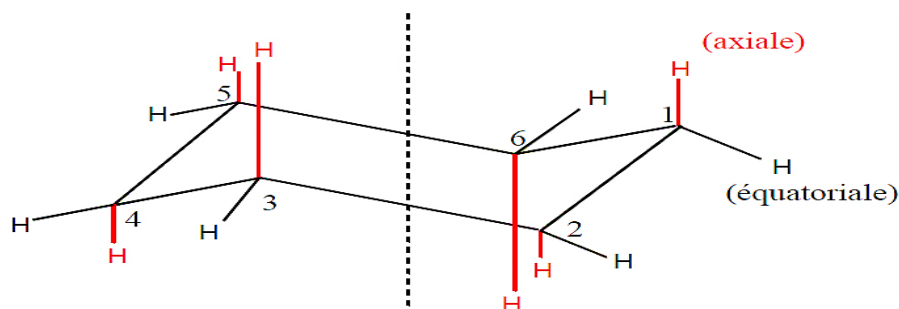
Ce sont des isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes.

III.3.1. Représentation en perspective cavalière

Dans la représentation en perspective (ou perspective cavalière) tous les liaisons sont représentées par un trait simple.

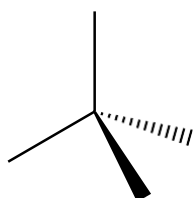
Exemple : 1,2-dibromoéthane

La représentation en perspective est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques

Exemple :**III.3.2. Projection de Cram**

La **représentation de Cram** permet de représenter une molécule avec ces différentes liaisons dans l'espace, par convention :

- ✚ Une liaison dans le plan de la feuille est représentée par un trait simple.
- ✚ Une liaison qui est dirigée vers le lecteur est représentée par un triangle plein.
- ✚ Une liaison qui s'éloigne du lecteur est représentée par un triangle hachuré.

Exemple :

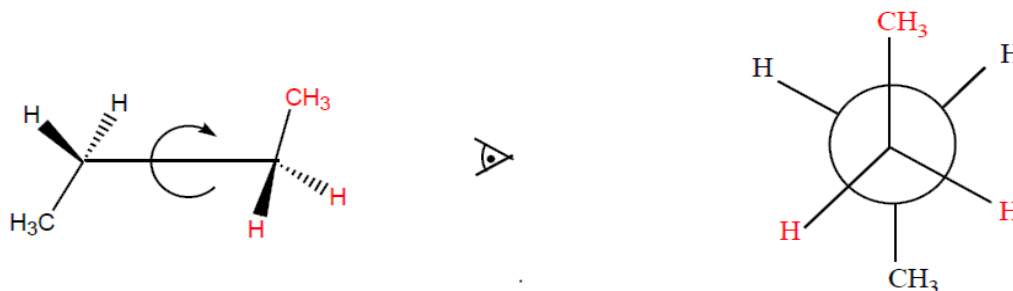
- Liaison dans le plan du papier
- ▴ Liaison en avant plan du papier
- ▨ Liaison en arrière-plan du papier

III.3.3. Projection de Newman

Dans la représentation de Newman, la molécule est regardée dans l'axe d'une liaison simple C-C entre deux atomes de carbone voisins. Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de liaison étudiée.

- ✚ Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de 120°.
- ✚ Le second carbone (le plus éloigné de l'observateur) éclipsé par le premier, est représenté par un cercle. Les liaisons de cet atome sont représentées par des segments s'arrêtant à la périphérie du cercle.

Exemple :

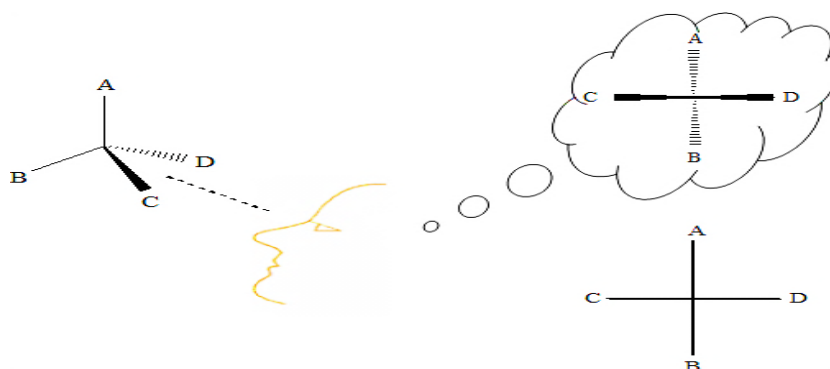


Cette projection de Newman d'un composé organique permet d'étudier ses différentes conformations par plusieurs rotations autour d'une liaison simple C-C.

III.3.4. Représentation de Fisher

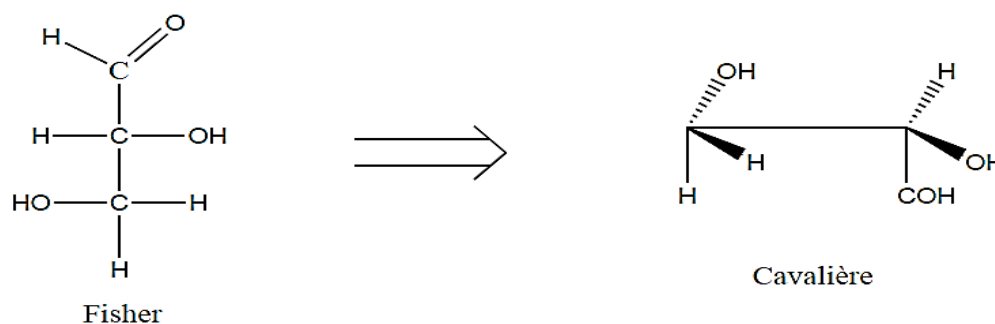
Cette projection est utilisée essentiellement pour représenter les glucides et les acides aminés ; par convention :

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



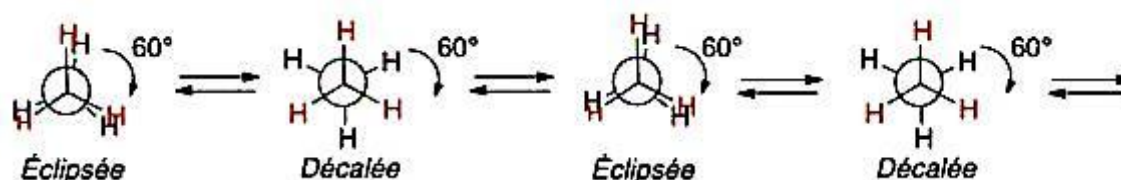
Cette représentation est utilisée essentiellement en biochimie pour représenter les sucres et les acides aminés.

Exemple : représentation d'un triose en Fisher et en représentation cavalière.

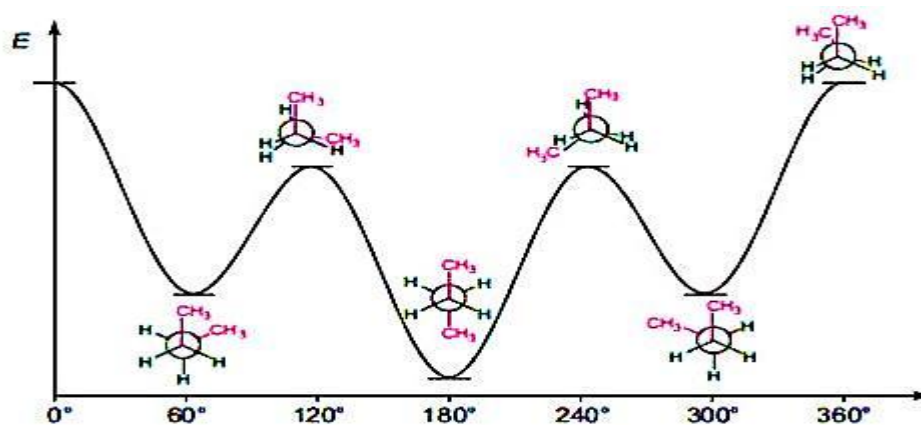


III.4. Isomérisie de Conformation

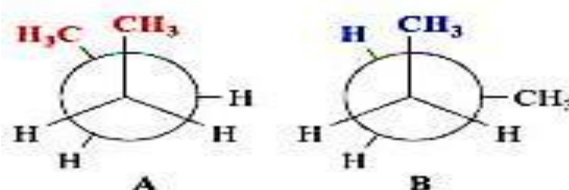
Le changement de l'angle de torsion θ (dans la projection de *Newman*), par une libre rotation autour d'une liaison simple (ici C-C) entraîne une infinité de **conformations**. Une conformation représente donc une des positions relatives de la molécule lors de sa rotation autour de l'axe C-C. Par exemple l'éthane :



Les conformations éclipsées sont moins stables que les décalées. Les répulsions électroniques entre les groupements des deux carbones de l'axe de liaison C-C portent le nom d'encombrement stérique ; lorsque ces répulsions se produisent entre deux groupements dont l'angle $\theta=60^\circ$; on appellera cette forme « forme décalé gauche » et « forme décalé anti » si $\theta=180^\circ$, comme dans le cas du butane, ce dernier présente un diagramme énergétique différent à celui de l'éthane :

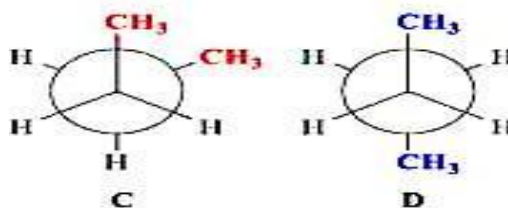


Selon ce diagramme, on remarque que la molécule de butane possède deux conformations éclipsées différentes :



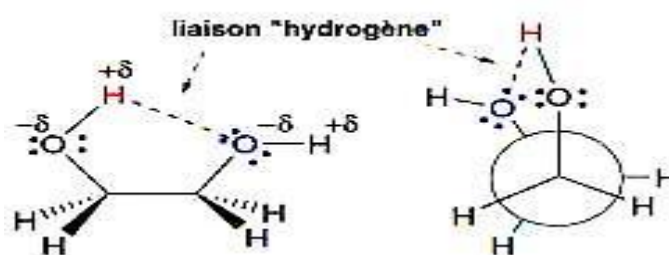
Les répulsions électroniques entre les deux groupements méthyle de la forme éclipsés **A** est plus fortes que les répulsions entre un groupement méthyle et un atome d'hydrogène dans la forme éclipsés **B** ; par conséquent la forme **A** est moins stable que la forme **B**.

Également, cette molécule présente deux conformères décalés différents (gauche et anti) :



On observe que, l'énergie potentielle de la conformation décalée gauche **C** est supérieure à celle de la conformation anti **D** à cause de proximité des groupements méthyle ; par conséquent, la forme décalée gauche **C** est moins stable que la forme décalée anti **D**.

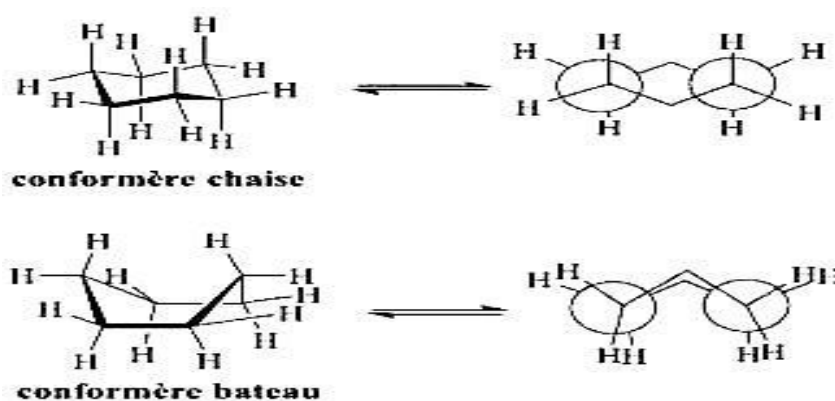
Remarque : Les conformères éclipsés peuvent être stabilisés par des interactions intramoléculaires ; c'est le cas du glycol dont la conformation éclipsée est relativement stable en raison de la création d'une liaison hydrogène :



Le cyclohexane C_6H_{12} n'est pas une molécule plane. Sa structure tridimensionnelle correspond à une conformation chaise. Dans cette conformation, tous les atomes de carbone ont une géométrie tétraédrique et toutes les liaisons $C-H$ sont décalées.

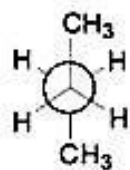
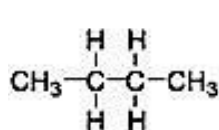
Le cyclohexane peut exister sous 4 conformations principales 2 conformations rigides appelées « **chaise** » et 2 conformations flexibles appelées « **bateau** », en raison de leurs analogies de formes.

Ce conformère du cyclohexane est en équilibre avec l'autre conformation dans laquelle les Héquatoriaux deviennent axiaux et vice versa.



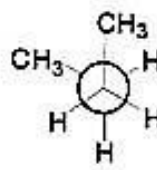
Exemple : Représentez la conformation la plus stable du **butane** et de la **4-hydroxybutan-2-one** en projection Newman :

1) butane



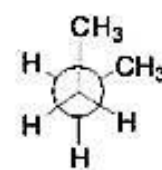
anti

plus stable



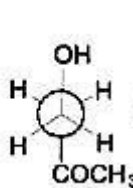
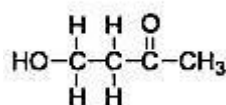
gauche

moins stable



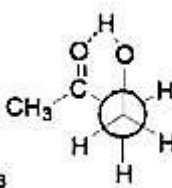
gauche

2) 4-hydroxybutan-2-one



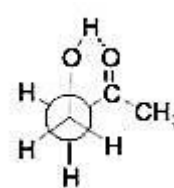
anti

moins stable



gauche

gauche



plus stable

III.5. Isomères de configuration

Ce sont des molécules ayant la même composition, les mêmes liaisons atomiques mais différentes par la disposition particulière des atomes constituant la molécule dans l'espace. Ce sont donc des molécules différentes que l'on peut isoler et il n'est pas possible de passer d'un isomère à un autre sans réaliser la rupture d'au moins une liaison.

Il existe deux types d'isomérisation de configuration

✚ Isomérisation géométrique (Z/ E) et cis/ trans).

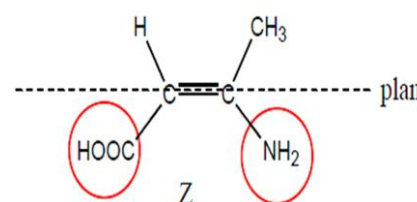
✚ Isomérisation optique (S/ R).

III.5.1. Isomérisation géométrique ou isomérisation (Z/E)

Il s'agit donc d'un cas particulier d'isomérisation possible dans une molécule comportant une double liaison entre les deux carbones liés à des atomes ou groupes chimiques différents. Cette double liaison empêche la libre rotation. Ce sont donc des diastéréoisomères (Z/ E) ayant des propriétés physico-chimiques différentes (comme la température d'ébullition).

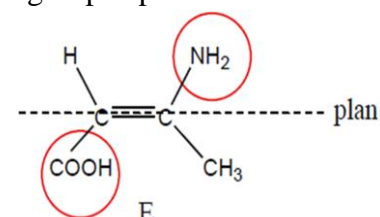
a) **La configuration Z** : Caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du même côté du plan formé par la double liaison.

Z (nom allemand Zusammen signifie « ensemble »)



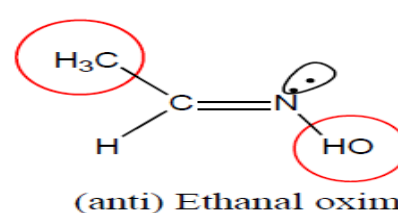
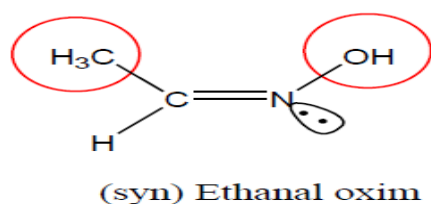
b) **la configuration E** : Caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du côté opposé de l'autre par le plan formé par la double liaison.

(E vient de l'allemand entgegen signifie « opposé »)



NB : Il faut toutefois noter qu'il n'y a pas forcément concordance entre l'ancienne nomenclature (cis, trans) et la nouvelle (Z, E).

✚ Dans le cas des composés comportant une double liaison entre un atome de carbone et un atome d'azote (les imines et les oximes), ils sont donc considérés comme des isomères géométriques. Cependant le doublet non liant de l'azote est classé comme dernier prioritaire.

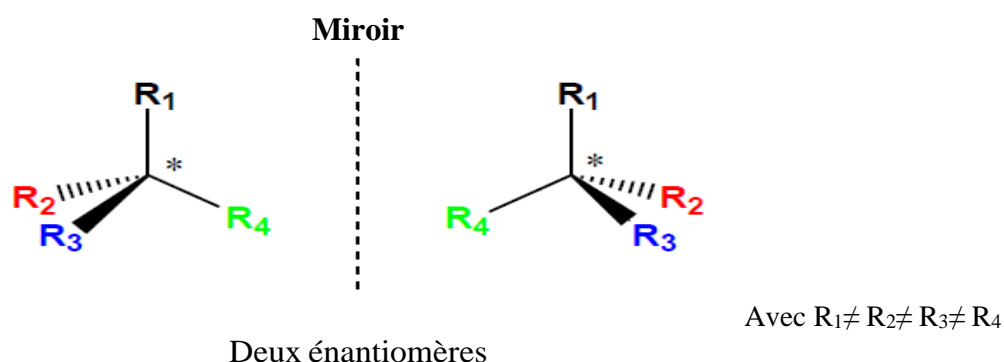


III.5.2. Isomérisie optique (S/R)

✚ Définition de la Chiralité

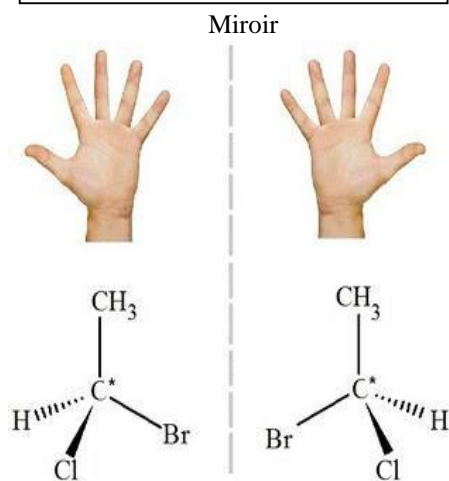
Plusieurs molécules comme plusieurs objets de la vie courante présentent une asymétrie que l'on appelle chiralité. Une molécule chirale ou un objet chiral (du grec ceir qui signifie main) est une molécule ou un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. La main droite et la main gauche sont images l'une de l'autre dans un miroir et ne sont pas superposables. De même, un escargot est chiral.

Exemple :

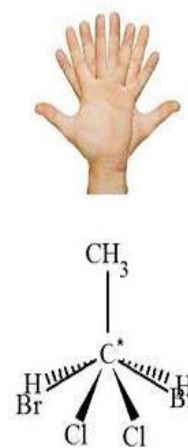


C'est deux molécules chirales présentent deux structures de propriétés physico-chimiques différentes, ce sont deux configurations dites énantiomères. Le mot **chiralité** vient du grec « **cheir** » qui signifie main.

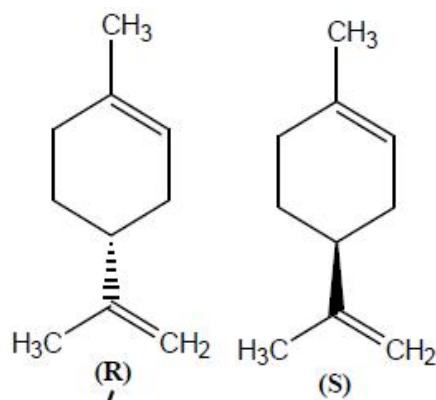
Mains et molécules chirales !



Chiral : non superposable !

*Exemple :* des molécules naturelles chirales

MOLECULE DE LIMONENE

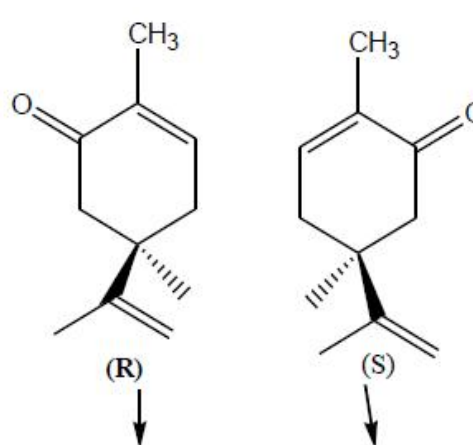


Orange



Citron

MOLECULE DE CARVONE



Menth verte



Fenouil et aneth

III.5.2.1. Détermination des configurations absolues R ou S

L'attribution d'une configuration R ou S à un C* ne peut se faire que sur une représentation tridimensionnelle (Cram, Fisher, etc.) et non sur une formule développée.

Les étapes :

- 1) Affecter un ordre de priorité aux quatre entités autour du C* (de 1 à 4) suivant des règles de Cahn, Ingold et Prelog (C.I.P).
- 2) Faire la projection de Newman du C* selon l'axe C* — 4 (substituant de priorité 4)
- 3) Déterminer le sens de cheminement : 1 → 2 → 3, puis attribué la configuration R/S:

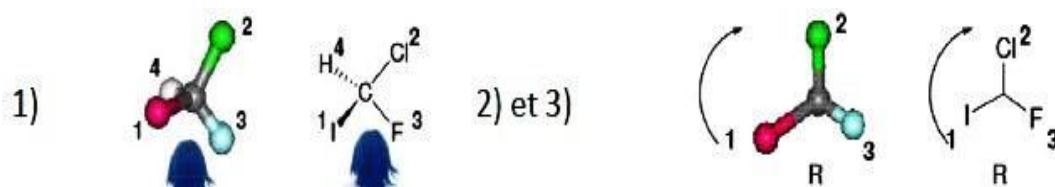
- Dans le sens des aiguilles d'une montre : R (Rectus = droit).
- Dans le sens inverse des aiguilles d'une montre : S (Sinister = gauche).

Selon la position de la priorité 4 en représentation de Cram, il est plus ou moins facile d'obtenir la projection de Newman selon l'axe $C^* \text{---} 4$.

- + Si l'entité de priorité 4 est **en arrière** : suivre les étapes précédentes.
- + Si l'entité de priorité 4 est vers l'**avant** : **inverser** le sens de rotation.
- + Si l'entité de priorité 4 est dans le **plan** : **permuter** en appliquant la méthode (2/2 ou 50/50) en veillant que l'entité 4 soit en arrière (ne pas inversé le sens de rotation).

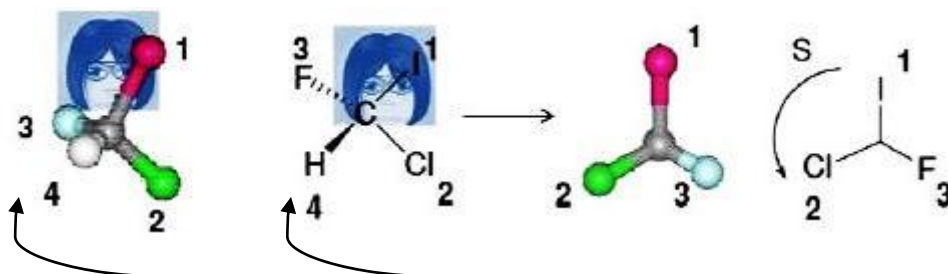
Exemple : CIHCIF :

Cas le plus simple : priorité 4 à l'arrière : On effectue les trois 3 étapes précédentes :

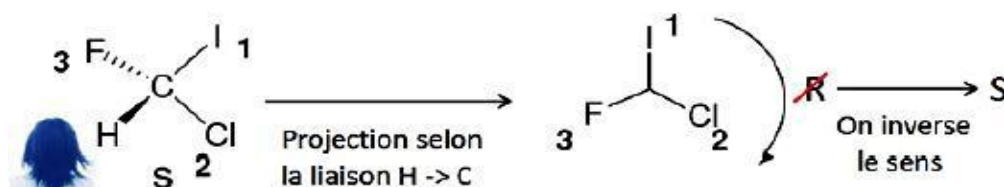


Cas de priorité 4 à l'avant

- ✓ **Méthode 1** : On peut retourner la molécule pour retrouver la priorité 4 vers l'arrière :

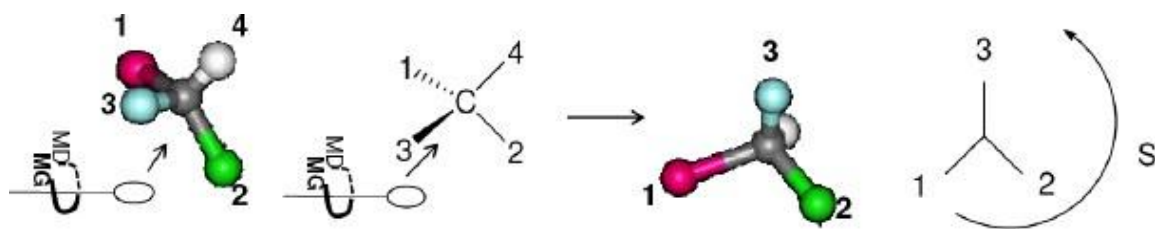


- ✓ **Méthode 2** : Dans ce cas, il peut être utile d'effectuer la projection dans le sens opposé : priorité 4 $\rightarrow C^*$, et d'inverser le sens $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ainsi obtenu :



Cas : la priorité dans le plan :

- ✓ **Méthode 1** : on suit les 3 règles énoncées au début du cours.

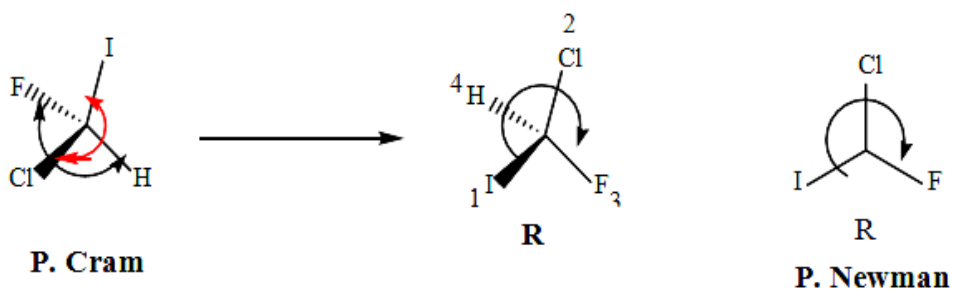


N.B : MD : main droite, MG : main gauche.

✓ **Méthode 2** : On a recours à un artifice (appliquer la méthode 2/2 ou 50/50)

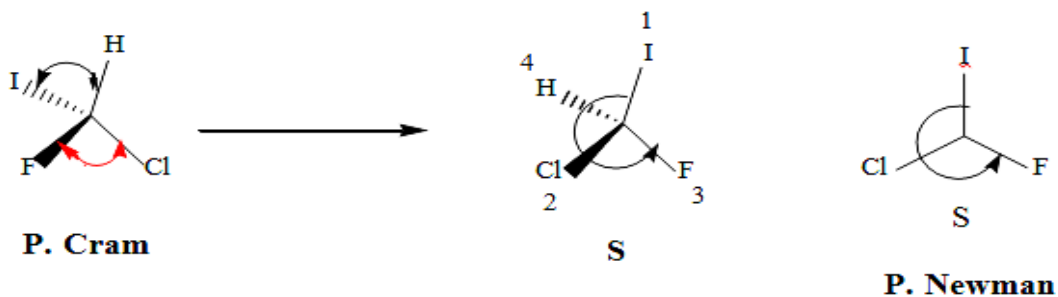
✚ Si la priorité 4 dans le plan mais en bas

Il faut permuter la priorité 1 avec 2, et la priorité 3 avec 4, de telle façon que la priorité 4 soit toujours en arrière.



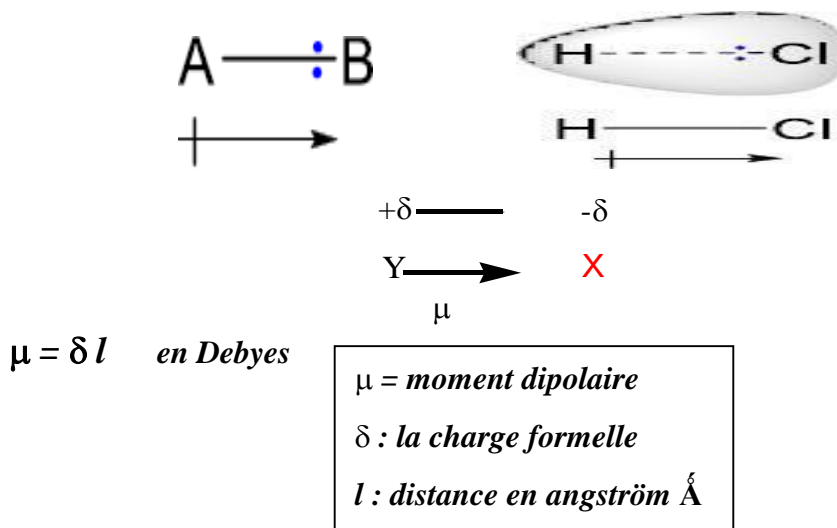
✚ Si la priorité 4 dans le plan mais en haut

Il faut permuter les substituants de telle façon que la priorité 4 soit toujours en arrière.

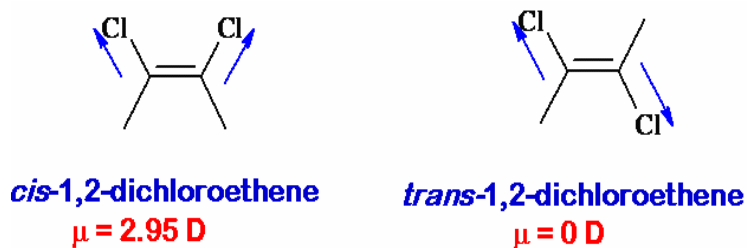


IV.1. Introduction

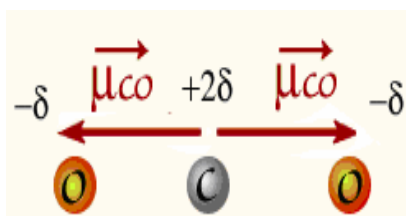
✚ **La liaison polarisée** : Lorsque les deux éléments qui constituent la liaison portent chacun une charge partielle de signes opposés (inférieure en valeur absolue à celle d'un électron), la liaison est dite polarisée et possède un moment dipolaire. La polarisation permanente d'une liaison (au repos, sans effet extérieur) résulte de la dissymétrie électronique des atomes qui la constituent et de son environnement moléculaire. La polarisation de la liaison caractérisée par son **moment dipolaire** $\vec{\mu}$



Dans le cas d'une molécule polyatomique, les moments dipolaires s'additionnent comme des vecteurs. Une molécule peut avoir des liaisons polarisées et être globalement apolaire :



Ainsi dans le cas de la molécule de CO₂, on constate qu'en raison de sa géométrie linéaire et symétrique, les deux moments de liaison C=O se compensent. Le moment dipolaire résultant est donc nul.



Remarque : Toute molécule disposant d'un centre de symétrie a un moment dipolaire nul.

IV.2. Effet inductif

La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ : c'est l'effet inductif. En d'autres termes, l'effet inductif est la transmission par des groupements d'atomes, de la polarité d'une liaison σ .

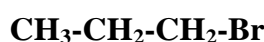


Il existe deux types d'effet inductifs :

⚡ Effet inductif attracteur (-I)

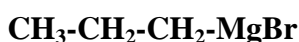
⚡ Effet inductif donneur (+I)

Exemple d'effet attracteur (-I) :



Ici, Br a un effet inductif attracteur, c'est-à-dire qu'il attire les électrons du radical buthyle.

Exemple d'effet donneur (+I) :



Ici, le groupe 'MgBr' est donneur d'électrons, ainsi le groupe buthyle va être plus riche en électrons. On notera dans ces deux exemples que la polarité de la liaison carbone-hétéroatome est changée lorsque l'on passe d'un effet donneur à un effet attracteur.

Tableau IV.1 : Groupements à effets inductifs

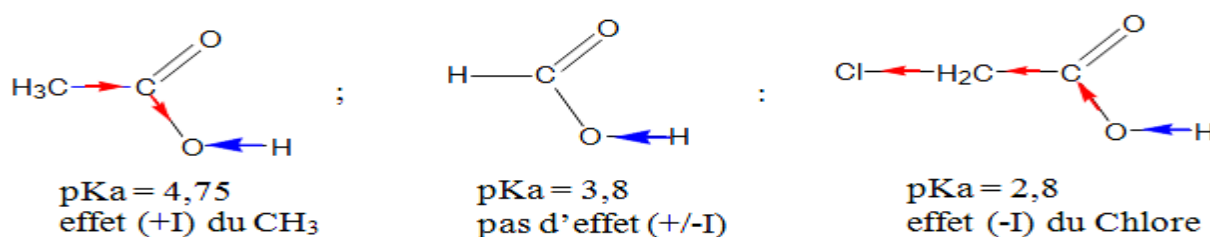
Effet inductif électroattracteur (-I _s)	Effet inductif électrodonneur (+I _s)
Référence C-H	
Concerne les atomes ou groupes d'atomes électro-négatifs $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$ $-\text{NO}_2 > -\text{OH} > -\text{OCH}_3 > -\text{NH}_2$	Concerne les atomes ou groupes d'atomes électro-positifs (= d'électro-négativité + faible que l'atome de carbone) $-\text{Na} > -\text{Mg}$ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}_3$

IV.2.1 Influence de l'effet inductif

Trois propriétés chimiques des composés organiques sont influencées par l'effet inductif : l'acidité, la basicité et la stabilité des intermédiaires réactionnels. Cette dernière sera étudiée dans le dernier chapitre sur la réactivité chimique.

IV.2.1.1. Acidité des composés organiques

On peut démontrer facilement l'influence des groupes $-I$ ou $+I$ en étudiant les pK_a d'acides substitués par un groupe de cette nature. La valeur du pK_a définit la force de l'acide : plus le pK_a est faible, plus l'acide est fort, ce qui correspond à une polarisation élevée de la liaison OH avec libération facilitée en milieu aqueux d'un ion hydroxonium, H_3O^+ , à côté de l'anion carboxylate, $RCOO^-$, pour un acide organique.

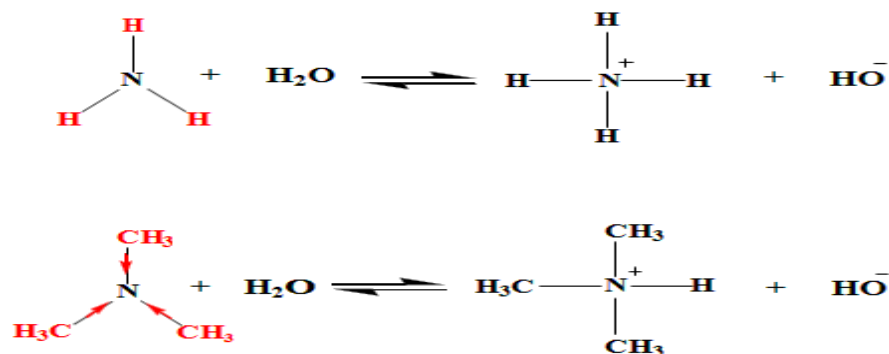


Les groupements à effet inductif ($-I$) rendent le H plus acide (plus facilement arrachable par une base) donc l'acide carboxylique contenant le chlore est plus acide. Trois facteurs distincts doivent être considérés lors de l'étude de l'acidité des composés organiques en fonction de l'effet inductif :

- 1) **L'électronégativité de l'atome générant l'effet inductif** : L'élément le plus électronégatif engendre un effet inductif attractif très important, accroît ainsi, le caractère acide de la molécule et inversement pour l'effet inductif donneur.
- 2) **Son éloignement de la fonction organique** : Plus l'atome créant l'induction est loin de la fonction organique, plus l'acidité sera faible.
- 3) **Le nombre d'atomes impliqués** : L'effet inductif est amplifié par le nombre d'atomes électroattracteur ou électrodonneur.

IV.2.1.2. Basicité des composés organiques

La basicité des composés organiques est caractérisée par la constante pK_b ; plus elle est faible plus la basicité est forte ; une base est une substance donneuse de doublets d'électrons, plus les doublets d'électrons sont disponibles, plus la molécule sera basique. L'effets inductif donneur peut augmenter la densité électronique autour d'un atome portant un doublet libre, favorisant le caractère basique du composé ; et inversement pour l'effet inductif attractif.



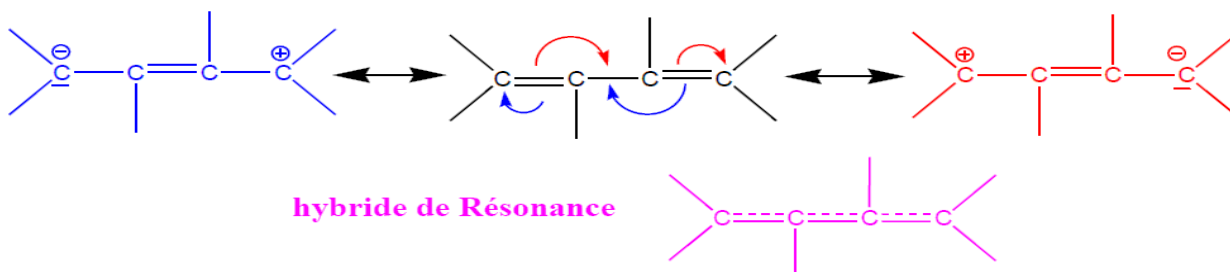
Dans le cas des amines les groupements alkyles rendent l'amine plus basique que les H (enrichissement du doublet non liant de l'azote et/ ou stabilisation par effet inductif +I de l'ammonium).

IV.3. Effet mésomère

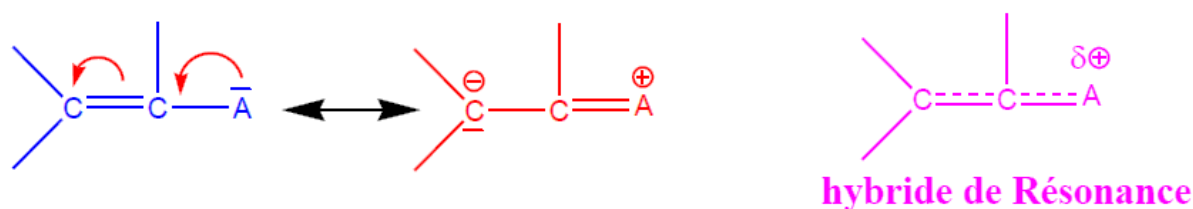
Les effets mésomères sont dus à la délocalisation des électrons π les doublets non partagés (doublets libres n), qui ne sont séparés que par une liaison σ (conjugaison). La structure électronique sera représentée par un ensemble de formes limites de résonance. Les différentes formes mésomères sont reliées graphiquement entre elles par une flèche à double sens (\longleftrightarrow). Les mouvements électroniques sont induits grâce à un phénomène dit de conjugaison ou de résonance entraînant une stabilisation de la molécule.

Les principaux systèmes conjugués

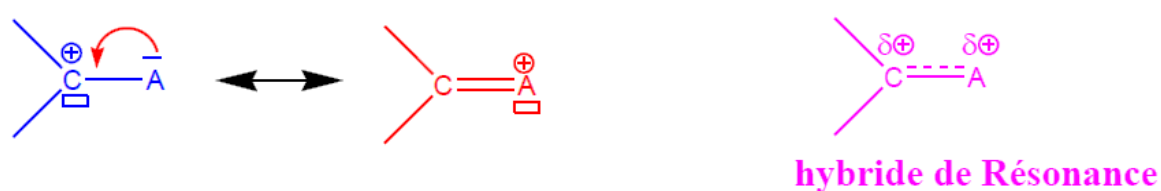
✚ Electrons π :



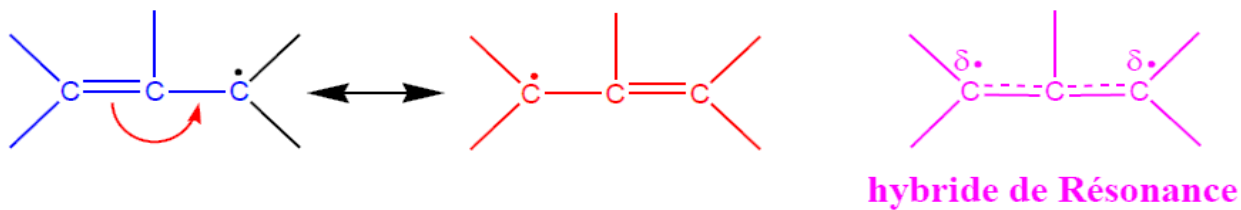
✚ Electrons π et électron n:



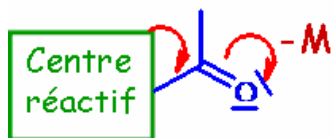
✚ Electrons n et vacante électronique :



✚ Electrons π et électron célibataire :



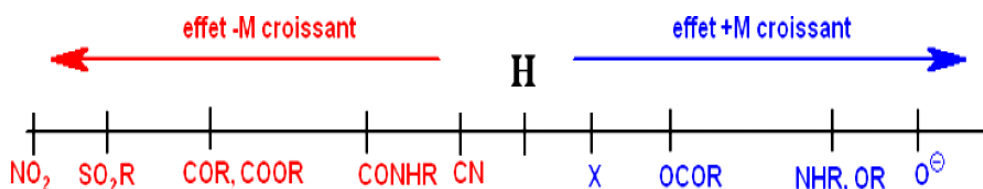
IV.3.1. Classement des effets mésomères



Le groupe acétyle à un effet mésomère attracteur (-M)

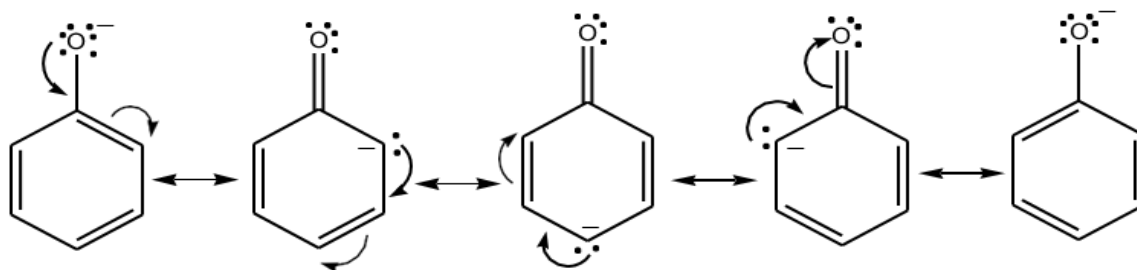


Le groupe amine à un effet mésomère donneur (+M)

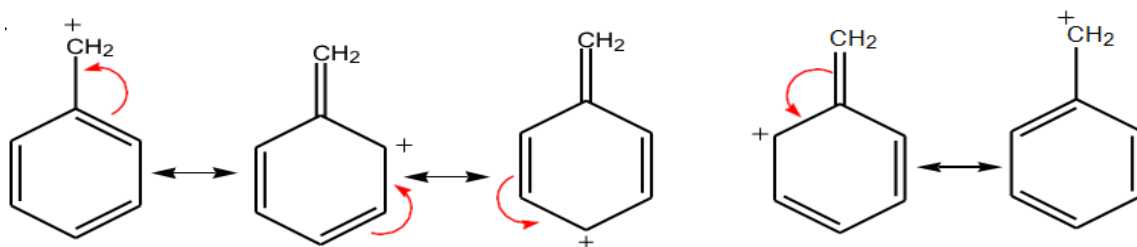


✚ Ecriture des formes mésomères

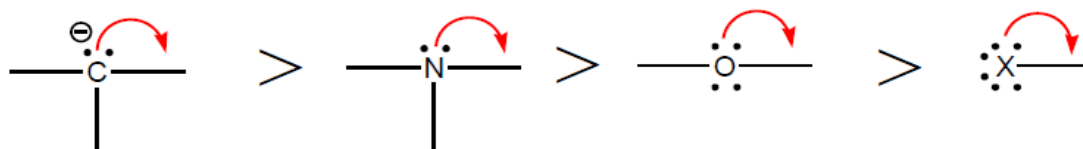
a) Exemple de l'ion phénolate



b) Exemple du cation benzyle



IV.3.1.1. Effet mésomère électro-donneur (+M)



IV.3.1.2. Effet mésomère électro-attracteur (-M)

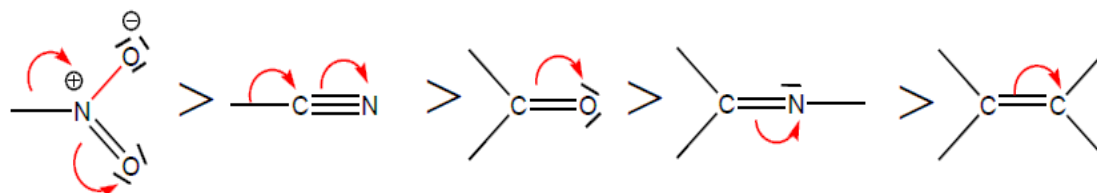
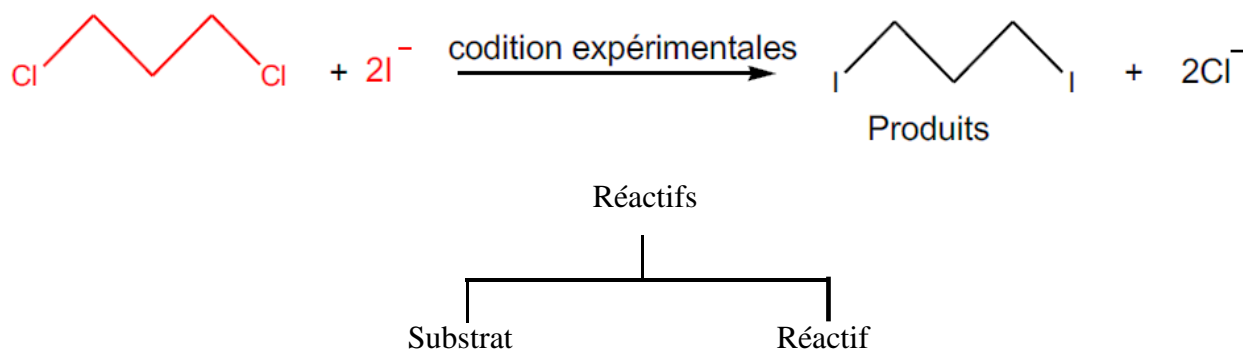


Tableau IV.2 : Groupements à effets mésomère

Effet mésomère électroattracteur (-M)	Effet mésomère électrodonneur (+M)
<p>Exemple de système $\pi \sigma \pi$</p> <p>(avec $\chi_{A'} > \chi_A$)</p>	<p>Exemple de système $\pi \sigma p$</p> <p>D pour « donneur »</p>
<p>Groupements à effet -M</p>	<p>Groupements à effet +M</p>

V.1. Aspect énergétique des réactions

Une réaction est décrite par une équation chimique avec les réactifs à gauche (A, B), les produits à droite (C, D) et les conditions expérimentales sur la flèche.



Substrat : Composé principal sur lequel on désire effectuer une modification à l'aide d'un agent (le réactif).

On distingue deux produits de réaction

✚ **Le produit intermédiaire** : Il représente une espèce chimique très réactive de durée de vie très courte qui se forme lors d'une étape donnée d'une réaction élémentaire et qui se consomme durant une étape ultérieure.

✚ **Le produit final** : Il représente le composé final attendu.

V.2. Intermédiaires réactionnels

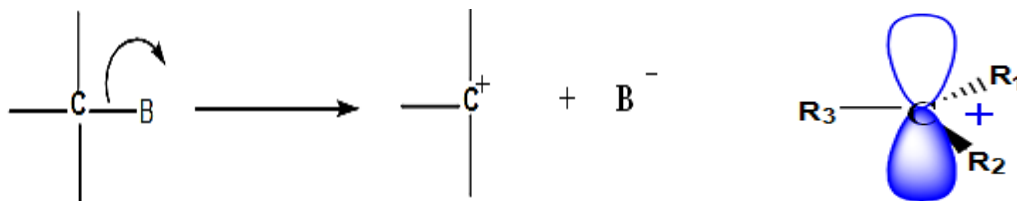
Il existe 2 types de mécanismes, selon les intermédiaires mis en jeu :

a) **Mécanisme homolytique** : rupture symétrique de la liaison covalente (formation de radicaux). Cette rupture est initiée, le plus souvent, par des radiations U.V.

b) **Mécanisme hétérolytique** : rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).

V.2.1. Carbocations

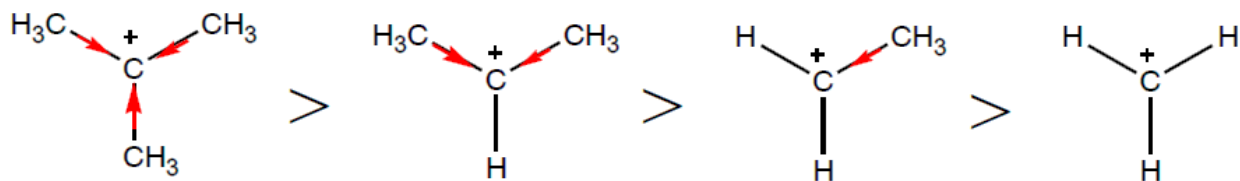
La formation du carbocation est due à la présence d'un élément plus électronégatif que le carbone, obtenu par rupture hétérolytique dissymétrique d'une liaison chimique et par conséquent cet élément emporte avec lui le doublet libre.



- Le carbocation est hybridé sp^2 (angle de liaison $\alpha = 120^\circ$) structure plane. R

- Le carbocation est autant plus stable que le carbone est lié à des groupements donneurs (+I et +M)

→ **Effet donneur +I :**



Carbocation tertiaire

secondaire

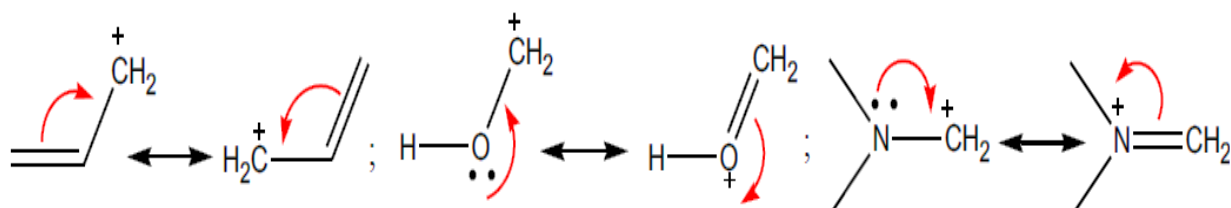
primaire

nullaire

- Des groupements électro-attracteurs déstabilisent le carbocation.

- La conjugaison stabilise le carbocation par effet mésomère.

→ **Effet mésomère +M :**

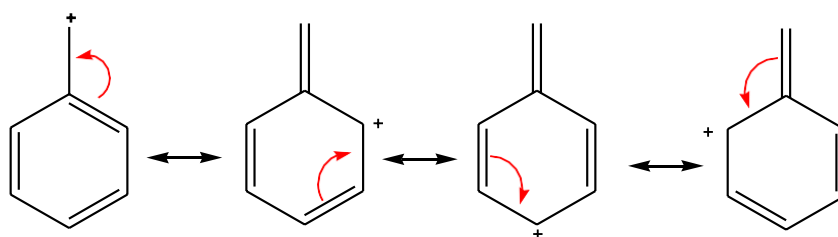


Carbocation allylique

carbocation hydroxy méthyl

carbocation

diméthylamoniométhyl



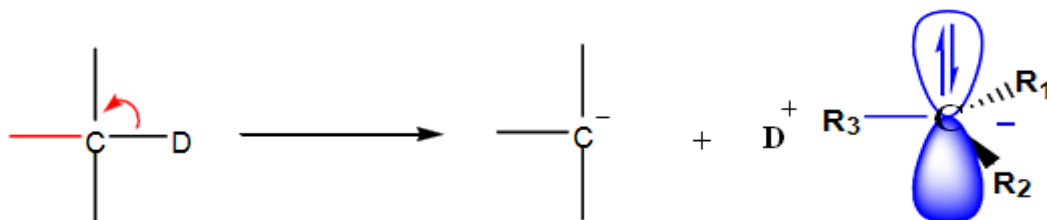
Carbocation benzylique

- Les carbocations sont des espèces électrophiles.

- **Les électrophiles :** Ce sont des réactifs pauvres en électrons.

V.2.2. Carboanions

Les carboanions sont des anions de l'atome de carbone, obtenus par rupture hétérolytique dissymétrique d'une liaison chimique.



- Du fait de leur charge négative, les carbanions sont des espèces nucléophiles.

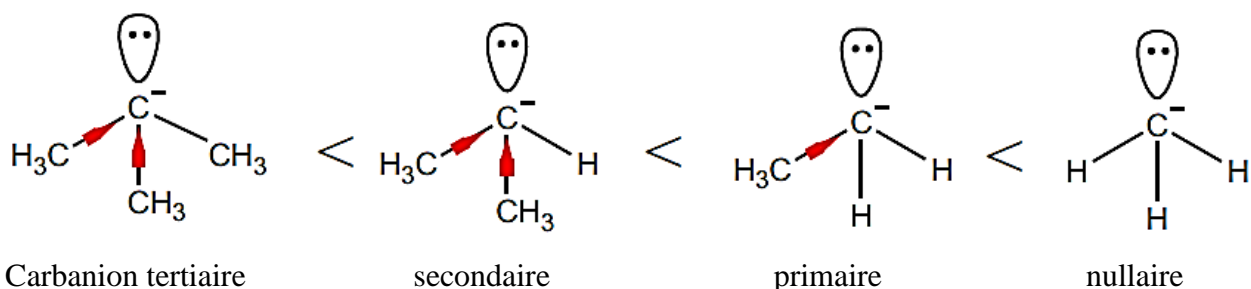
- **Les nucléophiles :** un réactif est dit nucléophile s'il est capable d'apporter un doublet d'électrons pour créer une liaison covalente (riche en électron)

- Le carbanion est hybridé Sp^3 (structure pyramide).

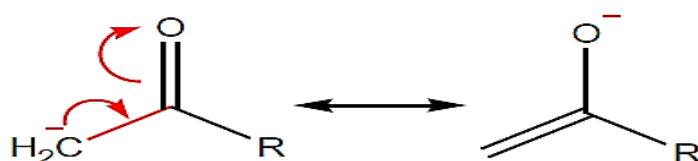
- Inversement aux carbocations, les carbanions sont d'autant plus stable que le carbone est lié à des

groupements électro-attracteurs.

- Des groupements à effet inductif donneur (+I) déstabilisent le carbanion.

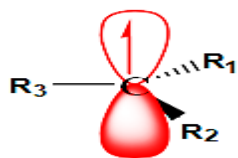
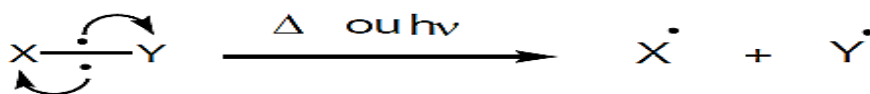


- La conjugaison stabilise les carbanions par effet mésomère attracteur (-M).



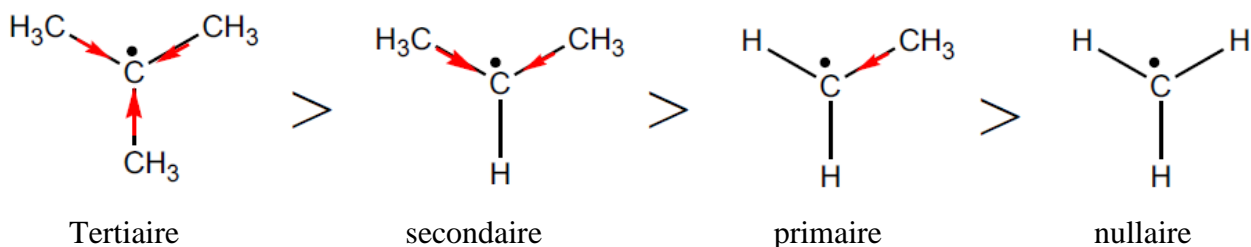
V.2.3. Radicaux libres

Les radicaux sont issus d'une rupture homolytique d'une liaison peu ou pas polarisée par effet de la température ou d'une irradiation. La rupture se fait symétriquement et chaque atome emporte son électron.



Géométrie trigonale plane

- La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations, c'est-à-dire que des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique.



V.3. Classification des réactions organiques

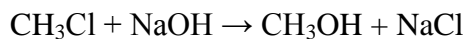
Au cours d'une réaction chimique, il y aura formation des entités chargées positivement dites électrophiles « E+ » et des entités chargées négativement dites nucléophiles « Nu- » ou bien des radicaux. La nature de la réaction dépend de l'entité réactive qui réagit avec le substrat dont on étudie l'évolution.

On peut instituer une classification des réactions organiques en quatre grandes catégories :

V.3.1. Substitutions

Un atome (ou un groupe d'atomes) en remplace un autre dans la molécule initiale

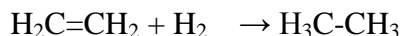
Exemple :



V.3.2. Additions

Une molécule se scinde en deux fragments, qui se fixent sur une autre molécule.

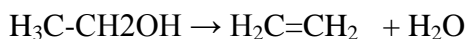
Exemple :



V.3.3. Éliminations

Une molécule perd certains de ses atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire en son sein (liaison multiple, cyclisation)

Exemple :

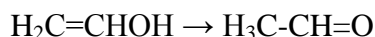


(L'un des carbones perd H et l'autre perd OH)

V.3.4. Réarrangements (ou transposition)

Certains atomes, ou un groupe d'atomes, changent de place dans la molécule.

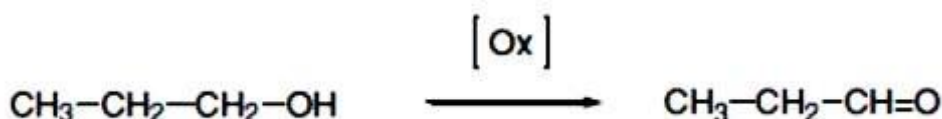
Exemple :



V.3.5. Réactions d'oxydation

Dans ces réactions le nombre d'oxydation de l'atome de carbone augmente :

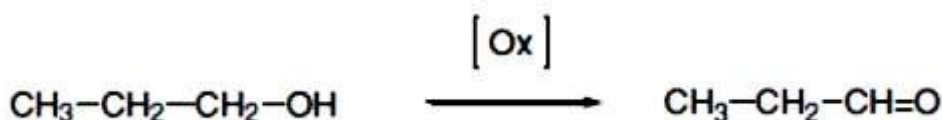
Exemple :



V.3.6. Réactions de réduction

Dans ces réactions le nombre d'oxydation de l'atome de carbone diminue :

Exemple :



VI.1. Mécanismes des réactions de substitution

Au cours d'une réaction chimique, il y aura formation des entités chargées positivement dites électrophiles « E+ » et des entités chargées négativement dites nucléophiles « Nu- » ou bien des radicaux. La nature de la réaction dépend de l'entité réactive qui réagit avec le substrat dont on étudie l'évolution.

VI.1.1. Réaction de substitution nucléophile

Cette réaction, appelée substitution nucléophile (SN), peut se faire suivant deux mécanismes qui diffèrent par la chronologie de deux événements principaux :

- ✓ la rupture de la liaison C–X ;
- ✓ la formation de la liaison C–Nu.

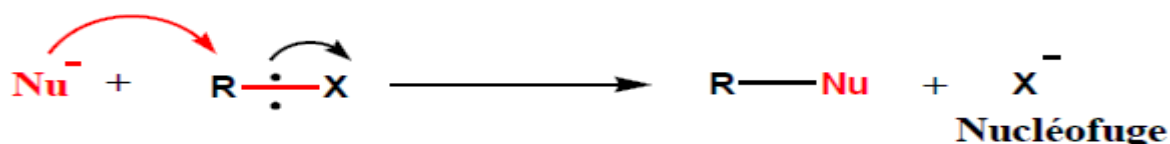
Si ces deux événements se passent en deux étapes, on parle de réaction d'ordre 1 (SN1), s'ils se font simultanément, on parle de réaction d'ordre 2 (SN2).

VI.1.1.1. Substitution nucléophile d'ordre 1

Les caractéristiques de la SN1 sont les suivantes :

- ✓ deux étapes élémentaires ;
- ✓ réaction unimoléculaire ;
- ✓ cinétique d'ordre 1 : $v = k [RX]$.

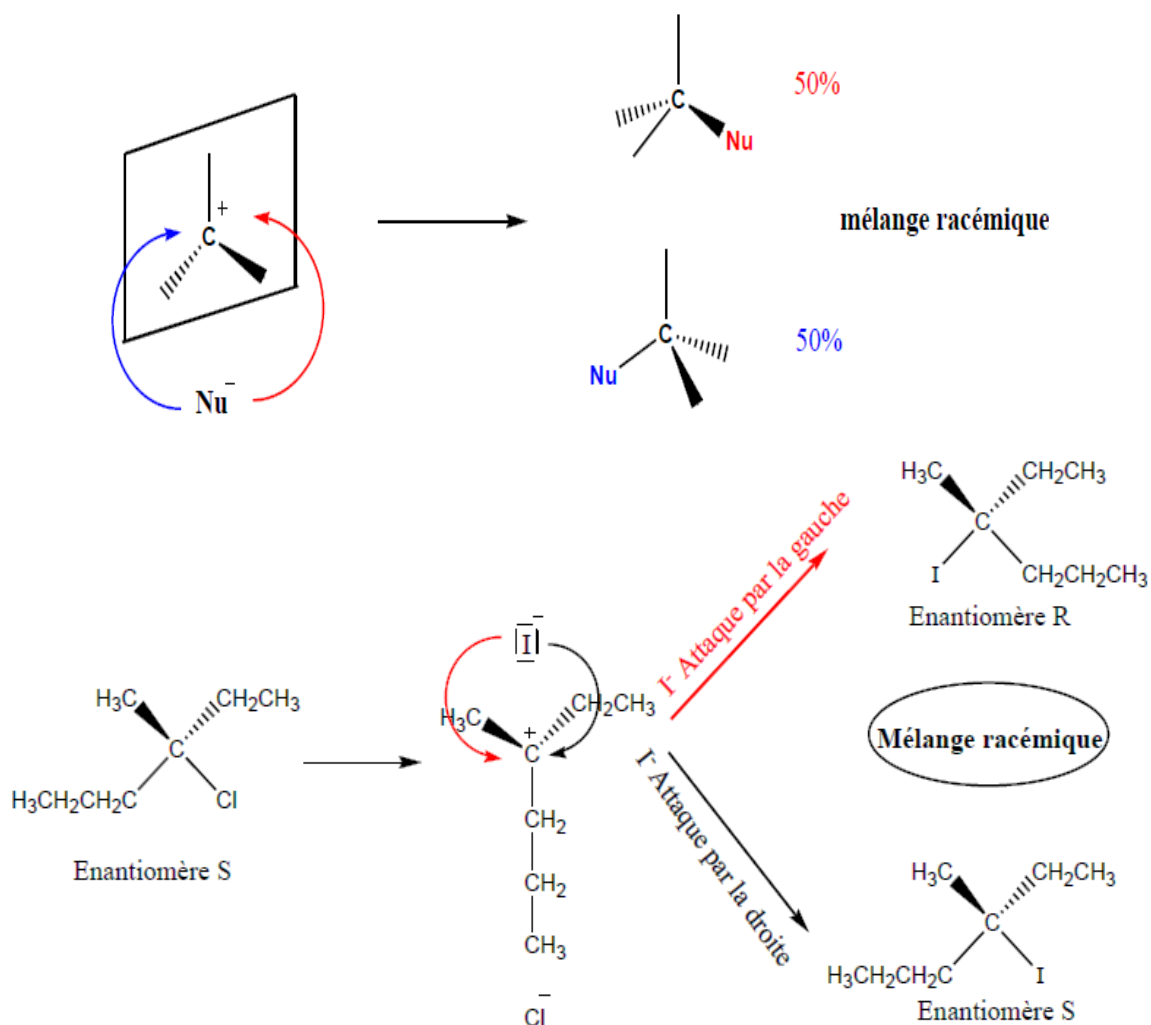
La première étape conduit à la formation d'un carbocation C⁺ plan, intermédiaire réactionnel qui se forme sans l'intervention du nucléophile « monomoléculaire », cinétiquement lente. Dans une seconde étape, le carbocation réagit avec le nucléophile pour conduire au produit de la réaction.



La vitesse de la réaction ne dépend donc que de la première étape et n'est fonction que de la concentration en halogénoalcane : $v = k [RX]$, $k =$ constante de vitesse

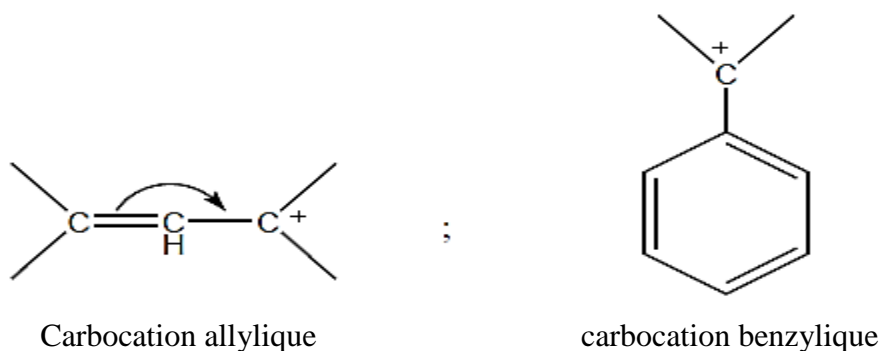
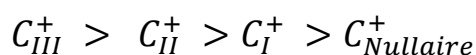
✚ Aspect stéréochimique :

La SN1 est une réaction qui n'est pas stéréospécifique. En effet, l'intermédiaire (non isolé) est un carbocation plan. L'éventuelle information chirale portée par l'électrophile est perdue dans le carbocation et donc dans le produit de substitution qui est alors obtenu sous forme racémique, soit un mélange inactif des deux énantiomères R/S = 50/50. Il y a racémisation lors d'une réaction d'ordre 1.



Facteur influençant la SN1

1- Classe de substrat : Le mécanisme est favorisé si le carbocation formé est stable soit par effet inductif (+I) ou bien mésomère (+M) donneur.



2- Le nucléofuge X (groupe partant) : plus la liaison est polarisable (est plus longue), plus sa rupture est facile et plus la réaction est rapide.



3- Le nucléophile : il doit être plus réactif que le nucléofuge

- ✓ Anions : $-\text{HO}^-$, RO^- , $-\text{CN}^-$, NO^-
- ✓ Molécules neutres contenant un doublet non liant : H_2O ; NH_3 ; R-NH_2 ; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$...

4- Le solvant : un solvant polaire protique augmente la vitesse du mécanisme $\text{S}_\text{N}1$

VI.1.1.2. Substitution nucléophile d'ordre 2

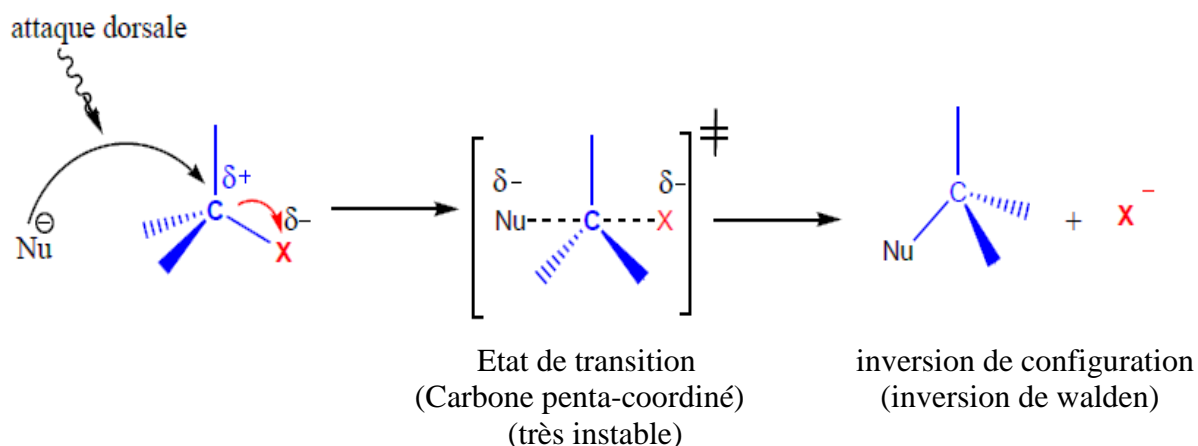
Les caractéristiques de la $\text{S}_\text{N}2$ sont les suivantes :

- ✓ une étape élémentaire ;
- ✓ réaction bimoléculaire ;
- ✓ cinétique d'ordre 2 : $v = k [\text{RX}] [\text{Nu}^-]$.

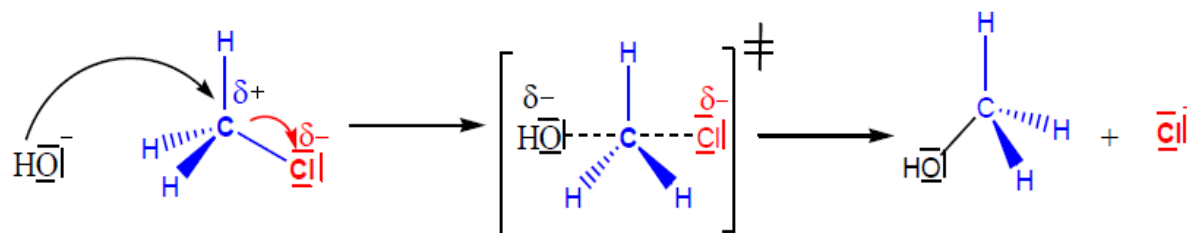
Il n'y a pas passage par un intermédiaire réactionnel, et il s'agit d'une réaction élémentaire.

✚ Aspect stéréochimique :

La $\text{S}_\text{N}2$ est une réaction stéréospécifique. L'éventuelle information chirale portée par l'électrophile n'est pas perdue dans le produit de substitution. En effet, si la réaction s'effectue sur un énantiomère du substrat, elle conduit à la formation d'un seul énantiomère du produit. De plus, elle s'accompagne d'une inversion de la configuration relative du carbone asymétrique : c'est l'inversion de Walden. L'approche du nucléophile se fait sur le carbone du côté opposé au groupe partant. Cette approche provoque une polarisation accrue de la liaison C-X qui subira une rupture hétérolytique lorsque le nucléophile sera totalement lié au carbone.

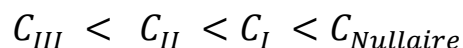


Exemple :



⚡ Facteur influençant la SN2

1- Classe de substrat : L'ordre de réactivité pour la SN2 est inverse de celui observé pour la SN1. Le carbone tertiaire ou primaire sont très réactifs.



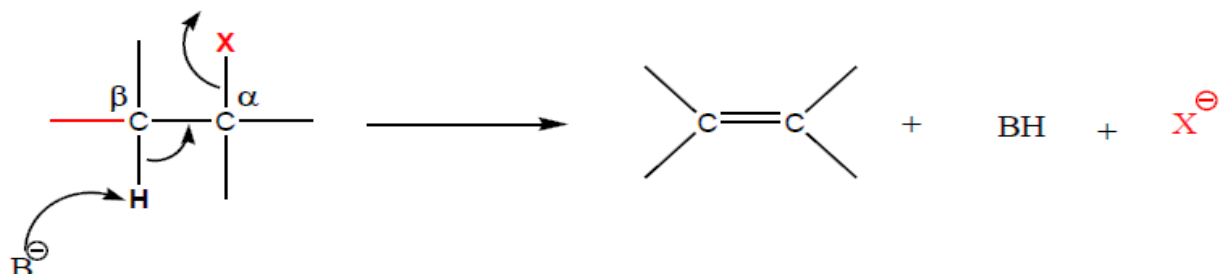
2- Nature de nucléofuge : de même que pour la SN1.

3- Le nucléophile : les nucléophiles chargés (anions : RO⁻, HO⁻, CN⁻, X⁻...) sont plus forts que les nucléophiles (Nu) (NH₃, H₂O, ROH...).

4- Le solvant : un solvant polaire aprotique favorise la réaction SN2.

VII.1. Réactions d'élimination

C'est la réaction inverse de l'addition. Il s'agit le plus souvent de l'élimination d'une molécule HX du squelette carboné au moyen d'une base (ou nucléophile) pour obtenir un alcène. On distingue une élimination d'ordre 1 notée E1 (étape cinétiquement monomoléculaire) et d'ordre 2 notée E2 (étape cinétiquement bimoléculaire).



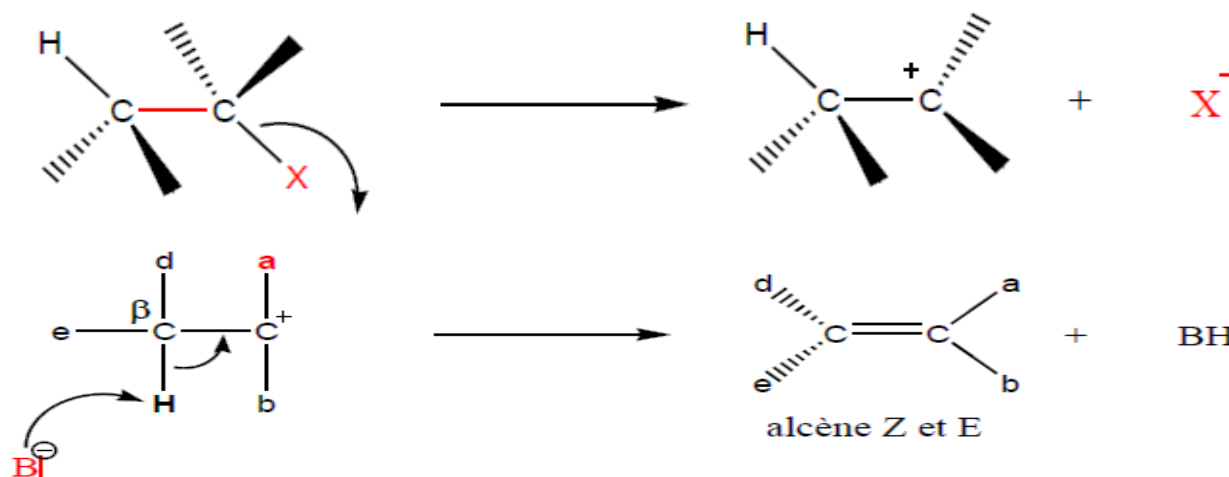
VII.1.1.Élimination d'ordre 1

Les caractéristiques de la E1 sont les suivantes :

- ✓ deux étapes élémentaires
- ✓ réaction unimoléculaire
- ✓ cinétique d'ordre 1 : $v = k [RX]$.

La première étape conduit à la formation d'un carbocation C⁺ plan, intermédiaire réactionnel qui se forme sans l'intervention de la base.

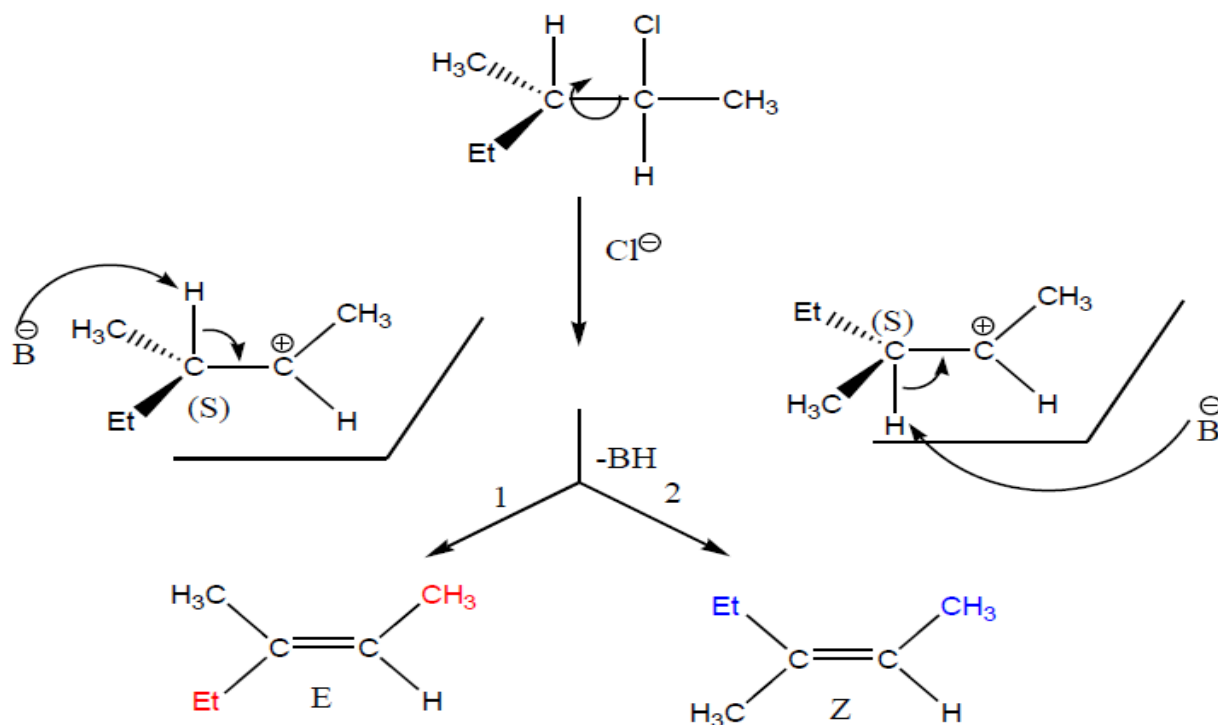
Dans une seconde étape, la base réagit avec le carbocation pour conduire à l'alcène, produit de la réaction, par élimination de l'hydrogène en alfa.



S'il y a deux protons en a susceptibles d'être éliminés, celui qui est arraché est celui qui conduit à l'alcène le plus substitué, c'est-à-dire le plus stable thermodynamiquement (*règle de Zaitsev*).

L'élimination E1 est une réaction qui n'est pas stéréospécifique en raison de la possibilité de rotation qui existe au sein du carbocation.

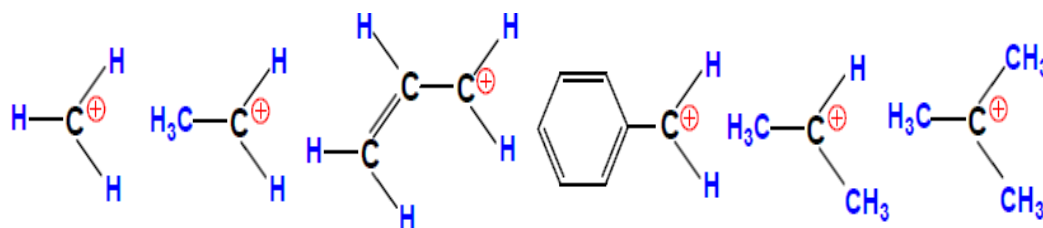
Si l'alcène peut exister sous deux formes stéréoisomères Z et E, on obtient un mélange dans lequel l'isomère E est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité.



⚡ Facteurs influençant le mécanisme E1

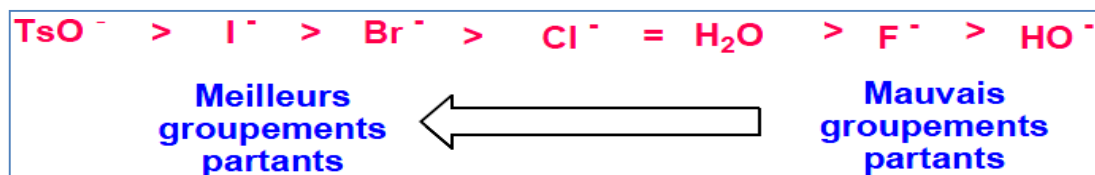
La 1^{ère} étape du mécanisme E1 fait intervenir un carbocation, comme dans le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$. Seule l'étape rapide va différencier les deux mécanismes : on a donc compétition entre la $\text{S}_{\text{N}}1$ et la E1.

1- Classe du substrat : la présence de groupes volumineux sur le carbone lié à l'halogène accélère l'élimination de ce dernier : des groupements alkyles encombrants et électro- donneurs favorisent le mécanisme E1 (substrat tertiaire : carbocation plus stable).



Méthyl < Primaire < Allylique ~ Benzylique ~ Secondaire < Tertiaire

2- Le nucléofuge (groupement partant) : Plus la liaison C-X est polarisable (et plus longue) et plus sa rupture est facile. La longueur de liaison croît quand le volume de X augmente :



3- La base : La vitesse de réaction est indépendante de la concentration de la base. Cependant, la base doit être faible et peu nucléophile: pour éviter l'arrachement du proton pendant la 1ère étape du mécanisme (NH_3 , R-NH_2 , R-OH ...).

Pour un même atome nucléophile, basicité et nucléophilie varient dans le même sens. Pour des dérivés oxygènes ou carbonés, la basicité et la nucléophilie diminuent quand l'atome porte des groupements attracteurs ($-\text{I}$ ou $-\text{M}$).



Dans une même colonne, la nucléophilie augmente lorsqu'on se déplace vers le bas, alors que la basicité diminue.

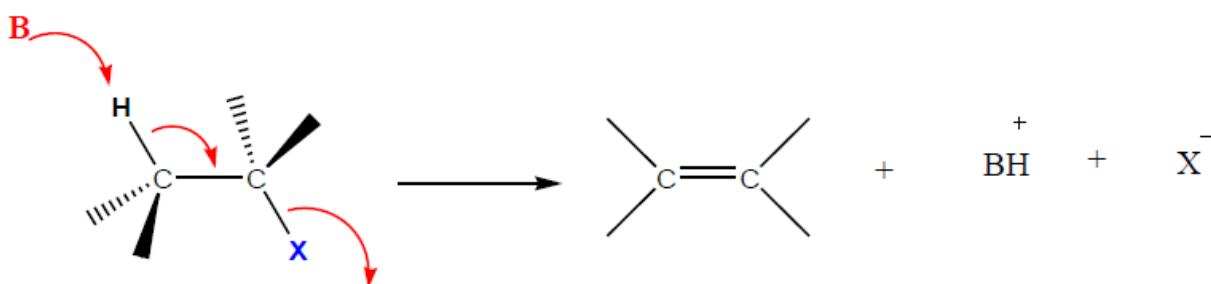
4- Le solvant : Un solvant polaire protique augmente la vitesse du mécanisme E1 , en formant des liaisons hydrogène avec le nucléofuge.

VII.1.2. Élimination d'ordre 2

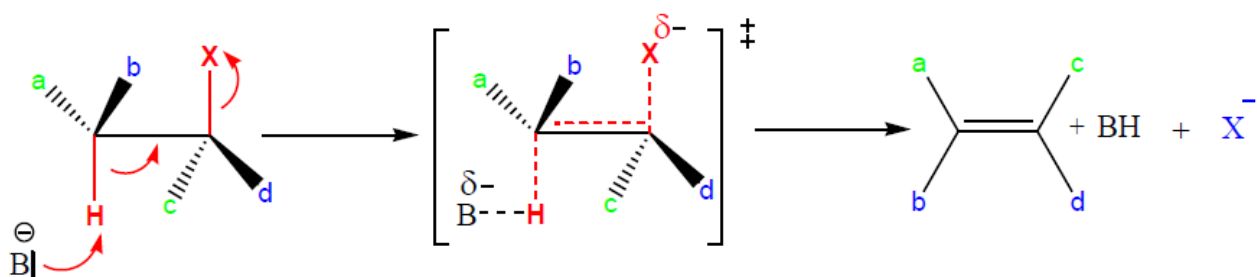
Les caractéristiques de la E2 sont les suivantes :

- ✓ une étape élémentaire ;
- ✓ réaction bimoléculaire ;
- ✓ cinétique d'ordre 2 : $v = k [\text{RX}] [\text{B}^-]$.

Cette réaction est concertée, c'est-à-dire que l'attaque de la base se fait en même temps que le départ de X : la rupture de la liaison C-X et celle de la liaison C-H sont simultanées.



L'élimination E2 est une réaction stéréosélective (elle conduit à la formation d'un seul stéréoisomère Z ou E) et stéréospécifique. Il est obligatoire que les atomes H et X éliminés lors de la réaction soient en anti l'un par rapport à l'autre et dans le même plan : l'élimination est anti-coplanaire.



Aspect stéréochimique :

La réaction se fait en une seule étape. L'élimination se fait **exclusivement** quand H et X sont dans un même plan. Obtention d'un seul alcène de configuration Z ou E : Réaction **stéréospécifique**.

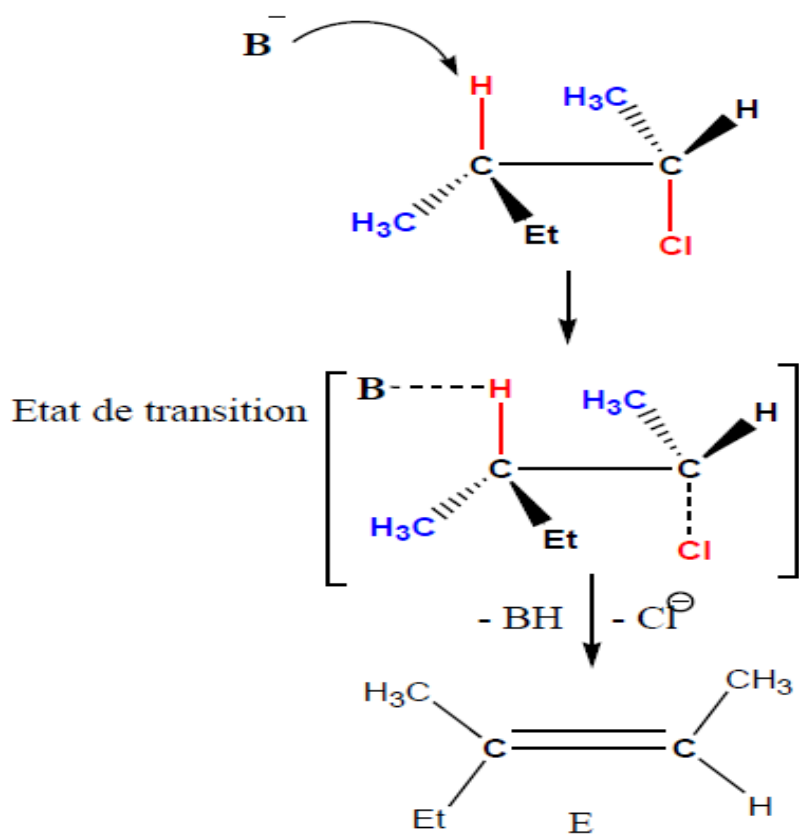


Tableau VII.1 : Tableau comparatif des mécanismes SN1, E1, SN2 et E2

Type de Réaction	SN1 / E1	SN2 / E2
Mécanisme	Se déroule en 2 étapes $V = k[RX]$: ordre 1	1 étape $V = k[RX][Nu]$: ordre 2 $V = k[RX][B]$: ordre 2
Intermédiaire	Carbocation	Etat de transition
Stereochimie	Non stéréospécifique : Attaque Nu des 2 côtés du plan Libre rotation autour de C-C SN1 : Mélange racémique E1 : 2 alcènes Z et E	stéréospécifique : Attaque dorsale du Nu Inversion de Walden H et X anticoplanaires SN2 : Inversion de configuration. 1 seul énantiomère E2 : 1 seul alcène
Influence du substrat	CCIII >> II > I (stabilisation de l'intermédiaire)	SN2 : Substrat I > II >> III (déstabilisation de l'état de transition par encombrement stérique) E2 : plus la classe est élevée et plus la réaction est rapide
Influence du Nucléophile	SN1 : nucléophile faible. E1 : base faible diluée et mauvais Nu	SN2 : bon nucléophile. E2 : base forte concentrée et mauvais Nu
Influence du Solvant	les solvants polaires protiques facilitant la formation de carbocation par liaisons hydrogène	les solvants polaires aprotiques solvantant le cation associé au nucléophile

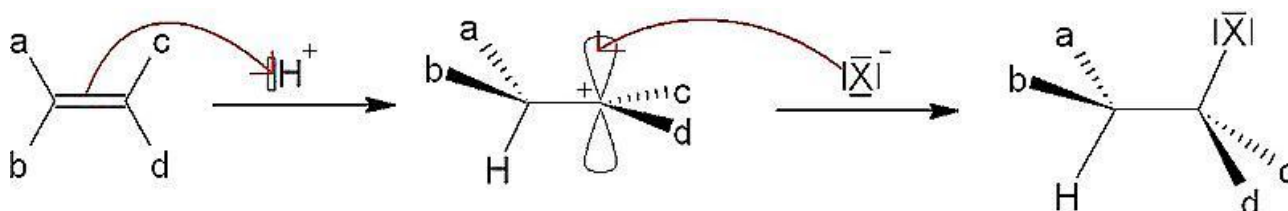
VIII.1. Réactions d'addition

VIII.1.1. Additions électrophiles

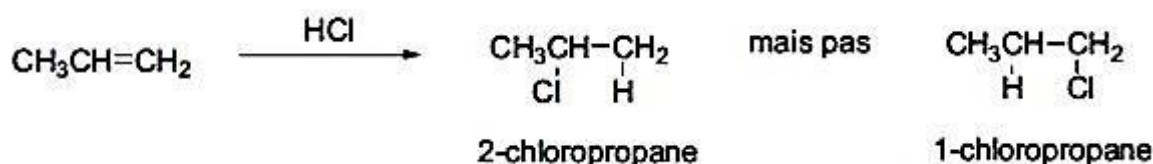
VIII.1.1.1. Addition de HX « réaction d'hydrohalogénéation »

Cette réaction consiste en l'addition d'un acide HX sur la double liaison d'un alcène pour conduire à l'halogénoalcane correspondant. Elle procède en deux étapes et est régiosélective en fonction de la stabilité du carbocation formé lors de la première étape de la réaction. De façon générale, un carbocation tertiaire est plus stable qu'un carbocation secondaire, lui-même plus stable qu'un primaire. Cependant, il est à noter qu'un carbocation peut être stabilisé par conjugaison.

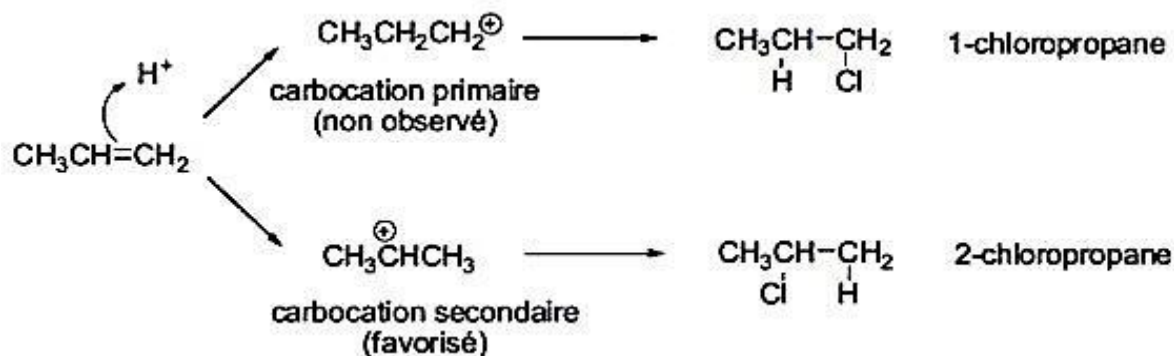
La première étape de la réaction est réversible car le carbocation est une espèce instable et donc réactive. Une fois le carbocation formé, il réagit avec le nucléophile X⁻ formé in situ, pour conduire par une réaction totale, au produit d'addition.



La régiosélectivité de l'addition obéit à la règle de Markovnikov qui conduit, lors de l'étape lente, à la formation du carbocation le plus stable.

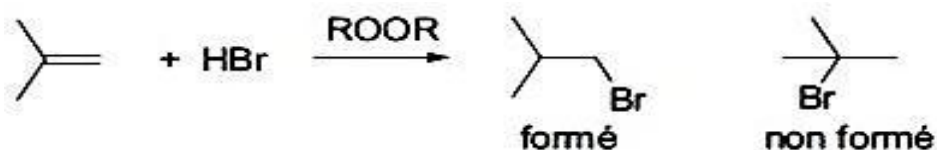
Exemple :

L'addition sur le carbone interne conduit à un carbocation primaire, alors que la protonation du carbone terminal entraîne la formation d'un carbocation secondaire. Dans ce cas, seule la deuxième espèce, plus stable, sera formée intermédiairement pour conduire au 2-chloropropane.

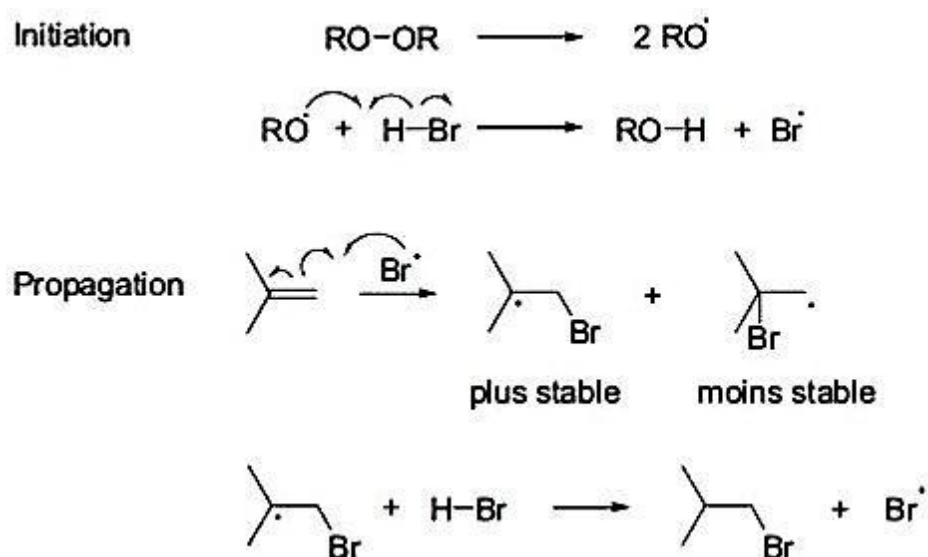


Pour effectuer une hydrohalogénéation de régiosélectivité inverse, appelée anti-Markovnikov ou effet Kharash, il faut mettre en oeuvre des conditions radicalaires et non pas ioniques. La

réaction nécessite donc la présence d'un initiateur de radicaux, tel que la lumière ou un peroxyde (ROOR).

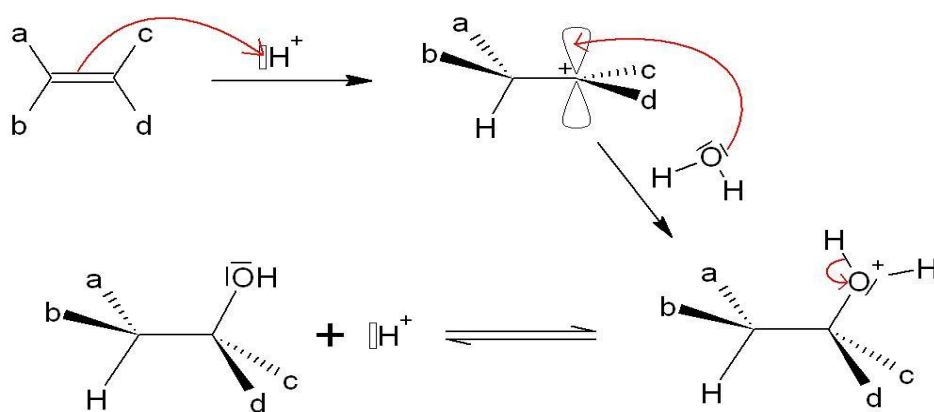


Cette réaction radicalaire en chaîne comprend une première étape d'initiation qui conduit à la formation de radicaux par rupture homolytique de la liaison RO-OR puis formation du radical Br•. Lors de la deuxième étape, étape de propagation, l'attaque du radical Br• sur la double liaison conduit à un nouveau radical, et seul le radical le plus stable est obtenu pour conduire au produit d'addition dans lequel l'halogène s'additionne généralement sur le carbone le moins substitué de la double liaison.



VIII.1.1.2. Addition de H₂O : réaction d'hydratation

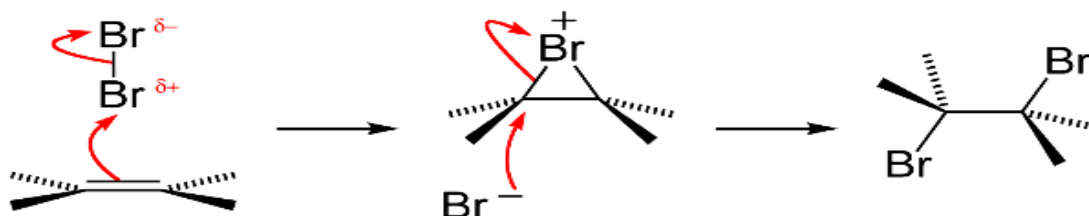
L'hydratation est une réaction d'addition d'eau H-OH. Cependant, elle nécessite un catalyseur acide, c'est-à-dire des ions H⁺ pour avoir lieu. Les acides généralement utilisés sont l'acide sulfurique H₂SO₄ ou l'acide paratoluènesulfonique (APTS) dont les contre-ions ne sont pas nucléophiles et ne peuvent pas venir attaquer le carbocation formé.



L'acide, utilisé en quantité catalytique, est régénéré en fin de réaction. La régiosélectivité de la réaction est la même que celle de la réaction d'hydrohalogénéation puisqu'elle est déterminée par la stabilité du carbocation intermédiaire (règle de Markovnikov). Il est également possible d'effectuer une addition d'eau de régiosélectivité inverse (anti-Markovnikov), il s'agit de la réaction d'hydroboration d'alcènes suivie d'une oxydation.

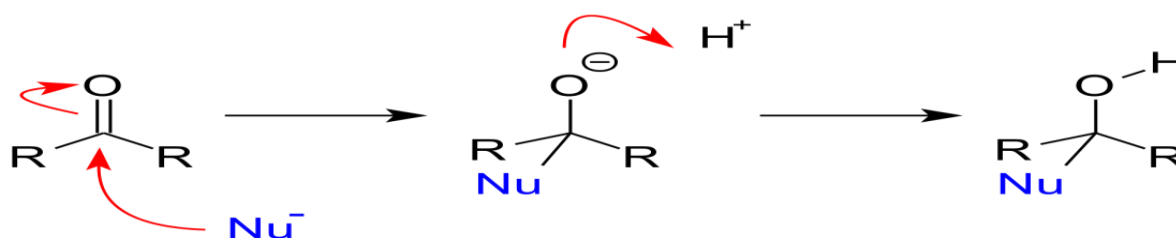
VIII.1.1.3. Addition de X_2 : réaction d'halogénéation

L'addition d'un dihalogène sur un alcène conduit à un 1,2-dihalogénoalcane. Lors de l'halogénéation, il y a formation d'un pont halogénium avec attaque de l'halogénure du côté opposé par rapport au pont, et donc formation du composé dihalogéné en anti. On dit que l'addition de X_2 sur la double liaison est une addition anti.



VIII.1.2. Additions nucléophiles

Est une réaction qui permet la création de liaison carbone-carbone, voire de liaisons carbone-soufre. Il s'agit de l'addition nucléophile d'un carbanion sur un composé carbonyle α,β insaturé (aldéhyde, cétone et même ester α,β insaturé, des nitriles et des amides α,β insaturés pouvant aussi être utilisés). Cette réaction commence par l'addition de la partie nucléophile suivie de la compensation électrophile.



Exercices proposés dans l'ordre des chapitres

Exercice N°1

- 1) En appliquant la règle de l'octet de Lewis, écrivez la configuration électronique et indiquez la nature des liaisons formées dans les molécules suivantes : CCl_4 , PCl_3 , POCl_3 , CO_2 , H_3PO_4
- 2) Montre que dans la molécule de PCl_5 , la règle de l'octet n'est pas respectée ?

Exercice N°2

- 1) Donnez une représentation de Lewis pour les molécules et les électrolytes suivants :
 Cl_2 , H_2O , H_3O^+ , NH_3 , NH_4^+ , CH_4 , C_2H_6 , SF_4 , SF_6 , PCl_3 , PCl_5 , NCl_3
- 2) Expliquez la formation des molécules SF_6 et PCl_5 en vous basant sur la structure électronique du soufre et du phosphore.
- 3) Expliquez l'absence de la molécule NCl_5

Exercice N°3

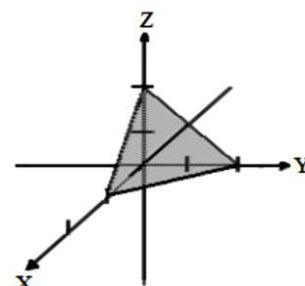
Le moment dipolaire de la molécule de H_2S a une valeur de 0,95D et l'angle entre les liaisons S-H est de 95° :

- 1) Calculer le moment du dipôle de la liaison S-H dans la molécule précédente
- 2) Calculer la charge partielle de la liaison

$$1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}, \cos 95/2 = 0,68$$

Exercice N°4

- 1) Trouver les coefficients de Miller pour le plan qui coupe les coordonnées cartésiennes en : $X=2$, $Y=2$, $Z=1$, et dessinez le plan (020) dans un cristal cubique ?
- 2) Calculer la multiplicité d'une maille cristalline du :
 - a- Réseau cubique simple.
 - b- Réseau cubique à faces centrées.
- 3) Soit la face représentée sur la figure;
 - a- déterminer les indices de Miller (hkl) de cette face.



Exercice N°5

- 1) Définir les notions suivantes :

Le nombre de mole, le volume molaire, la solution, le solvant, le soluté, la concentration, la molarité, la molalité, la normalité, la dilution.

- 2) Quelle est la masse pesée pour préparer 100ml de solution de chlorure de sodium (NaOH) de 0,1 mol/ L.

- 3) Le HCl est commercialisé en solution à 37%. Sachant que la densité de cette solution est de $d = 1,19$ et que la masse molaire de HCl est $36,5 \text{ g/mol}$, quel volume de cette solution faut-il prélever pour préparer 100ml de solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mole/L}$.

Exercice N°6

- 1) Donner l'expression de la constante d'équilibre (K_a) d'un acide faible en milieu aqueux.
- 2) On considère une solution aqueuse d'acide acétique. Désignons par K_a la constante d'ionisation de cet acide et par α son degré d'ionisation à la concentration $C \text{ mol/l}$. Etablir la relation entre α , C et K_a .
- 3) Supposant α négligeable devant l'unité, donner la valeur approximative de la concentration des ions H^+ (H_3O^+), d'une solution aqueuse de cet acide et celle du pH.
- 4) Calculer le pH d'une solution $0,2 \text{ M}$ d'acide acétique ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$).

Exercice N°7

On dispose d'une solution d'acide éthanóique (CH_3COOH) dont le pK_a est de $4,75$ à $25^\circ C$ et dont la concentration C est égale à $0,075 \text{ mol/L}$.

- 1) Ecrire la réaction à l'équilibre.
- 2) Quel est le pH de la solution.
- 3) Quelles sont les concentrations en H_3O^+ , OH^- , CH_3COO^- , CH_3COOH non dissociée?
- 4) Quel est le degré de dissociation α de l'acide?

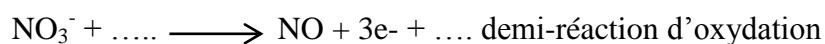
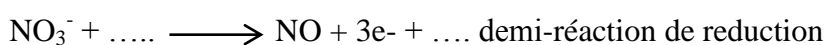
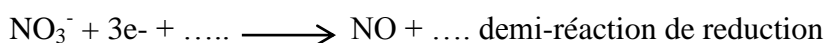
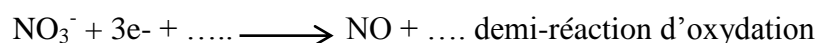
Exercice N°8

On effectue le dosage de 100 cm^3 d'une solution déci-molaire de l'acide acétique, $K_a = 10^{-5}$ avec une solution déci-molaire d'hydroxyde de sodium. Calculer le pH de la solution :

- 1) Avant l'addition de l'hydroxyde de sodium.
- 2) Lorsque nous ajoutons 50 cm^3 , 30 cm^3 et 100 cm^3 de $NaOH$.

Exercice N°9

L'acide nitrique HNO_3 est utilisé au cours d'une réaction redox. Celui-ci se transforme en gaz, le monoxyde d'azote. Parmi les quatre demi-réactions suivantes laquelle est correcte ? Équilibrer cette dernière demi-réaction:



Exercice N°10

- 1) Donner le nom des complexes suivants en indiquant le nombre d'oxydation et la coordinence: $K_2[CoCl_4]$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[Co(Cl)_2(en)_2]^+$.
- 2) Donner les formules brutes des complexes suivants: pentacarbonylfer(0); ion diamminetétrachlorocobaltate(II); aquabromochloriodoplatinate(II) de sodium.

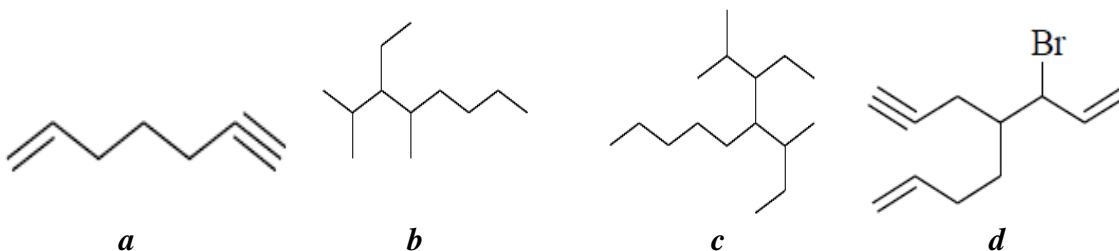
Exercice N°11

Connaissant le produit de solubilité ($K_s=1,6 \cdot 10^{-8}$) et les masses molaires ($M_{Pb}= 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_S = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$) du sulfate de plomb :

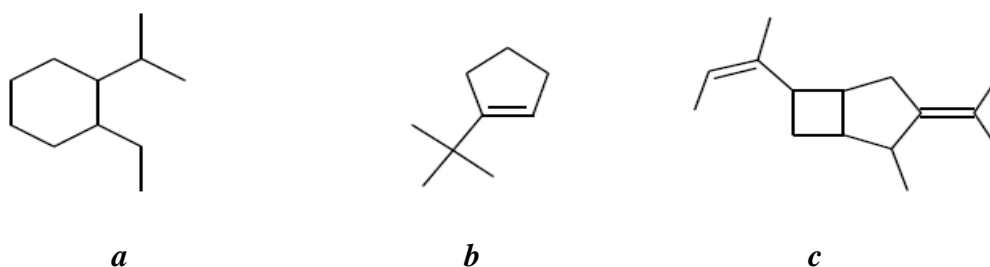
- 1) Calculer la solubilité s de sulfate de plomb dans l'eau, exprimée en mol/L et en mg/L.
- 2) Calculer la solubilité s_1 dans une solution décimolaire de nitrate de plomb.
- 3) Calculer la solubilité s_2 dans une solution à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de sodium.

Exercice N°12

- a) Nommer les hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés suivants:

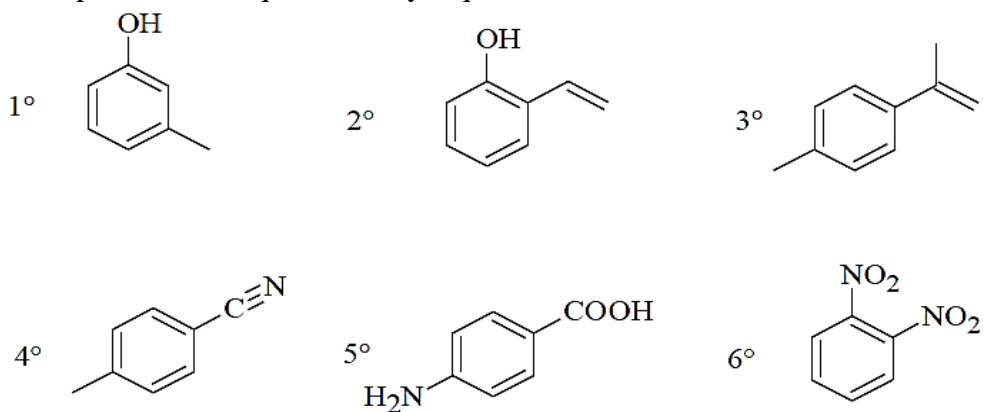


- b) Nommer les hydrocarbures mono et bicycliques suivants:



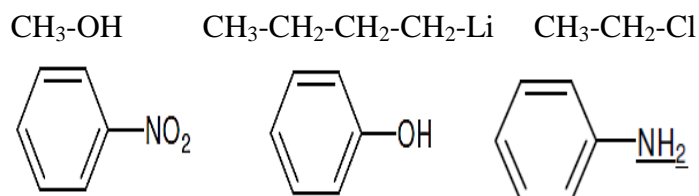
Exercice N°13

Nommer les composés aromatiques monocycliques suivants:



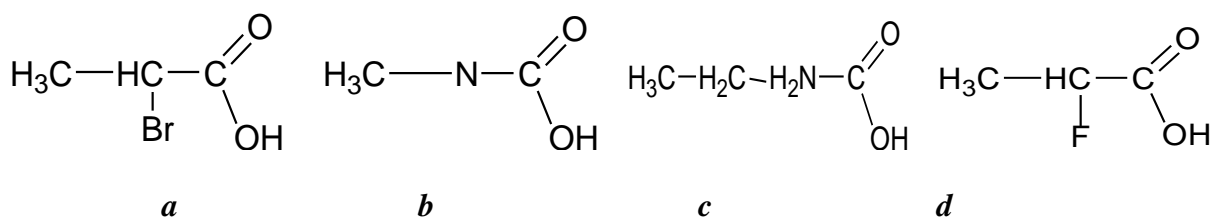
Exercice N°14

Indiquer pour chacune des molécules suivantes le sens de l'effet inductif (+I, -I) et éventuellement mésomère (+M, -M) qu'induisent les atomes ou les groupements d'atomes soulignés :



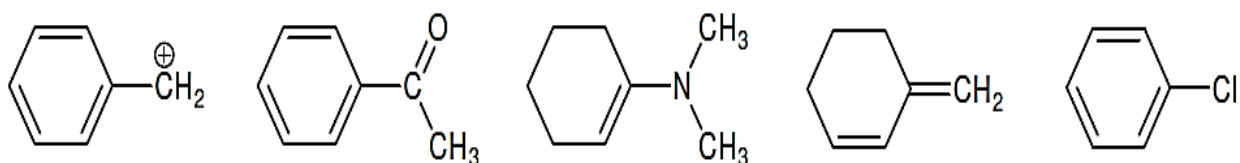
Exercice N°15

Comparez l'acidité des composés suivants et donnez-en la justification ?



Exercice N°16

Ecrire les formules mésomères des structures suivantes :



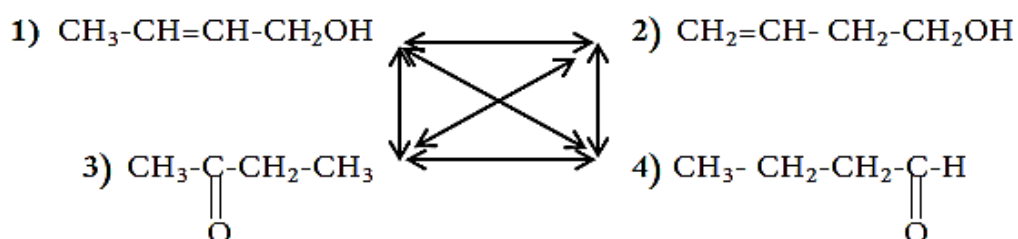
Exercice N°17

La molécule dont la formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ est cyclique.

- 1) Préciser toutes les formules de constitution.
- 2) Préciser parmi ces dernières celles qui admettent plusieurs stéréoisomères, déterminer la configuration absolue de leurs carbones asymétriques.

Exercice N°18

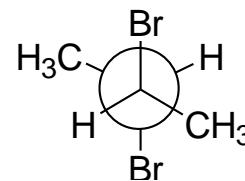
Quelle est la relation isomérique qui existe entre chacune des paires de composés suivantes :



Exercice N°19

Nous avons le composé suivant :

- 1) Représentée la projection de Newman et Fisher sur ce composé.
- 2) Dessinez le diagramme énergétique et indiquez les isomères les plus stables.



Exercice N°20

L'acide tartrique (+) est de configuration absolue 2R, 3R.

- 1) Le représenter en Fischer. Est-il chirale ?
- 2) Préciser sa série D ou L.
- 3) Représenter en Fischer son énantiomère en précisant sa configuration absolue, sa série D ou L ainsi que le signe de son pouvoir rotatoire.

Exercice N°21

Le 2-chloro-3-phénylbutane de configuration absolue (2S, 3S) est traité par de l'éthanolate de sodium (EtONa). Une analyse physicochimique permet de mettre en évidence deux produits de formules brutes $C_{10}H_{12}$ (composé A1) et $C_{12}H_{18}O$ (composé A2). L'un des deux produits est optiquement actif et l'autre donne par ozonolyse dans un milieu réducteur de l'éthanal et de l'acétophénone. Sachant que la vitesse de la réaction est de l'ordre 2.

- 1) Détailler les schémas réactionnels.
- 2) Préciser la stéréochimie des composés A1 et A2.

Références bibliographiques

- [1] M. Azrour, polycopié cours de Chimie Minérale I, Université Moulay Ismail, (2016).
- [2] N. Zaabat, polycopié cours de Chimie I, Université Frère Mentouri Qunstantine 1, (2022).
- [3] Y. Bendaoud-Boulahlib, polycopié cours de Chimie Générale (chimie I), Université Frère Mentouri Qunstantine 1, (2017).
- [4] M. Azrour, polycopié cours de Chimie Minérale Industriel, université Moulay Ismail, (2015).
- [5] N. EL Jouhari, polycopié cours de Chimie Minérale I : Cristtalochimie, Université Mohammed V -Ajdal, (2011).
- [6] M. Azrour, polycopié cours de Chimie Minérale Descriptive, Université Moulay Ismail, (2014).
- [7] Z. Graba- benkhodja, polycopié cours et exercice de Chimie Minérale , Université A Mira Bédjaia, (2018).
- [8] S. Guermouche, C. Rabia, polycopié Chimie Minérale Descriptive , Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, (2013).
- [9] M. Henni, C. Rabia, cours de Chimie Minérale, Université Ibn Khaldoun de Tiaret, (2019).
- [10] M. Bisson, Sélénium et ses composés, France, (2011).
- [11] M. Rederstorff, Étude du rôle du sélénium et de la sélénoprotéine N dans les pathologies musculaires, thèse de doctorat, Université Strasbourg I, (2006).
- [12] M. Dehar , polycopié cours de Chimie Organique , Ecole normale superieure d'oran, (2020).
- [13] N. Braia, polycopié cours de chimie organique , Universite Badji Mokhtar-Annaba, (2021).
- [14] F. Hennaoui, polycopié chimie générale et chimie organique, Universite des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2022).
- [15] K. Kouachi, cours de Chimie avec Exercices, Universite Abderahmane Mira Bedjaia, (2022).