

# Chimie

## de base et avancée

préparation au **bac**,  
à la **maturité** et  
à l'entrée dans  
le **supérieur**



# ERRATA

Martine Rebstein  
Chantal Soerensen

Presses polytechniques et universitaires romandes

forces réticulaires. On parle de **chaleur de fusion**. Un solide cristallin pur possède un **point de fusion net** ( $P_f$ ) qui le caractérise. La température reste constante durant tout le processus de fusion puis augmente à nouveau dès que la fusion est terminée. En augmentant encore l'agitation thermique, les particules d'un liquide peuvent se **vaporiser** (passer à l'état de vapeur), elles ont vaincu les forces de cohésion présentes dans le liquide et celui-ci passe à l'état gazeux. Si la température est assez élevée, des bulles de gaz se forment à l'intérieur du liquide : il bout. On dit que le liquide entre en **ébullition**. A ce stade, l'apport d'énergie thermique ne sert plus à élever la température, mais il est exclusivement utilisé à la rupture des forces de cohésion. On parle de **chaleur de vaporisation**. Un liquide pur possède un **point d'ébullition net** ( $P_{Eb}$ ) qui le caractérise pour une pression donnée. La température reste constante durant tout le processus d'ébullition, mais celui-ci est fortement dépendant de la pression (§ 1.4.2).

Certains composés passent directement de l'état solide à celui de gaz, sans passer par l'état liquide. On dit qu'ils **subliment**. La sublimation ne se produit pas en un point de changement d'état précisément défini. Elle se déroule à la surface du solide.

Pour autant que la matière ne se décompose pas, tous les changements d'état sont des processus physiques : de ce fait, ils sont tous réversibles (fig. 1.6). La réaction inverse de la fusion est appelée **solidification**, celle de la vaporisation est appelée **liquéfaction** ou **condensation liquide** et celle de la sublimation porte le nom de **sublimation inverse** ou **condensation solide**. Dans le cas de l'eau, on parle aussi de **givrage**.

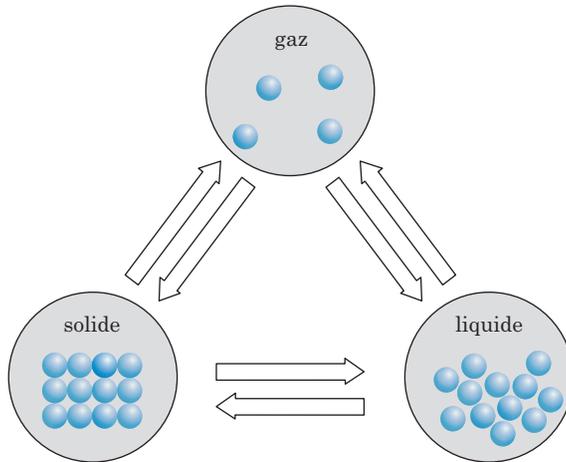


Fig. 1.6

Les 6 changements d'état possibles pour une matière qui ne se décompose pas.

La vaporisation est le terme général utilisé pour le changement d'état liquide-gaz. Elle peut se faire par ébullition (formation de bulles), ou par **évaporation** (fig. 1.7). L'ébullition se déroule *dans l'ensemble* du liquide, à

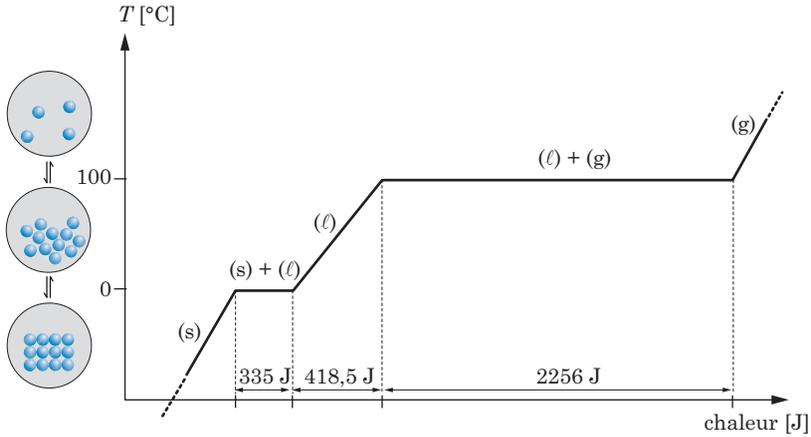


Fig. 1.8

Courbe de la chaleur de fusion et vaporisation d'un gramme de glace.

### 1.4.2 Ebullition et pression

La température d'ébullition dépend de la pression. Si la pression augmente, la température d'ébullition,  $T_{\text{Eb}}$  augmente aussi. Or si l'altitude augmente, la pression diminue, donc la température d'ébullition diminue également (fig. 1.9).

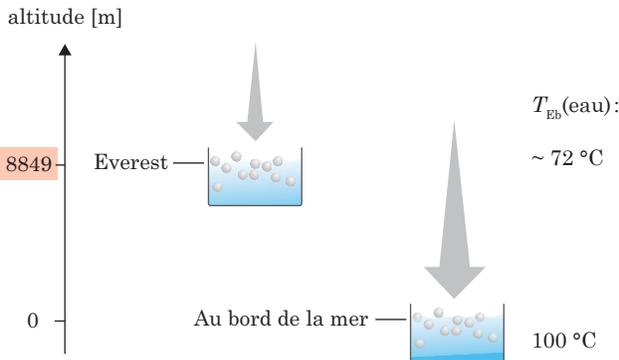


Fig. 1.9

Variation de la température d'ébullition en fonction de la pression.

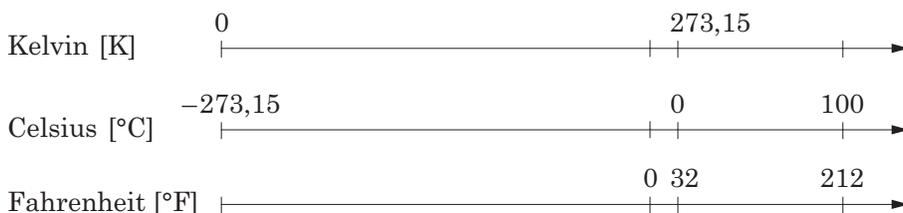
## 1.5 TEMPÉRATURE, CHALEUR

### 1.5.1 Température

La température est une mesure de l'agitation des particules. Si l'on refroidit suffisamment un solide, on atteint l'état où les particules sont

parfaitement immobiles, correspondant à la température la plus basse que l'on peut obtenir. On l'appelle le **zéro absolu** = 0 K (Kelvin), il correspond à  $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Le Kelvin est l'unité de température choisie dans le système international (SI) mais l'usage du Celsius est plus populaire. Une autre unité est encore utilisée dans les pays anglo-saxons, c'est le degré Fahrenheit. La valeur de température donnée en degré Celsius est convertie en Kelvin en ajoutant 273,15. Cette même température est obtenue en Fahrenheit en multipliant la température en Celsius par  $9/5$  et en ajoutant 32 (fig. 1.10). Ainsi,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  correspond à  $373,15\text{ K}$  ( $100 + 273,15$ ) et à  $212\text{ }^{\circ}\text{F}$  ( $(100 \cdot 9/5) + 32$ ).



**Fig. 1.10**

Echelles comparatives des températures en Kelvin, degré Celsius et Fahrenheit.

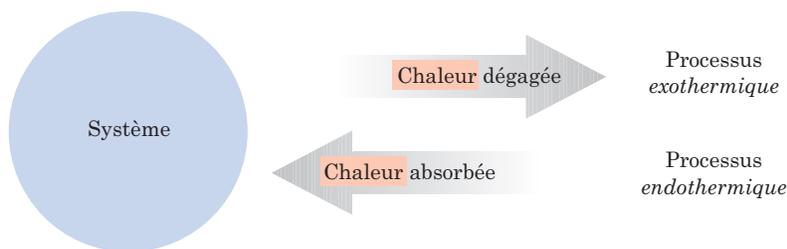
L'échelle Celsius est aussi appelée **échelle centigrade** et l'échelle Kelvin, **échelle absolue**.

Comme on ne peut pas mesurer directement l'agitation des particules, on mesure un phénomène qui en dépend :

- pour un thermomètre à alcool, ce phénomène est la *dilatation*,
- pour un thermocouple, ce phénomène est *lié à une différence de potentiel électrique*.

### 1.5.2 Chaleur

La chaleur est l'énergie thermique fournie ou retirée à un corps ou à un système. Si la réaction nécessite de la chaleur, autrement dit si le système



**Fig. 1.11**

Un processus qui dégage de la **chaleur** est exothermique et s'il en absorbe, il est endothermique.



(c)



(d)

Fig. 1.19

Mélanges hétérogènes : (c) liquide-solide ; (d) solide-solide.

*En résumé.* La matière peut se présenter sous forme de mélanges ou de corps purs. S'il s'agit d'un mélange, il peut être homogène, hétérogène ou encore hétérogène colloïdal. S'il s'agit d'un corps pur, il peut être composé ou simple (fig. 1.20).

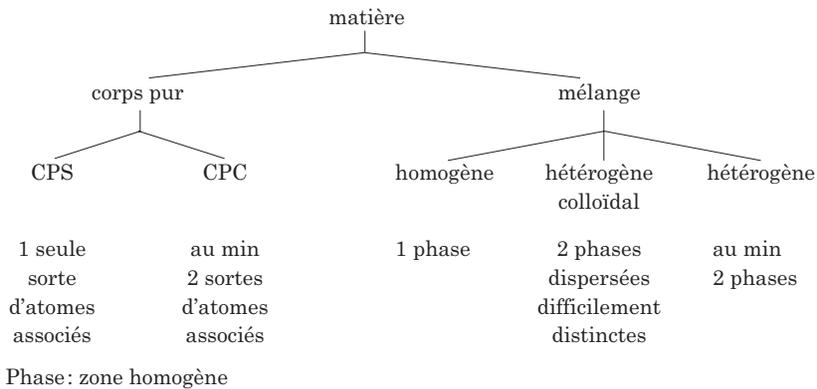


Fig. 1.20

Classification de la matière en différents types de mélanges et corps purs.

## 1.7 MÉTHODES DE SÉPARATION

Dans la nature on a vu que l'on rencontrait le plus souvent la matière sous forme de mélanges. La première étape consiste à séparer les différents composés qui la constituent en substances pures. Dans ce but, on procède d'abord par des méthodes de séparations physiques, c'est-à-dire des méthodes qui ne modifient pas la nature des substances. La seconde étape est la transformation des substances pures composées (les CPC) en corps purs simples (les CPS). On a alors recours à des méthodes de séparation chimiques, c'est-à-dire des méthodes qui modifient la nature des substances et donc leurs propriétés (fig. 1.21).



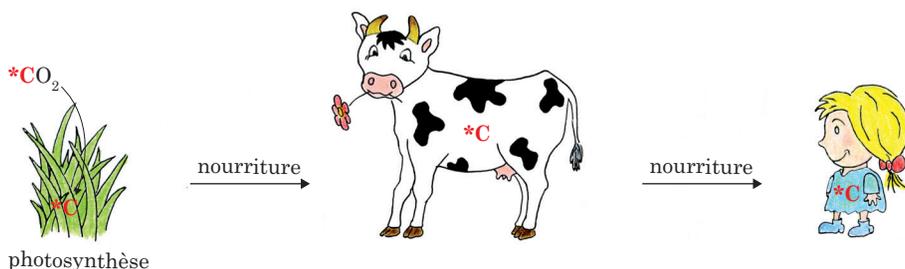


Fig. 3.8

Représentation schématique du mécanisme conduisant à la présence de  $^{14}\text{C}$  dans les organismes vivants terrestres.

Puis le carbone-14 est oxydé en gaz carbonique par l'oxygène de l'air. Ce  $\text{CO}_2^*$  radioactif entre alors dans la biosphère par la photosynthèse et finit par être présent dans tous les organismes vivants (fig. 3.8). On considère que sa proportion est constante dans un organisme tant que celui-ci est en vie, en revanche, à sa mort, le taux de carbone-14 ne cesse de diminuer par le fait qu'il se désintègre. La désintégration du carbone-14 émet des rayonnements  $\beta^-$  et fournit à nouveau de l'azote :



En mesurant la proportion de carbone-14 (c'est-à-dire, le rapport  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) restant dans un squelette, et connaissant le temps de demi-vie du carbone-14, il est possible d'estimer la date de la mort de l'organisme.

### 3.4.7 Loi de décroissance radioactive

Au cours du temps, le nombre de noyaux radioactifs d'un échantillon va diminuer du fait qu'ils se désintègrent. On appelle cette réduction la **décroissance radioactive**. Cette décroissance est liée au temps écoulé et à l'activité radioactive de la source.

#### Activité et temps de demi-vie

L'**activité radioactive**  $A$ , qui correspond au nombre de désintégration par seconde va logiquement baisser continuellement jusqu'à ce que tous les noyaux radioactifs  $N$  se soient désintégrés. L'activité dépend du temps mais également de la nature de l'élément radioactif, à travers un nombre appelé constante de désintégration, lambda  $\lambda$  :

$$A = \lambda \cdot N$$

La désintégration d'un noyau instable se manifeste de manière aléatoire. Il n'est pas possible de prévoir l'instant où le noyau va se fragmenter.

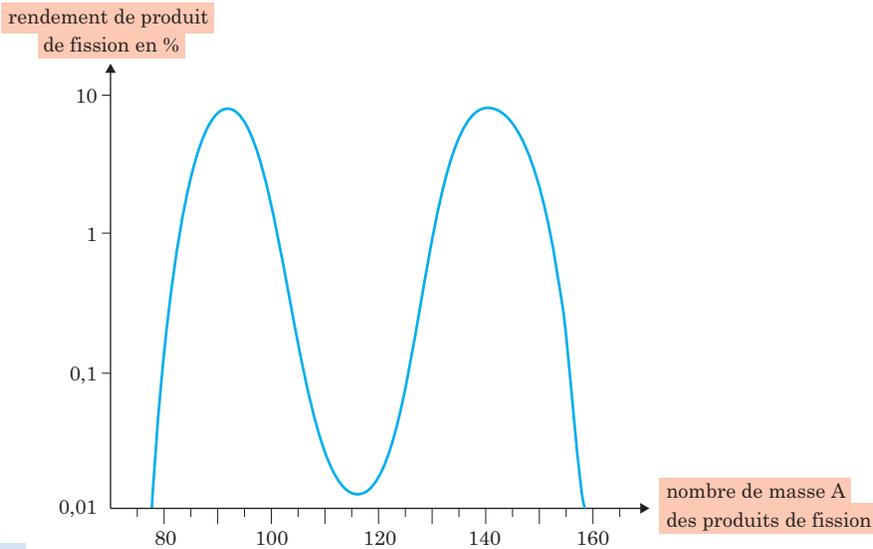


Fig. 3.16

Abondance des nucléides produits par la fission de l'uranium-235.

### 3.7.2 Fusion nucléaire

Lorsque deux (ou plusieurs) noyaux d'atomes légers s'assemblent pour donner un noyau plus lourd, on parle de **fusion nucléaire** ou réaction **thermonucléaire**. Le nouveau noyau possède une masse inférieure à la somme des masses des noyaux qui ont fusionné. La perte de masse s'est transformée en énergie (selon la relation  $E = mc^2$ ). C'est ce qui explique pourquoi la fusion nucléaire dégage une énorme quantité d'énergie. La difficulté de cette technique réside dans le fait qu'il n'est pas aisé de rapprocher des noyaux d'atomes. En fait, ce phénomène ne peut avoir lieu qu'à des températures voisines de plusieurs millions de degrés, celles qui sont atteintes au centre des étoiles. A ces températures, les noyaux ont une telle énergie cinétique qu'ils peuvent entrer en collision et fusionner. Dans le Soleil, la fusion des noyaux d'hydrogène se déroule en plusieurs étapes, mais celle qui dégage le plus d'énergie est la réaction qui a lieu entre le deutérium et le tritium pour donner un noyau d'hélium :



Cette réaction libère près de 17 MeV ( $\sim 2,8 \cdot 10^{-12}$  J)

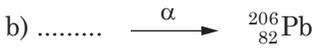
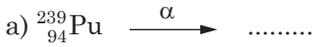
Une bombe à fission nucléaire dégage suffisamment d'énergie pour permettre une réaction thermonucléaire. C'est ce qu'il se passe quelques instants dans une bombe H.

La fusion nucléaire a plusieurs avantages : à quantité égale de matière, elle dégage quatre fois plus d'énergie que la fission ; les éléments

### 3.9 EXERCICES

**3.9.1** Calculer l'énergie de liaison (en MeV) par nucléon, pour l'atome d'oxygène  $^{16}_8\text{O}$ . Pour le calcul, on considèrera que la masse d'un atome d'oxygène-16 est de 15,9994 u.

**3.9.2** Compléter les équations de désintégration suivantes :



#### 3.9.3

- a) Calculer la constante de désintégration  $\lambda$  (en  $\text{jour}^{-1}$ ) du polonium  $^{210}_{84}\text{Po}$  sachant que son temps de demi-vie est de 94,3 jours.  
 b) Calculer après combien de jours l'activité du polonium sera 100 fois plus faible.

**3.9.4** Déterminer le temps nécessaire pour qu'il ne reste plus que le 20% de carbone-14 de ce qu'il y avait à la mort d'un organisme ( $t_{1/2} = 5730$  ans).

**3.9.5** On a mesuré qu'un squelette de pharaon découvert dans un sarcophage, avait une activité de 8,4 désintégrations par minute. Sachant que l'activité du carbone-14 d'un organisme vivant est d'environ 14,9 désintégrations par minute, depuis quand est mort ce pharaon? ( $t_{1/2} = 5730$  ans).

Le premier nombre quantique ( $n$ ) correspond au niveau d'énergie, le deuxième ( $l$ ) au type d'orbitale ( $s, p, d, f$ ) qu'on appelle parfois sous-couche. Le troisième ( $m_l$ ) définit l'orientation de l'orbitale dans l'espace et le dernier ( $m_s$ ), appelé spin de l'électron porte la valeur  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ . Selon ce modèle, deux électrons du même atome ne peuvent en aucun cas être caractérisés par les 4 mêmes nombres quantiques.

Dans ce modèle, il faut tenir compte des différents points suivants :

- Chaque niveau d'énergie possède un nombre de types d'orbitales (ou sous-couches) correspondant au numéro du niveau :
  - niveau 1 : 1 type d'orbitale ( $s$ ) ;
  - niveau 2 : 2 types d'orbitale ( $s$  et  $p$ ) ; etc.
- Les différents types d'orbitales (ou sous-couches) sont symbolisés par une lettre qui correspond aux qualificatifs anglais donnés aux différentes séries spectrales :
  - $s$  (*sharp*) ;
  - $p$  (*principal*) ;
  - $d$  (*diffuse*) ;
  - $f$  (*fundamental*).

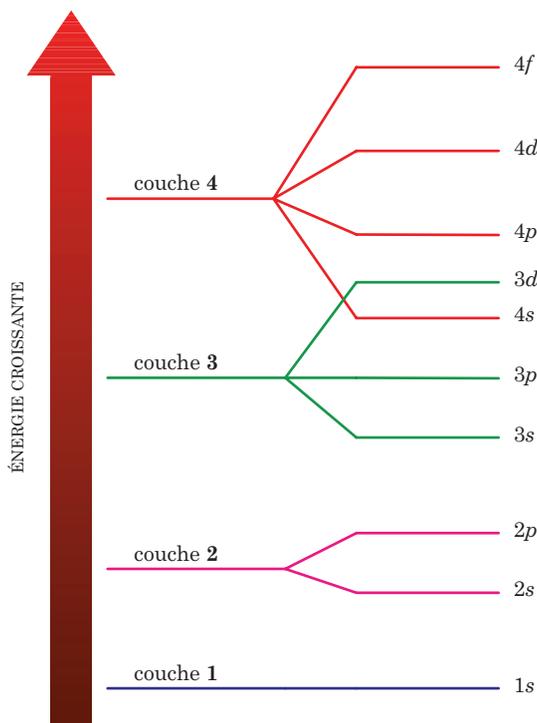


Fig. 4.12

Niveau d'énergie des couches et des sous-couches.

Il permet de détruire les bactéries pathogènes qui pourraient pénétrer avec les aliments. De plus, il favorise l'activité des enzymes du liquide gastrique qui ne sont actives qu'en milieu acide. L'idée qu'un état de stress augmenterait la production de HCl et attaquerait ainsi les parois de l'estomac est mise en doute par beaucoup de gastroentérologues. Il semble que l'apparition d'un ulcère d'estomac soit essentiellement liée à la présence d'une bactérie *Helicobacter pilori* (ou *Campilobacter pilori*) pour laquelle un simple antibiotique vient à bout. C'est pour cette raison que les ulcères gastriques sont devenus relativement rares.



Fig. 8.10

Paroi interne d'un estomac humain. Le suc gastrique contient de l'acide chlorhydrique (HCl(aq)).

#### 8.4.2 Molécules de type $H_xB$ où $B$ est un oxanion polyatomique

La règle des composés  $AB$  (où  $B$  est de type  $BO_x^{\dots-}$ ) n'est plus valable. Que le composé soit placé dans l'eau ou pas, on le considère toujours comme un acide.

$HB (= H_nBO_x)$	nom
<i>1 seule combinaison possible</i> ( $B$ est: B, C, Si)	acide ..... -ique

EXEMPLE



L'acide carbonique n'existe qu'en solution aqueuse. Il n'est donc pas possible de l'obtenir pur. Il résulte de la dissolution du gaz carbonique dans l'eau (§ 9.2.4), c'est pourquoi, il est présent dans toutes les boissons gazeuses (fig. 8.11). Par conséquent l'eau gazeuse est acide et sa valeur de pH est inférieure à 7.

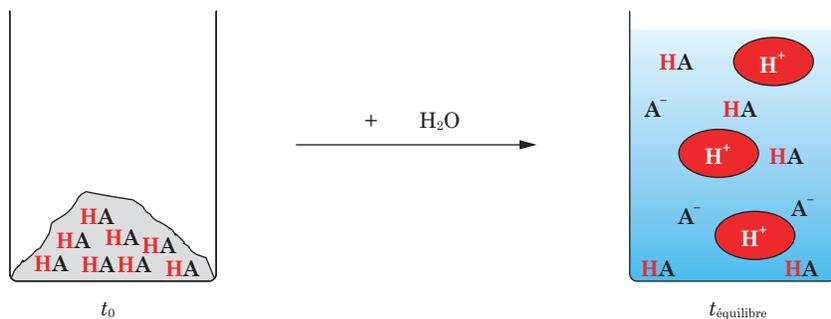


Fig. 13.7

Dissociation partielle d'un acide faible HA dans l'eau pure.

l'expression de la constante d'équilibre de la réaction s'écrit comme suit :

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

Comme il s'agit de la constante de dissociation d'un acide, elle se note généralement  $K_a$  (pour les bases elle se note  $K_b$ ), de sorte qu'on a :

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

$K_a$  est définie comme la constante d'acidité d'un acide faible. Souvent elle est très petite, c'est pour cette raison qu'on l'exprime plus volontiers sous sa forme logarithmique ( $\text{p}K_a$ ) :

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Par définition, un acide faible a un  $K_a < 1$  donc un  $\text{p}K_a > 0$ . Une liste des constantes  $K_a$  est donnée dans un tableau placé en fin du livre (tab. A7).

Le même raisonnement peut être fait pour les bases (attracteurs de protons).

Dans ce cas l'expression de la constante de basicité  $K_b$  est donnée par

$$K_b = \frac{[\text{B}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

et

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

Par définition, une base faible a un  $K_b < 1$  donc un  $\text{p}K_b > 0$ .

### 13.5.3 Calcul du pH d'une solution d'acide faible

Lorsqu'il s'agit d'un acide faible, le calcul est plus compliqué, puisque seule une partie de l'acide est dissociée et que, dans ce cas, la quantité de  $H^+$  présente dans la solution et déterminante pour le calcul du pH est différente de la concentration initiale en acide ( $C_0$ ). On doit alors faire intervenir un facteur supplémentaire qui tient compte du degré de dissociation de l'acide. Ce facteur de proportionnalité est pour les acides la valeur de  $K_a$  (tab. A7) et pour les bases celle de  $K_b$ .

#### Relation entre $[H^+]$ , $K_a$ , $C_0$

A partir de l'expression de la constante d'équilibre

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

et sachant qu'après dissociation d'un acide,  $[A^-]$  est égale à  $[H^+]$  et, pour un acide faible, qu'à l'équilibre la concentration en acide associé restant,  $[HA]$  est égale à  $C_0 - [A^-]$ ; on en déduit que  $[HA]$  est égale à  $C_0 - [H^+]$ , ce qui permet de simplifier l'expression de  $K_a$  de la manière suivante:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [H^+]}{C_0 - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{C_0 - [H^+]}$$

Pour calculer le pH d'une solution d'acide faible, on doit encore extraire  $[H^+]$  de cette relation. On obtient alors une équation de deuxième degré à une inconnue:

$$[H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot C_0 = 0$$

Une fois la valeur de  $[H^+]$  déterminée, on calcule le pH en utilisant  $pH = -\log [H^+]$ .

Cependant, si la solution est suffisamment concentrée ou si l'acide est particulièrement faible, soit dans le cas où  $C_0 > 100 K_a$ , on peut simplifier l'expression de  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_0 - [H^+]} \cong \frac{[H^+]^2}{C_0}$$

La concentration en  $H^+(aq)$  à l'équilibre est directement obtenue par :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0}$$

et  $pH = -\log [H^+]$

En prenant  $-\log$  de cette expression, on obtient l'équation :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Elle correspond à l'équation tampon (§ 13.7.1) appliquée à une solution indicatrice.

La couleur de l'indicateur dépend du rapport  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  qui est lui-même lié au pH de la solution. Pour qu'une des deux couleurs domine (correspond à celle de HInd ou à celle de  $\text{Ind}^-$ ), il faut que l'une des deux entités soit environ 10 fois plus concentrée que l'autre :

La couleur de HInd prédomine si :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(1/10) \quad \text{donc si : } \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

La couleur de  $\text{Ind}^-$  prédomine si :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(10/1) \quad \text{donc si : } \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$$

La réalité est moins rigoureuse car l'impression visuelle est subjective, elle dépend des couleurs de HInd et  $\text{Ind}^-$  et de la sensibilité de l'œil à distinguer ces couleurs.

Dans le domaine de virage, les espèces HInd et  $\text{Ind}^-$  présentent des concentrations assez proches l'une de l'autre, la couleur observée correspond alors au mélange des deux couleurs :

$$[\text{Ind}^-] \cong [\text{HInd}], \quad \text{alors } \text{pH} \cong \text{p}K_a$$

Par exemple, le méthylorange virant à l'orange signifie que le pH de la solution est proche de 3,4 (le  $\text{p}K_a$  du méthylorange étant de 3,4). Le choix de l'indicateur sera donc déterminant selon le titrage effectué (sect. 13.9).

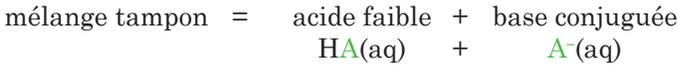
## 13.7 SOLUTIONS TAMPON

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie très peu avec l'ajout modéré d'acide ou de base. De telles solutions sont très fréquentes dans les milieux biologiques. Elles permettent de maintenir la stabilité du pH, condition indispensable au bon fonctionnement de nombreuses réactions biochimiques. En médecine, elles servent par exemple à contrôler les conditions de culture de cellules. En chimie, on les utilise entre autres pour étalonner les pH-mètres.

Pour pouvoir agir ainsi, la solution doit être constituée à la fois d'un acide faible (ou d'une base faible) et d'un sel de sa base (ou de son acide) conjuguée. On parle parfois de «solutions mixtes». La capacité tampon d'une solution est plus grande si les deux partenaires, l'acide et le sel de sa base conjuguée (ou la base faible et le sel de son acide conjugué), sont présents à des concentrations assez élevées et que celles-ci sont sensiblement les mêmes.

### Préparation d'une solution tampon

A une solution d'acide faible  $\text{HA}(\text{aq})$ , on ajoute une solution du sel de sa base conjuguée  $\text{XA}(\text{aq})$  de manière que les quantités chimiques en acide  $\text{HA}$  et en base conjuguée  $\text{A}^-$  soient pratiquement les mêmes. Selon le principe de Le Chatelier, l'ajout du sel va déplacer l'équilibre de dissociation de l'acide faible en faveur de son association. Ainsi, contrairement à la solution d'acide faible qui contient principalement la forme protonée, la solution tampon contient l'entité conjuguée en même concentration que celle de l'acide (il en va de même si la solution tampon est de nature basique). Ainsi, on a :



### Effet tampon

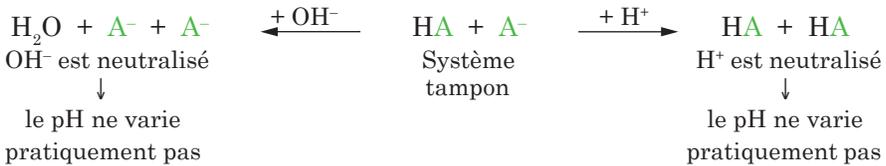
L'entité acide ( $\text{HA}$ ) va neutraliser l'ajout de base ( $\text{OH}^-$ ) en se déprotonant :



Alors que l'entité base conjuguée ( $\text{A}^-$ ) va réagir à un ajout d'acide ( $\text{H}^+$ ) en captant les protons :



On peut résumer cet effet ainsi :



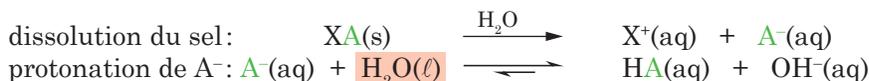
### 13.7.1 pH d'une solution tampon : équation de Henderson-Hasselbalch

L'équation de Henderson-Hasselbalch permet de calculer le pH de n'importe quelle solution tampon. Elle fait intervenir directement les concentrations stœchiométriques de l'acide faible et de sa base conjuguée dans le calcul. Considérons qu'on est dans des systèmes tampons qui ne sont pas dans des valeurs de pH extrêmes.

Dans une solution où seul l'acide faible  $\text{HA}$  est présent, la concentration de la base conjuguée  $\text{A}^-$  dépend uniquement de la constante de dissociation de l'acide et de ce fait elle est très petite, mais non nulle :



Dans une solution où seule la base conjuguée  $A^-$ , libérée par la dissolution du sel  $XA$ , est présente, la concentration de l'entité acide  $HA$  dépend uniquement de la protonation de la base conjuguée  $A^-$ , et de ce fait elle est petite, mais non nulle :



Dans le mélange tampon, on admet que la déprotonation de l'acide  $HA$  et la protonation de la base conjuguée  $A^-$  issue du sel sont si faibles que les concentrations des deux espèces du mélange sont pratiquement égales à celles de leurs concentrations initiales :

$$[HA] \cong [HA]_0$$

et

$$[A^-] \cong [XA]_0 \text{ que nous simplifierons par } [A^-]_0$$

La présence de l'acide faible et de sa base conjuguée correspond à un équilibre entre les deux espèces qu'on peut exprimer par :

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

En remplaçant les concentrations  $[A^-]$  et  $[HA]$  de la solution tampon, on obtient :

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]_0}{[HA]_0}$$

En passant aux logarithmes négatifs des deux membres de l'équation, on a :

$$-\log K_a = -\log \frac{[H^+] \cdot [A^-]_0}{[HA]_0}$$

Sachant que  $\log(ab) = \log(a) + \log(b)$ , l'équation prend la forme :

$$-\log K_a = -\log [H^+] - \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

En remplaçant  $-\log$  par la notation «p» nous obtenons :

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

### 13.9 TITRAGE ACIDO-BASIQUE

Le *titrage acido-basique* est un dosage d'acide ou de base, opéré par mesures volumétriques. Le titrage d'une solution acide s'effectue par l'ajout d'une solution basique de concentration connue. A l'inverse, celui d'une base se fait en additionnant une solution acide dont le titre (ou concentration molaire) est connu. La méthode consiste à déterminer le volume exact de solution de base (ou d'acide) nécessaire pour atteindre l'équivalence. Expérimentalement, la solution de concentration connue est ajoutée progressivement à l'aide d'une burette jusqu'à la neutralisation de la solution de concentration inconnue. La figure 13.25 présente le type de dispositif couramment utilisé pour effectuer un titrage.

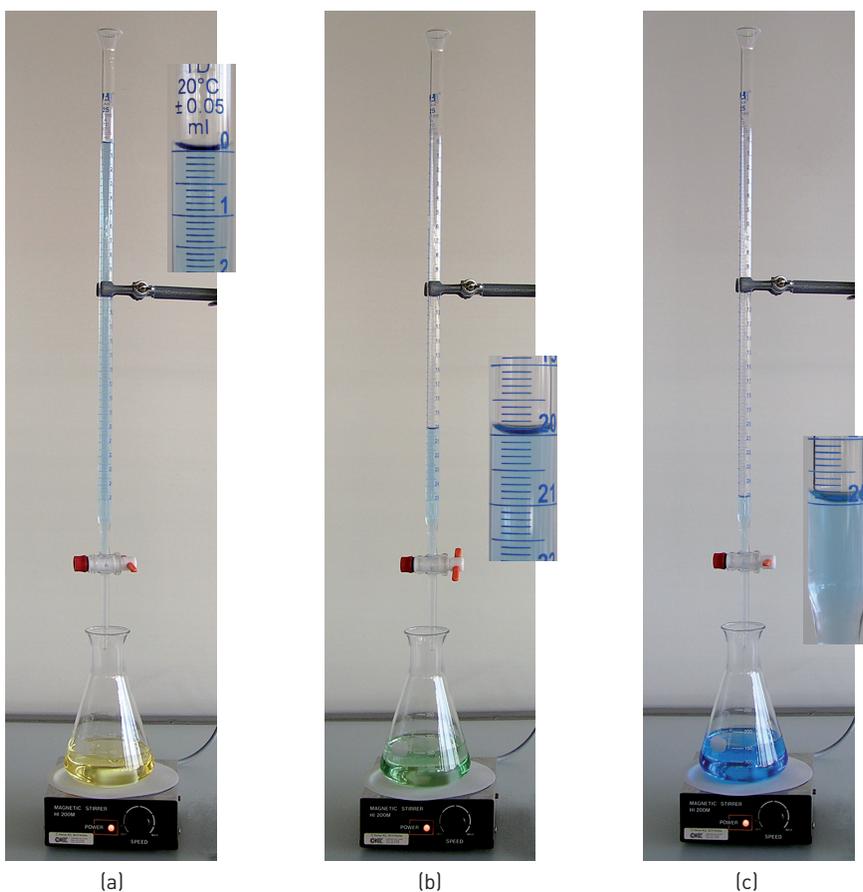


Fig. 13.25

Exploitation des changements de couleur du bleu de bromothymol, indicateur acido-basique, pour la mise en évidence du point d'équivalence lors du dosage d'un acide fort par une base forte. (a) Le bleu de bromothymol est jaune en milieu acide, (b) il est vert dans le virage (milieu neutre) et (c) bleu en milieu basique.

### 13.9.1 Mise en évidence du point d'équivalence

En pratique, le point d'équivalence peut être mis en évidence au moyen d'un indicateur coloré acido-basique ou à partir d'une courbe de titrage au pH-mètre.

#### A l'aide d'un indicateur coloré

La figure 13.25 présente le titrage d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH) en présence de bleu de bromothymol (indicateur acido-basique) ainsi que la variation de couleur de ce dernier, avant, au et après le point d'équivalence. Afin de mieux visualiser sur les photos le niveau de solution restant dans la burette, le bleu de bromothymol a également été ajouté à la solution de NaOH (placée dans la burette). En principe, il n'est ajouté qu'à la solution à titrer et le titrage est arrêté dès le changement de couleur de l'indicateur, soit, dès que l'équivalence est atteinte (fig. 13.25(b)). On lit alors sur la burette le volume de base ajouté pour y parvenir.

#### A l'aide d'une courbe de titrage

La courbe de titrage est obtenue en reportant les valeurs de pH mesurées régulièrement (au moyen d'une électrode de verre par exemple) en fonction des volumes de solution de base (ou d'acide) ajoutés (mesurés au moyen de la burette). Le point d'équivalence correspond au point d'inflexion de la courbe. Dans le cas du titrage d'un acide fort par une base forte (ou inversement), le point d'équivalence est obtenu à pH 7. Dans ce cas, le volume nécessaire pour atteindre l'équivalence est directement lu sur la courbe pour une valeur de pH de 7.

Au point d'équivalence du titrage d'un acide fort par une base forte (ou inversement), la valeur du pH = 7 à 25 °C.

En revanche, si le titrage est celui d'un acide faible (ou base faible), alors le point d'équivalence ne sera pas à pH 7. Dans ce cas, il peut être obtenu par la méthode des tangentes décrite ci-dessous :

1. Tirer une tangente à un point de la courbe, de préférence là où le changement de pente est le plus important.
2. Tracer une parallèle à cette tangente, qui touche la courbe à l'autre point de grande variation de pente.
3. Dessiner une perpendiculaire aux deux tangentes et en déterminer le point à mi-distance.
4. Dessiner une 3<sup>e</sup> tangente parallèle aux deux autres et qui passe par le point de mi-distance.
5. Le point d'intersection de cette 3<sup>e</sup> tangente avec la courbe de titrage correspond au point d'équivalence E (fig. 13.26)

### Cas de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est un triacide faible. Sur la courbe de titrage (fig. 13.28), on remarque 3 points d'équivalence correspondant chacun à la neutralisation d'un des protons de l'acide ( $E_1$  titrage de  $H_3PO_4$ ,  $E_2$  titrage de  $H_2PO_4^-$  et  $E_3$  titrage de  $HPO_4^{2-}$ ). Le troisième point est pratiquement invisible car l'acide titré  $HPO_4^{2-}$  est extrêmement faible.

L'acide phosphorique étant un triacide faible, ses différentes bases conjuguées vont réagir avec l'eau et influencer le pH aux différents points d'équivalence.



A chaque point de demi-équivalence, le pH est égal au  $pK_a$  de l'acide titré soit, 2,15 pour le premier, 7,21 pour le deuxième et 12,36 pour le troisième.

Sans pH-mètre, les points d'équivalence peuvent être déterminés au moyen d'indicateurs colorés appropriés. Pour mettre en évidence le premier point d'équivalence, il faut choisir un indicateur dont le domaine de virage est entre 3 et 5 (par exemple le méthylorange), pour le second, il doit être entre 9 et 11 (phénolphtaléine). Par contre, il n'est pas possible de mettre en évidence  $E_3$ , car la variation de pH est beaucoup trop faible au moment de l'équivalence.

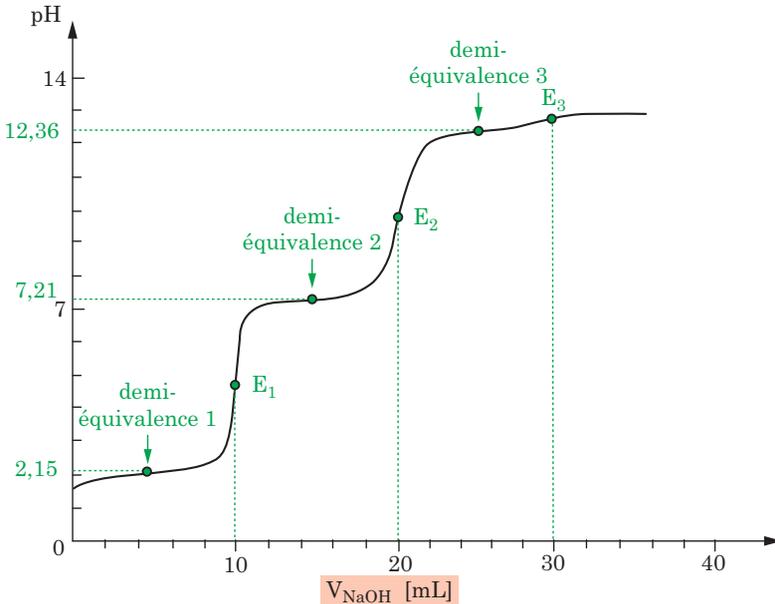


Fig. 13.28

Allure générale de la courbe de titrage de l'acide phosphorique par NaOH.

### Sels qui, dissous dans l'eau, rendent la solution acide

Après dissolution de sel de cuisine dans l'eau, on observe que la solution reste neutre, ni  $\text{Na}^+$ , ni  $\text{Cl}^-$  n'ont de caractère acido-basique. En revanche, la dissolution de chlorure de fer(III)  $\text{FeCl}_3$  dans de l'eau, rend la solution acide. Cela peut surprendre de prime abord car  $\text{FeCl}_3$  ne contient pas d'ion  $\text{H}^+$ . Comme l'ion chlorure n'a pas de caractère acido-basique (sinon une solution de sel de cuisine ne serait pas neutre), ça signifie que c'est l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  qui, en solution aqueuse, a un caractère acide.

On a vu au chapitre 6 (§ 6.5.3), que si un sel se dissout, ses ions se séparent et s'hydratent. Ça signifie qu'ils s'entourent de molécules d'eau. Si le cation métallique est petit ou fortement chargé, comme dans le cas de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , alors, il va attirer les paires libres d'électrons de l'oxygène et ainsi affaiblir la liaison O-H d'une (ou de plusieurs) molécule d'eau l'entourant. La molécule d'eau se rompt et libère un ion  $\text{H}^+(\text{aq})$  rendant ainsi la solution acide. Ce mécanisme est schématisé à la figure 13.30. Pour simplifier le dessin, seules les quatre molécules d'eau dans le plan sont représentées :

L'acidité est donc due à l'excès d'ions  $\text{H}^+$  issus de la dissociation de l'eau, et cette dissociation est provoquée par le cation métallique. Ceci n'a pas lieu avec des cations comme  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  car ces ions ne sont pas suffisamment chargés ou pas assez petits.

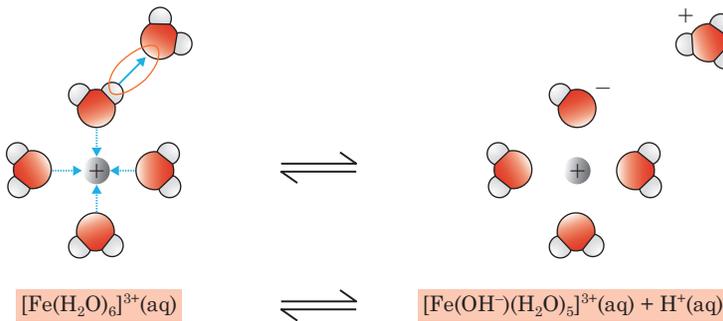


Fig. 13.30

Modèle du mécanisme d'acidification d'une solution par la dissolution d'un sel de Fe(III) : l'ion métallique au centre attire les paires libres de l'oxygène des molécules d'eau qui l'entourent affaiblissant une liaison O-H qui se rompt et libère un ion  $\text{H}^+$ .

### Sels qui, dissous dans l'eau, rendent la solution basique

Si l'acide et la base qui ont produit le sel sont tous les deux des électrolytes forts, alors la solution saline qui en résulte n'aura pas de caractère acide ou basique. Par contre, si l'acide  $\text{HA}$  est faible, sa base conjuguée  $\text{A}^-$  a un caractère basique. Ainsi, si on dissout du fluorure de potassium  $\text{KF}$  dans l'eau, la solution devient basique car l'ion fluorure  $\text{F}^-$  provient de l'acide fluorhydrique qui est un acide faible. En solution aqueuse l'ion fluorure s'associe avec un ion  $\text{H}^+$  issu de la dissociation d'une molécule d'eau. Il en résulte un excès d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  rendant la solution basique (fig. 13.31).

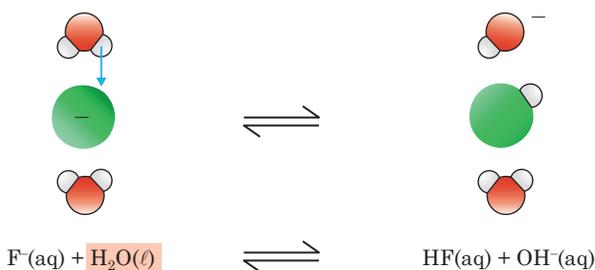


Fig. 13.31

Dans l'eau, l'anion  $\text{F}^{-}$  arrache un ion hydrogène à une des molécules d'eau, ce qui a pour conséquence de libérer un ion  $\text{OH}^{-}$  et de rendre la solution basique.

### 13.10.2 Effervescence

Si nous plaçons un peu de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans du vinaigre (solution diluée d'acide acétique), nous observons un fort dégagement de bulles nous indiquant qu'il y a production de gaz (fig. 13.32 (a)). Nous pouvons également observer la formation de bulles si nous versons quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}(\text{aq})$  sur du marbre qui est une roche métamorphique carbonatée (fig. 13.32 (b)). Dans les deux expériences, le sel carbonaté se dissout au contact de l'acide en produisant du gaz carbonique, ce qui donne lieu à une réaction d'effervescence.



(a)



(b)

Fig. 13.32

La réaction entre un sel carbonaté et une solution acide produit toujours un dégagement de  $\text{CO}_2$ : (a) poudre de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans du vinaigre, (b) acide chlorhydrique sur du marbre noir.

### Principe de l'effervescence appliqué à la dissolution d'une pastille de vitamine C

La fabrication de comprimés effervescents, comme par exemple ceux de l'aspirine ou de la vitamine C, utilisent avec profit la réaction d'effervescence, qui existe entre un acide et un ion carbonate ou hydrogénocarbonate. Dans l'exemple de la vitamine C (acide ascorbique,  $H_2Asc$ ) qui est un acide organique peu soluble, l'ajout de carbonates ou d'hydrogénocarbonates à la composition du comprimé va engendrer au contact de l'eau une réaction d'effervescence qui va favoriser la dissolution de la vitamine C (fig. 13.34) :

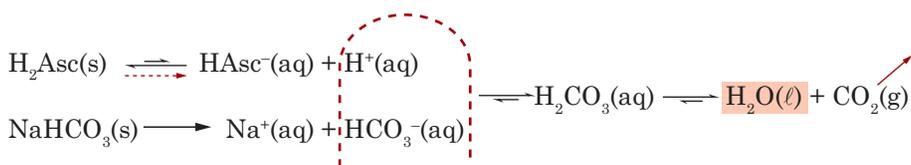


Fig. 13.34

Effervescence observée lors de la dissolution d'un comprimé de vitamine C (acide ascorbique) du commerce. Réaction due à la présence d'acide et d'hydrogénocarbonate dans le comprimé.

De manière générale, ce type de réaction d'effervescence permet d'augmenter la solubilité d'acides organiques peu solubles dans l'eau.

Sur l'emballage, l'indication d'hydrogénocarbonate de sodium est quelquefois déguisée sous l'ancienne appellation de bicarbonate de soude ( $NaHCO_3$ ). Si le comprimé effervescent contient de l'aspirine, c'est l'acide acétylsalicylique (principe actif de l'aspirine) qui va réagir avec la base ( $HCO_3^-$ ).

**13.11.18** Quel est le pH d'une solution d'acide acétique (éthanoïque) 1 M? ( $pK_a = 4,75$ )

**13.11.19** Quelles sont les valeurs de pH des solutions d'acide acétique suivantes:

- a) 0,1 mol/L
- b) 0,01 mol/L
- c) 0,001 mol/L

**13.11.20** Calculer la constante d'acidité  $K_a$  de l'acide formique (méthanoïque) HCOOH sachant que, si l'on dissout 2,3 g de HCOOH dans 500 mL d'eau, le pH de la solution est de 2,38.

**13.11.21** Quel est le pH d'une solution tampon constituée de 500 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2 mol/L et 500 mL de  $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$  2 mol/L?

**13.11.22** L'analyse d'une solution montre qu'elle contient de l'acide hypochloreux en concentration de 0,3 mol/L et de l'hypochlorite de potassium 0,2 mol/L. Déterminer le pH de cette solution.

**13.11.23** Le sang humain a un pH proche de 7,4. L'un des couples responsables de l'effet tampon est celui du gaz carbonique dissous et des ions hydrogénocarbonates:  $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$ . Sachant que la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous dans le sang est de  $1,36 \cdot 10^{-3}$  M et que  $pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,1$  à  $37^\circ\text{C}$ , déterminer la concentration en ion  $\text{HCO}_3^-$ .

*Indication:* le gaz carbonique est un gaz à caractère acide lorsqu'il est dissous dans l'eau. Commencer par donner l'équation de dissolution du gaz carbonique dans l'eau, puis déterminer les deux entités agissant comme tampon.

**13.11.24** Soit 200 mL d'une solution contenant 1 mole de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et 1 mole de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

- a) Quel est le pH de cette solution?
- b) Quel sera le pH de cette solution après ajout de 200 mL de HCl 0,5 M?

**13.11.25**

- a) Calculer le volume de solution de méthanoate de sodium ( $\text{HCOO}^- \text{Na}^+$ ) 0,2 M qu'il faut ajouter à 100 mL d'une solution d'acide méthanoïque 0,1 M pour que la solution finale présente un pH de 3,6.
- b) Au volume total de la solution préparée en a), on ajoute 50 mL de NaOH 0,1 M. Quel sera alors le pH de cette nouvelle solution?



Le principe de fonctionnement des airbags de voiture (développé dès les années 1990) repose sur trois réactions chimiques successives qui nécessitent les trois composés suivants:  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  et  $\text{SiO}_2$ . La première est déclenchée suite à une cascade de signaux: lors d'un impact violent repéré par différents capteurs, un signal électrique va amorcer l'inflammation d'un allumeur qui entraîne la décomposition de l'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$ . L'ion  $\text{N}_3^-$  est oxydé en diazote gazeux tandis que l'ion  $\text{Na}^+$  est réduit en sodium métallique :



La production d'un gaz à partir d'un solide conduit à l'expansion rapide du coussin qui se gonfle en quelques millisecondes. Les deux autres réactions servent à neutraliser les composés produits. Le sodium est dangereux car il réagit violemment à l'eau.  $\text{KNO}_3$  permet de l'oxyder pour éviter cet inconvénient. Il est lui-même réduit et produit également du diazote :



$\text{SiO}_2$  réagit avec  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  pour former des silicates de type  $\text{K}_2\text{Na}_2\text{SiO}_4$ . Les deux premières réactions sont des redox. Oxydation, réduction, réaction redox sont notamment expliquées dans ce chapitre.

### 14.7.4 Quelques exemples de piles caractéristiques

#### Pile Daniell

La pile Daniell est faite de deux *électrodes*, la première est constituée d'une lame de cuivre immergée dans la solution de  $\text{Cu}^{2+}$ , la seconde est constituée d'une lame de zinc immergée dans la solution de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin (fig. 14.25). Le **pont salin** est un tube de verre rempli d'une gélatine à forte teneur en électrolyte, par exemple du  $\text{KNO}_3(\text{aq})$ . Il permet d'assurer le contact électrique entre les deux *demi-piles* par le déplacement *d'ions* à travers le tube.

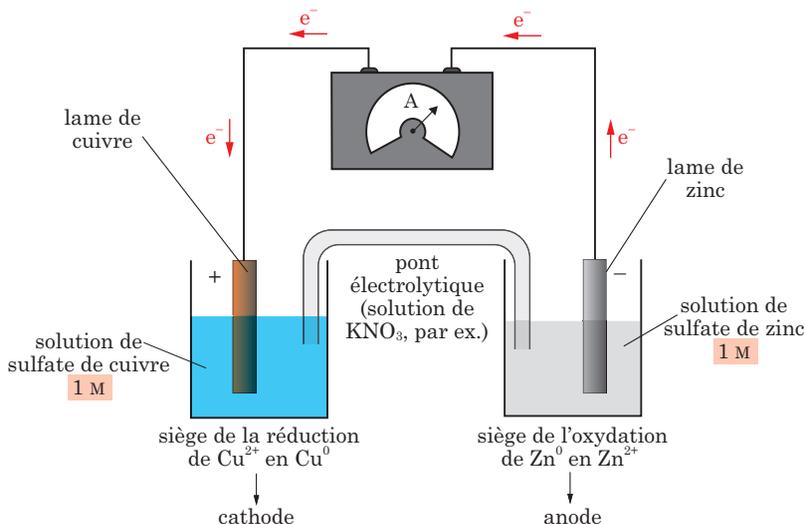
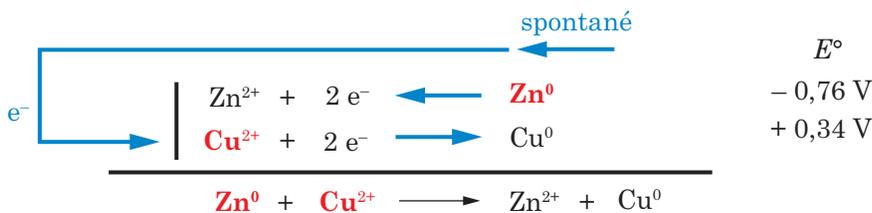


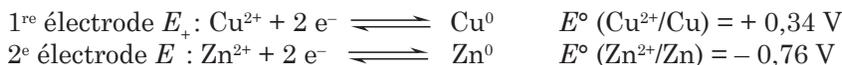
Fig. 14.25

Dispositif constituant la pile Daniell en fonction.

La réaction redox est :



Sa f.é.m vaut :



A courant nul, la différence de potentiel (ou f.e.m.) de cette pile vaut :

$$\Delta E = E_+ - E_- = + 0,34 - (- 0,76) = 1,1 \text{ V}$$

C'est la tension maximale que le voltmètre va mesurer pour cette pile dans les conditions standard. Diagramme de cellule de cette pile :



### Pile bouton

Ce sont des piles miniatures (fig. 14.26) utilisées pour les montres, les calculatrices, les appareils photographiques... Elles sont alcalines comme la pile Mallory mais contiennent un autre oxydant que le dioxyde de manganèse; il s'agit de l'oxyde de mercure(II)  $\text{HgO}$  ou de l'oxyde d'argent  $\text{Ag}_2\text{O}$ , ce qui permet d'obtenir une f.é.m de 1,35 V pour  $\text{HgO}$  et 1,40 V pour  $\text{Ag}_2\text{O}$ . L'intérêt des piles boutons est leur miniaturisation et une tension constante jusqu'à épuisement des réactifs.

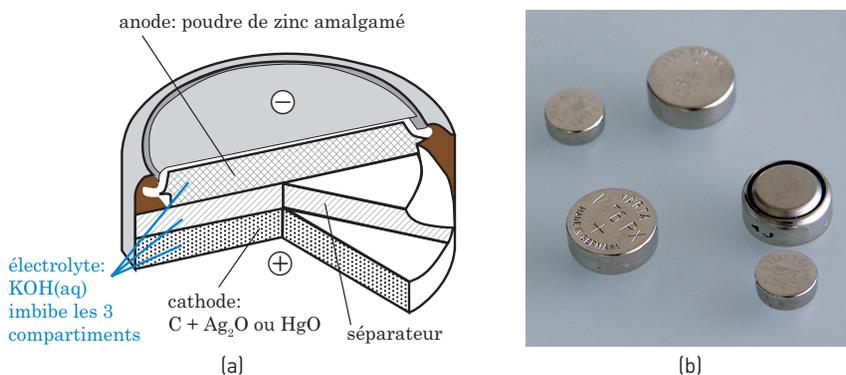
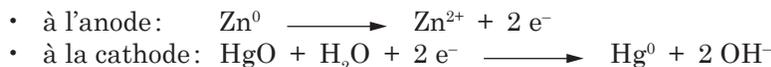


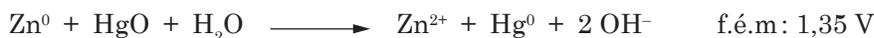
Fig. 14.26

(a) Schéma de la structure interne d'une pile bouton, (b) diverses piles boutons.

Au pôle négatif se trouve l'électrode de zinc (l'anode). Au pôle positif, l'électrode (cathode) est constituée d'un mélange de poudre de carbone et d'oxyde de mercure(II) ( $\text{C} + \text{HgO}$ ). L'électrolyte est une base forte ( $\text{KOH}$ ). Les réactions aux électrodes sont :



La réaction globale de la pile est :



Le diagramme de cellule est :



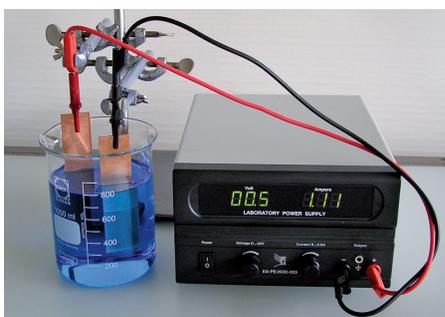
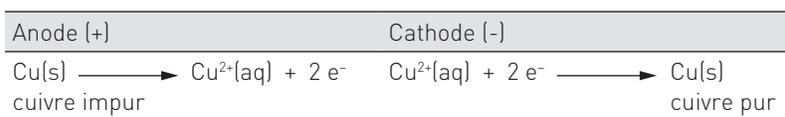
### 14.8.4 Quelques applications industrielles de l'électrolyse

#### Purification du cuivre par affinage électrolytique

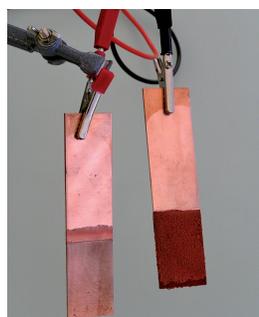
On procède à l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre(II) avec deux électrodes en cuivre (fig. 14.36 (a)). L'anode est constituée de cuivre impur et la cathode de cuivre pur. Au cours de l'électrolyse, du cuivre se dépose sur la cathode et l'enrichit ainsi en cuivre pur. Au même moment, l'anode se dissout dans la solution de sulfate de cuivre formant des ions cuivre(II). En se dissolvant, l'anode abandonne ses impuretés dans la solution. Progressivement, la cathode s'épaissit et l'anode s'amincit (fig. 14.36 (b)).

En fin d'électrolyse, les anodes sont pratiquement dissoutes alors que les cathodes sont augmentées en cuivre métallique.

Les réactions aux électrodes sont les suivantes :



(a)



(b)

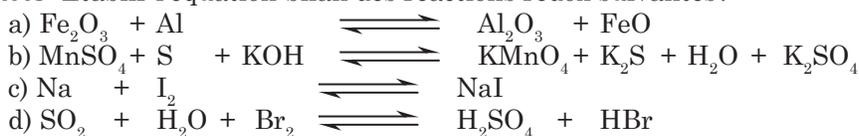
Fig. 14.36

(a) Dispositif de laboratoire d'une purification de cuivre métallique par électrolyse, (b) lames de cuivre après électrolyse : à gauche, l'électrode impure et à droite celle sur laquelle se dépose le cuivre pur.

#### Production d'aluminium par électrolyse de la bauxite

L'obtention de métaux par électrolyse de leurs sels fondus est la meilleure méthode pour les isoler lorsqu'ils sont peu nobles (Li, Na, K, Mg, Al...). L'électrolyse de leurs sels dissous ne permet pas d'obtenir les métaux car ce sont les ions  $\text{H}^+$  de l'eau qui se déchargent à leur place (§ 14.8.2). Une des électrolyses industrielles les plus importantes produit l'aluminium. Seuls les minerais contenant un important pourcentage d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont exploités car intéressants d'un point de vue économique. Le plus intéressant est la bauxite rouge que l'on trouve notamment dans le midi de la France (fig. 14.37). Son nom bauxite vient d'ailleurs du lieu de sa découverte: les Baux de Provence. Outre l'oxyde d'aluminium, ce minerai contient également de l'oxyde de fer (qui lui donne sa couleur rouge), de l'oxyde de titane et quelques autres impuretés.

**14.9.3** Etablir l'équation-bilan des réactions redox suivantes :



**14.9.4** Soit l'équation suivante :



Dire si ces affirmations sont correctes ou non :

- L'or subit une réduction.
- L'étain subit une oxydation.
- L'or est un capteur d'électrons.
- Le chlore est un donneur d'électrons.
- L'étain gagne des électrons.
- L'or est réduit, c'est un oxydant.

**14.9.5** Indiquer si les affirmations suivantes sont correctes ou non. Quand une substance est oxydée, elle :

- donne des électrons,
- réagit avec l'oxygène,
- libère de l'oxygène,
- capte des électrons.

**14.9.6** A l'aide de l'échelle des potentiels redox, indiquer les cases du tableau où il y a réaction. Quand celle-ci a lieu, indiquer le schéma de la réaction et en établir l'équation-bilan :

ion présent halogène	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\text{Cl}_2$			
$\text{Br}_2$			
$\text{I}_2$			

**14.9.7** A l'aide de l'échelle des potentiels redox, indiquer le schéma de la réaction et établir l'équation-bilan des réactions d'oxydoréduction pour les paires de couples Ox/Red suivantes :

- $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$
- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$

# ÉQUILIBRES DE SOLUBILITÉ

Les sels ne se comportent pas tous de la même manière s'ils sont placés dans l'eau. Certains se dissolvent facilement, d'autres plus difficilement, d'autres encore sont pratiquement insolubles. Les différences de solubilité des sels permettent de comprendre la présence, dans la nature, de certains minerais ou de certains ions dans les cours d'eau. Ainsi, c'est parce que les oxydes forment souvent des sels insolubles, que des minerais comme l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou la bauxite (principalement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et un peu d'oxyde de fer) se trouvent dans la nature sous forme solide. En revanche, les sels de nitrates étant tous solubles, leur teneur peut être assez élevée dans les eaux souterraines des régions agricoles. Une haute teneur en nitrate dans les eaux de boisson et les aliments pose un problème pour la santé. Les enfants en bas âge ont une faible acidité gastrique, ce qui permet aux bactéries intestinales de transformer les nitrates ingérés en nitrites. Malheureusement, les nitrites interfèrent avec l'hémoglobine conduisant alors à un manque d'oxygène tissulaire. Ce problème d'oxygénation peut aussi avoir lieu chez les adultes souffrant d'insuffisance cardiaque. De plus, les nitrites présents dans l'organisme peuvent induire la formation de nitrosamines, des composés potentiellement cancérigènes.

## 15.1 RÈGLES DE SOLUBILITÉ

La **solubilité** d'une substance indique sa capacité à se dissoudre dans un solvant, par exemple l'eau. Par convention, un sel est considéré comme soluble lorsque sa solubilité est supérieure à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Quand celle-ci est inférieure à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on dit que le sel est insoluble. Pour une concentration de  $0,01$  à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on dit qu'il est légèrement soluble. Cette classification est arbitraire et ne permet pas de prévoir quels seront les sels solubles, légèrement solubles ou insolubles dans l'eau. Cependant, il existe des règles empiriques, **règles de solubilité**, qui permettent de prévoir la solubilité de la plupart des sels selon la nature de leurs ions (tab. 15.1).

L'équation de la réaction est la suivante :



Le sulfate de calcium précipite pour autant que le produit des concentrations des ions  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  dépasse la valeur du  $K_s$  qui est de  $3,75 \cdot 10^{-5}$ . Pour détecter la présence d'ions à des concentrations plus faibles, il faut provoquer la formation d'un sel sulfaté encore moins soluble comme, par exemple, celle du sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) dont le  $K_s$  est de  $1,05 \cdot 10^{-10}$ . Dans ce cas, on ajoutera une solution aqueuse de  $\text{Ba}^{2+}$  à la solution à tester.

### 15.7.2 Détection de traces de sulfate par précipitation de $\text{BaSO}_4$ en milieu neutre

Reprenons la solution obtenue lors de la précipitation de  $\text{CaSO}_4$  illustrée à la figure 15.8. Puisque le mélange de  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  et  $\text{CaCl}_2(\text{aq})$  conduit à la précipitation de  $\text{CaSO}_4$ , nous pourrions supposer que la nouvelle solution, débarrassée de son précipité, ne contient plus du tout d'ions sulfate et ce d'autant plus que la solution de sulfate était en défaut par rapport à celle de calcium et non l'inverse. Pour le savoir, nous essayons de tester l'éventuelle présence de traces d'ions sulfate par ajout d'une solution aqueuse de  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ . Expérimentalement, nous commençons par éliminer le précipité de sulfate de calcium par centrifugation, puis nous ajoutons au filtrat (fig. 15.9(b)) une solution d'un sel de baryum soluble, soit  $\text{BaCl}_2(\text{aq})$ . Nous observons alors la formation d'un précipité blanc de sulfate de baryum,  $\text{BaSO}_4$  (fig. 15.9(c)). La formation du précipité de  $\text{BaSO}_4$  montre qu'il restait bien des ions  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  dans le filtrat.

L'équation de la réaction est la suivante :



La précipitation du sulfate de baryum indique la présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le filtrat. La détection du sulfate résiduel par addition de chlorure de baryum est possible car la solubilité de  $\text{BaSO}_4$  est très faible dans l'eau. Elle est inférieure à celles de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , et  $\text{BaCl}_2$ .

On peut déterminer les conditions quantitatives nécessaires pour observer un précipité de  $\text{BaSO}_4$  dans le filtrat (b) de la figure 15.9.

La concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  dans le filtrat (b) correspond à celle d'une solution saturée de  $\text{CaSO}_4$ . On a donc :

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-5}$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_s} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ dans le filtrat (b)}$$

c) Solubilité en milieu acide :

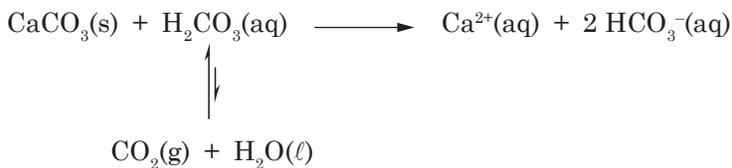
$$S' = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^2} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-16}}{4} \left(1 + \frac{0,1}{4 \cdot 10^{-10}}\right)^2} = 1,68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(S' = 1,68 \cdot 117,5 = 197,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$$

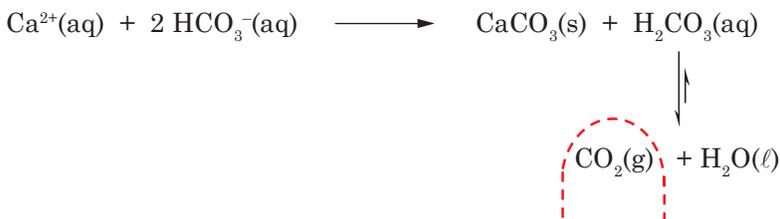
## 15.10 QUELQUES EXEMPLES DE PHÉNOMÈNES LIÉS AUX ÉQUILIBRES DE SOLUBILITÉ

### 15.10.1 Formation de stalactites

La formation des stalactites et stalagmites est directement liée aux **équilibres** de solubilité. Le  $\text{CaCO}_3$  sous forme de calcaire est une roche sédimentaire qui s'est formée dans des océans aujourd'hui disparus. Le carbonate de calcium est très peu soluble. Cependant, en présence d'une solution d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ , les carbonates réagissent en produisant de l'hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ . Or l'hydrogénocarbonate de calcium  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  est nettement plus soluble que le carbonate de calcium. Le calcaire se dissout alors et infiltre la roche sous forme de solution riche en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . La réaction peut être représentée par l'équation suivante :



On voit que la réaction est dépendante de l'équilibre de dissolution du gaz carbonique. C'est pourquoi, si l'eau, riche en hydrogénocarbonate de calcium, arrive dans un endroit où le gaz carbonique peut s'échapper, comme par exemple dans une grotte, l'équilibre est alors déplacé en faveur de la formation de carbonate de calcium, un sel beaucoup moins soluble. La réaction peut être représentée ainsi :



## LES COMPLEXES DES MÉTAUX DE TRANSITION OU COMPOSÉS DE COORDINATION

Ces composés sont d'une grande importance dans les sciences de la vie car ils participent à de nombreuses réactions biochimiques. Par exemple, l'hémoglobine et la myoglobine sont toutes deux des protéines qui permettent le transport de l'oxygène chez les vertébrés. L'hémoglobine se trouve dans les globules rouges, tandis que la myoglobine est localisée dans les muscles. Ces deux protéines ont des structures assez semblables. Leur capacité à transporter l'oxygène est due à la présence d'un groupe non protéinique: l'hème. Ce groupe est un complexe de fer, constitué d'une partie organique appelée protoporphyrine associée à un ion fer(II) (fig. 16.1 et § 16.7.4). La vitamine B12 (ou cobalamine) est également un composé de coordination. Cette vitamine hydrosoluble est indispensable à la fabrication de neurotransmetteurs, médiateurs chimiques qui assurent la transmission de l'influx nerveux. Les cobalamines ont une structure chimique proche de celle de l'hème mais dans le cas de la vitamine B12, l'atome central est un ion cobalt d'où son nom cobalamine.

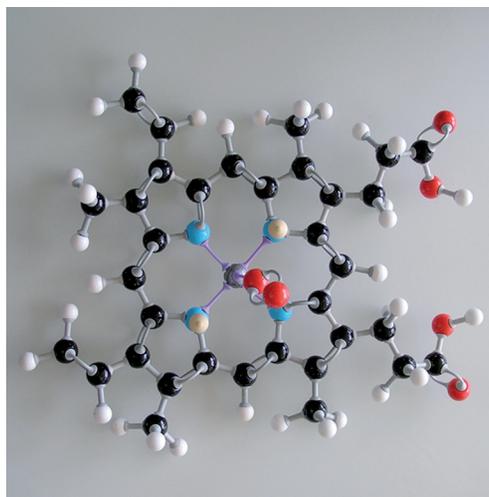


Fig. 16.1

Représentation du complexe  $\text{O}_2$ -protoporphyrine-fer(III) à l'aide d'un modèle à boules.

## 16.1 DÉFINITIONS

Un composé de coordination est formé d'un ion métallique (rarement d'un atome) entouré d'un petit nombre de molécules ou d'anions. La plupart des métaux des composés de coordination sont des métaux de transition. Les molécules ou les anions qui entourent l'ion métallique et lui sont directement attachés sont appelés **ligands**. Ce nom vient du verbe latin *ligare* qui signifie lier. Le nombre d'atomes liés au cation (ou atome) métallique central est appelé le **nombre** (ou **indice**) **de coordination**. Les complexes des métaux de transition sont souvent nommés composés de coordination pour insister sur le fait que la liaison entre le ligand et le métal est une liaison de coordination. Dans la formule chimique, la partie complexe, c'est-à-dire l'ion métallique (ou métal) coordinateur et ses ligands, est indiquée dans une parenthèse carrée. On écrit en dehors de la parenthèse, les éléments qui ne sont pas liés par le même type de liaison. Ce sont en général des ions. Ceux-ci sont placés après les crochets s'il s'agit d'anions ou avant s'il s'agit de cations. Le tout forme un sel dont la partie cationique ou la partie anionique est de type complexe. Par exemple, le sel  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  est constitué de deux anions chlorure  $\text{Cl}^-$  et du cation complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Tandis que le sel  $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$ , est formé d'un cation cobalt(II) et d'un anion complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .

## 16.2 LIAISON DE COORDINATION DANS LES COMPLEXES

Les liaisons dans les **complexes** sont des liaisons de coordination car l'ion métallique central qui est déficient en électrons (acide de Lewis) s'entoure de ligands qui eux sont riches en électrons (sous forme de paires libres d'électrons, base de Lewis). Gilbert Lewis a étendu la définition des acides et des bases afin d'englober les composés qui présentent des propriétés acides ou basiques mais qui ne sont pas donneurs ou attracteurs d'ions  $\text{H}^+$ . Sa définition est la suivante :

Un acide de Lewis est un receveur d'un doublet d'électrons.

Une base de Lewis est un donneur d'un doublet d'électrons.

Dans sa théorie, Lewis explique qu'une base et un acide sont les partenaires d'un couple pouvant se combiner grâce au doublet d'électrons de la base et former ainsi une nouvelle espèce appelée **complexe**. Le doublet d'électrons qui permet le lien entre les deux entités forme une liaison appelée **liaison de coordination** (fig. 16.2).

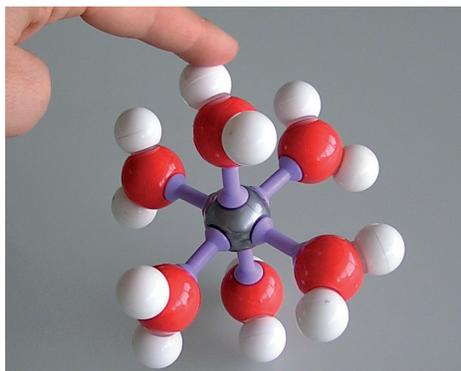
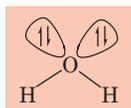


Fig. 16.4

Représentation du complexe octaédrique  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  à l'aide d'un modèle à boules.

L'ion complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  peut être formé car d'une part, l'eau est une molécule polaire qui possède deux doublets d'électrons libres, elle peut donc se comporter comme une base de Lewis :



D'autre part, le cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  étant déficient en électrons, il va exercer une attraction sur le pôle négatif de la molécule d'eau (fig. 16.5).

Les doublets d'électrons des six molécules d'eau vont se placer dans six orbitales vides de l'ion métallique et former six liaisons de coordination. Diverses mesures aux rayons X ont prouvé que l'ion cuivre peut effectivement s'entourer de six molécules d'eau. Cette structure est possible car  $\text{Cu}^{2+}$  possède un nombre suffisamment grand d'orbitales vides et parce que les molécules d'eau étant neutres, elles exercent peu de répulsion entre elles.

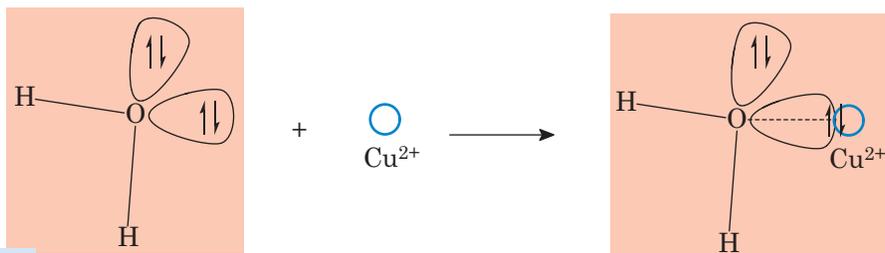


Fig. 16.5

Un seul doublet de la molécule d'eau forme une liaison  $\text{O}-\text{Cu}^{2+}$  car le deuxième doublet est mal orienté et ne peut pas se lier au même ion métallique.

a pour effet de modifier l'environnement électronique de l'ion métallique, ce qui se traduit par un changement d'énergie des électrons  $d$  de l'ion nickel(II). Ce changement d'énergie provoque une modification de la longueur d'onde absorbée par l'ion et par conséquent s'accompagne d'une modification de sa couleur. Pour plus de détails, voir le paragraphe 16.7.5.

## 16.5 NATURE DES LIGANDS

Les ligands sont des bases de Lewis. Pour pouvoir agir en tant que telles, ils doivent posséder au moins une paire libre d'électrons pouvant être partagée avec l'ion métallique central (acide de Lewis). C'est la raison pour laquelle les ligands sont tous des molécules ou des ions négatifs. S'il s'agit de molécules, celles-ci sont toujours polaires et possèdent au moins une paire libre d'électrons non encore partagée. S'il s'agit d'ions, ceux-ci sont toujours négatifs. Les deux ligands moléculaires les plus fréquents sont l'eau et l'ammoniac. Dès qu'un ligand permet la formation de plus d'une liaison de coordination, on parle de ligands **polydentés**. On les rencontre essentiellement parmi les ligands anioniques. Pour les plus courants on trouve, comme ligands **monodentés** (qui ne permettent qu'une seule liaison de coordination): le fluorure ( $F^-$ ), le chlorure ( $Cl^-$ ), le bromure ( $Br^-$ ), l'iode ( $I^-$ ), le cyanure ( $CN^-$ ), le thiocyanate ( $SCN^-$ ), comme ligands **bidentés** (qui permettent la formation de deux liaisons de coordination): l'oxalate ( $C_2O_4^{2-}$ ), l'éthylènediamine ( $C_2N_2H_8$ ) et comme ligands **hexadentés** (qui permettent la formation de six liaisons de coordination): l'éthylènediaminetétraacétate (abrégié EDTA<sup>4-</sup>).

Les atomes du ligand qui se lient à l'ion métallique sont appelés les **atomes liants**. Les ligands polydentés sont aussi appelés **ligands chélatants** et le complexe qui en résulte porte le nom de **chélate** (provenant d'un mot grec *khêlê*, signifiant pince). Les figures 16.13 et 16.14 présentent des chélates.

Trois ligands bidentés peuvent former un complexe octaédrique (fig. 16.13).

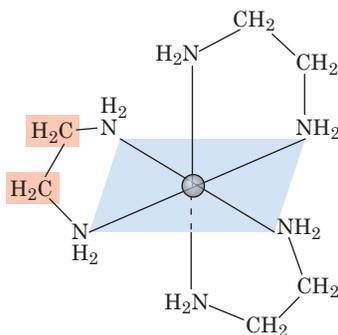


Fig. 16.13

Structure du complexe octaédrique métal - tris(éthylènediamine).

Le tableau 16.16 montre que le nom des ligands anioniques se termine par «o» mais pas celui des ligands neutres.

L'ion central (le métal coordinateur) conserve son appellation usuelle à condition que l'ion complexe possède une charge globale positive. Si l'ion complexe a une charge globale négative, le nom de l'ion central se terminera en **-ate**. Cependant, pour les deux éléments, cuivre et or, il se forme à partir de la racine latine (tab. 16.17).

**Tableau 16.17** Nom de quelques métaux coordinateurs dans les complexes anioniques.

Métal	Nom du métal dans le complexe anionique
aluminium	aluminate
argent	argentate
chrome	chromate
cobalt	cobaltate
cuivre	cuprate
fer	ferrate
manganèse	manganate
nickel	nickelate
or	aurate
plomb	plombate
zinc	zincate

Le nombre d'oxydation (N.O.) de l'ion métallique central est indiqué en chiffre romain dans une parenthèse, juste après le nom (tab. 16.18).

**Tableau 16.18** Exemples de nomenclature d'anions complexes.

Formule	Anion complexe
$[\text{AuCl}_4]^-$	tétrachloroaurate(III)
$[\text{CuI}_4]^{2-}$	tétraiodocuprate(II)
$[\text{FeEDTA}]^{2-}$	éthylènediaminétetraacétate(III)

La nomenclature des sels de composés de coordination suit les mêmes règles que celles appliquées aux sels formés par des ions simples :

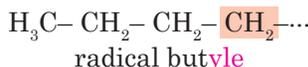
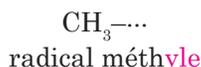
- NaCl: chlorure de sodium,
- [...].Cl: chlorure de (nom du complexe),
- Na[.....]: (nom du complexe avec la terminaison -ate pour l'ion métallique) de sodium.

Le tableau 16.19 présente deux exemples de nomenclature, l'un où la partie complexe est cationique et l'autre où elle est anionique.

### 18.4.5 Radicaux hydrocarbures

Un radical représente un «fragment de formule», c'est une partie de chaîne hydrocarbonée rattachée à un carbone d'une structure organique. On utilise souvent le symbole R (pour radical) pour le représenter dans les formules chimiques. On parle également de groupe *alkyle*, c'est pourquoi son nom se termine par *-yle*. Le nom des radicaux est indiqué avant la racine. S'il y a plusieurs radicaux, ils sont indiqués par ordre alphabétique, sans tenir compte des préfixes multiplicateurs.

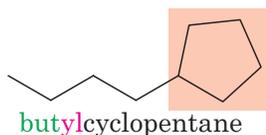
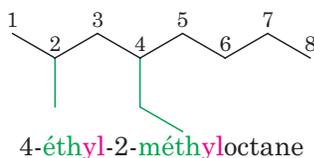
EXEMPLES



#### Règles de nomenclature des hydrocarbures avec radicaux

- Chercher la chaîne la plus longue. L'alcane à nommer sera un dérivé de celui correspondant à cette chaîne.
- Numérotter les atomes de cette chaîne de manière à ce que l'indice de l'insaturation, s'il y en a, soit le plus petit possible.
- S'il n'y a pas d'insaturation, la numérotation est choisie de manière que l'indice du radical soit le plus petit possible.
- Les chaînes ramifiées se numérotent du carbone «greffé» à la chaîne squelette, en s'éloignant de cette dernière.
- Si la chaîne est rattachée à un cycle, le cycle est prioritaire pour autant que la chaîne ne possède pas plus d'atomes de carbone que le cycle.

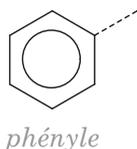
EXEMPLES



mais



Certains radicaux portent des noms particuliers. Par exemple, quand le groupe alkyle est issu du benzène, on ne parle pas de «benzényle» mais de *phényle*. Ci-dessous, deux exemples de radicaux non systématiques importants :



vinyle (ou éthényle)

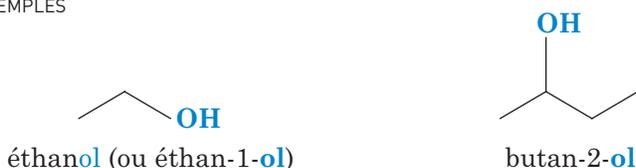
### 18.5.1 Alcools

Un alcool est un composé qui possède un groupement hydroxyle  $\text{-OH}$ , fixé sur un carbone :

- sa fonction est :  $\text{-O-H}$
- l'abréviation de sa fonction est :  $\text{-OH}$
- son nom se termine par  $\text{-ol}$

On attribue le plus petit indice au carbone porteur de la fonction hydroxyle.

EXEMPLES



Les alcools sont classés en trois catégories, selon le nombre d'atomes de carbone directement lié au carbone porteur de la fonction alcool de la molécule :

$\text{R}_1\text{CH}_2\text{-OH}$   
alcool primaire

$\text{R}_1\text{R}_2\text{CH-OH}$   
alcool secondaire

$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C-OH}$   
alcool tertiaire

Par conséquent, dans les deux exemples d'alcool précédents, l'éthanol est un alcool primaire alors que le butan-2-ol est un alcool secondaire.

Tout comme la molécule d'eau (§ 6.7.1), la fonction alcool a une forme coudée avec deux doublets d'électrons sur l'atome d'oxygène (fig. 18.20).



Fig. 18.20

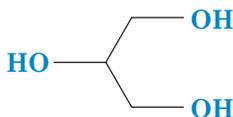
Forme coudée d'une molécule d'alcool.

Si leur chaîne hydrocarbonée est suffisamment longue, les alcools sont même solides. La fonction alcool permet la formation de ponts H, c'est pourquoi les petites molécules comme le méthanol et l'éthanol sont liquides à pression et température ambiante alors que le plus petit hydrocarbure

liquide dans les mêmes conditions est le pentane. La capacité à faire des ponts H explique également la raison pour laquelle les alcools de petite taille sont solubles dans l'eau (§ 7.2.2). Beaucoup d'alcools ont une odeur discrète, mais certains en ont une plus prononcée. C'est le cas de l'oct-1-én-3-ol qui présente une odeur caractéristique de champignons des bois. Si plusieurs fonctions alcool sont fixées sur la même molécule (de petite taille), de nombreux ponts hydrogène se créent et le composé devient alors visqueux.

### Cas particuliers

A température et pression standard, le *glycérol* (parfois encore appelé *glycérine*) est un liquide visqueux. Sa viscosité s'explique par le nombre élevé de ponts H que peut établir la molécule. Son nom vient du fait qu'il s'agit du dérivé alcool du monosaccharide le plus simple, le glycéraldéhyde (chap. 20). Ce composé intervient dans beaucoup de mécanismes biologiques. Il est aussi un des constituants des lipides, notamment des triglycérides (§ 21.2.1). C'est également un des précurseurs du mécanisme de la néoglucogenèse c'est-à-dire de la synthèse de glucose par la plupart des organismes supérieurs. Comme le glycérol se lie facilement aux molécules d'eau, il est ajouté dans les pâtes dentifrices (fig. 18.21) pour empêcher leur dessèchement. De plus, il leur confère un aspect brillant et leur donne un goût légèrement sucré.



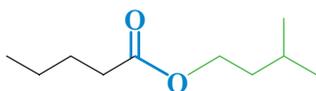
Propane-1,2,3-triol (ou *glycérol*)



Fig. 18.21

La pâte dentifrice contient souvent du propane-1,2,3-triol (*glycérol*), ceci afin de limiter son dessèchement.

Quand le groupe hydroxyle est porté par un noyau benzénique, on appelle cette sous-classe des alcools : les *phénols*. Le nom phénol est également donné au composé le plus simple de cette sous-classe. Le phénol est principalement utilisé pour la production de polymères comme les polycarbonates et résines époxydes (§ 24.6.3 et 24.5.2). C'est aussi un intermédiaire pour la synthèse de beaucoup de composés pharmaceutiques. Il existe également toute une variété de phénols naturels. C'est le cas par exemple du thymol, composé présent dans l'huile de thym et responsable principal de son odeur caractéristique ou encore l'eugénol, composé actif des clous de giroflles (fig. 18.22).

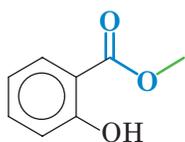


pentanoate de 3-méthylbutyle  
pentanoate *d'isopentyle*



Fig. 18.33

Le pentanoate *d'isopentyle* est l'un des constituants de l'arôme de pomme.



salicylate de méthyle



Fig. 18.34

Le *salicylate* de méthyle est l'un des principes actifs de certains baumes (comme la Fortalis, le Perskindol, l'Isola, le Capsicum N plus) servant à apaiser les douleurs musculaires.

Certains esters non volatils sont utilisés comme plastifiant dans la fabrication de polymères. Le PVC (sect. 24.3), normalement rigide, est rendu souple par ajout de divers *phthalates* (des esters de l'acide *phthalique*).

### 18.5.8 Amines

Les amines, molécules organiques dérivées de l'ammoniac, sont constituées des éléments carbone, hydrogène et azote. On classe les amines en trois catégories : amines primaires, secondaires ou tertiaires selon le nombre de carbones liés à l'azote.

- Amine primaire : l'azote est directement lié à un seul atome de carbone ( $R$ ).
- Amine secondaire : l'azote est directement lié à deux atomes de carbone ( $R_1, R_2$ ).
- Amine tertiaire : l'azote est directement lié à trois atomes de carbone ( $R_1, R_2, R_3$ ).



amine primaire



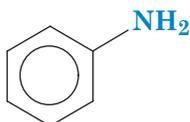
amine secondaire



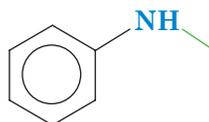
amine tertiaire

Les arylamines ont également des noms particuliers. Une des molécules les plus importantes est celle où la fonction amine est directement liée au cycle benzénique. Là encore, l'azote peut être substitué par des groupes alkyles. Dans le cas des arylamines, on précise toujours que la substitution se fait sur l'azote.

EXEMPLES



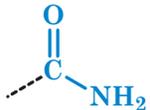
**benzénamine**  
phénylamine  
aniline



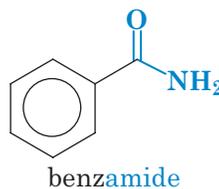
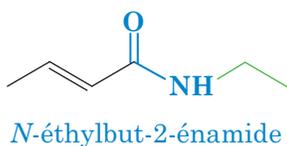
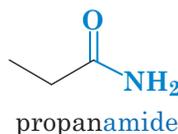
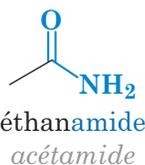
**N-méthylbenzénamine**  
N-méthylphénylamine  
N-méthylaniline

### 18.5.9 Amides

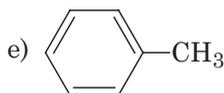
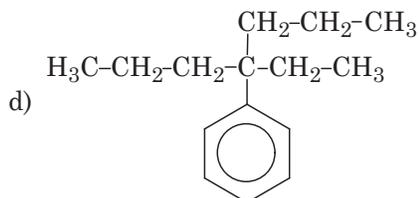
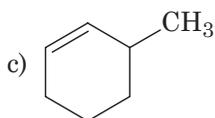
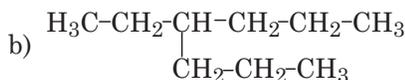
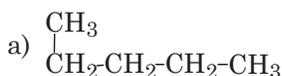
Un amide est un dérivé d'acide carboxylique. On parle d'*alcanamide*.

- sa fonction est : 
- l'abréviation de sa fonction est :  $-\text{CONH}_2$
- le nom est obtenu à partir de celui de l'acide dont il est issu. Le mot acide est supprimé et on remplace la terminaison «-oïque» ou «-ique» par **-amide**. Comme les amines, les amides peuvent être substitués sur l'azote. On le précise en ajoutant en préfixe les symboles *N-* ou *N,N-*.

EXEMPLES



**18.7.3** Donner le nom des molécules suivantes :



**18.7.4** Donner la formule semi-développée et topologique des composés suivants :

a) 2-méthylbutane

b) 4-propylhept-2-ène

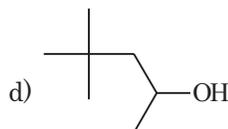
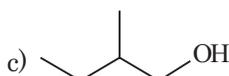
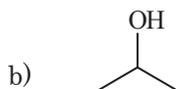
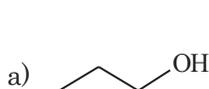
c) diphénylbutène

d) 1,3-diéthylbenzène

e) 4-*isopropyl*heptane

f) cyclobutylpentane

**18.7.5** Donner le nom des composés suivants :



**18.7.6** Représenter en formule semi-développée les alcools suivants :

a) butan-2-ol

b) but-2-én-1-ol (but-2-énol)

c) 3-méthylphénol

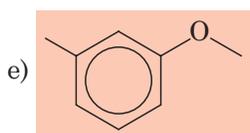
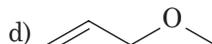
d) hexane-2,4-diol

**18.7.7** Donner une formule semi-développée ou condensée aux noms, et un nom aux formules chimiques des éthers suivants :

a) méthoxycyclohexane

b) propoxybutane

c) 2-éthoxy-2-méthylpropane



**18.7.12** Donner une formule (semi-développée, condensée ou topologique) aux noms, et un nom aux formules chimiques des amines suivants :

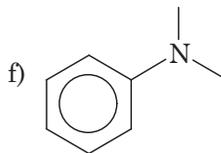
a) propanamine

b) *N*-méthylpropanamine

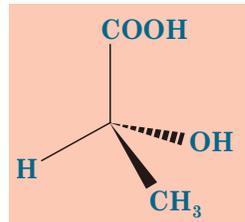
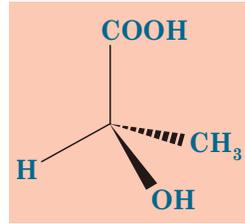
c) *N*-éthyl-*N*-méthylpropan-2-amine

d) hex-2-énamine

e)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$



**18.7.13** Indiquer si les amines de l'exercice précédent sont des amines primaires, secondaires ou tertiaires.



Les muscles fortement sollicités produisent de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque), un composé en partie responsable des crampes de l'effort.

Certains produits laitiers, comme le yogourt par exemple, contiennent aussi de l'acide lactique. Pourtant la consommation de yoghourt ne provoque pas de crampes musculaires!

C'est parce que ces deux molécules d'acide lactique, semblables en apparence, diffèrent en réalité par l'orientation spatiale de deux des quatre groupes différents qu'elles possèdent sur un atome de carbone. La différence entre ces deux isomères est minime, mais elle est suffisante pour conduire à des propriétés différentes dans l'organisme.

Dans les muscles on a majoritairement l'acide **(S)**-lactique tandis que dans le yogourt c'est essentiellement l'acide **(R)**-lactique.

Isomères, chiralité, notations **(R)** et **(S)**, toutes ces notions vont vous être présentées dans ce chapitre. Nous y verrons toute l'importance de l'ordre des atomes dans une molécule et de sa géométrie, pour ses propriétés physiques, chimiques ou biochimiques.

Ces deux molécules sont appelées des **isomères**. Le mot isomère vient des mots grecs *iso* (même) et *meros* (partie). En chimie, on parle d'isomères chaque fois qu'une formule brute correspond à plus d'un composé.

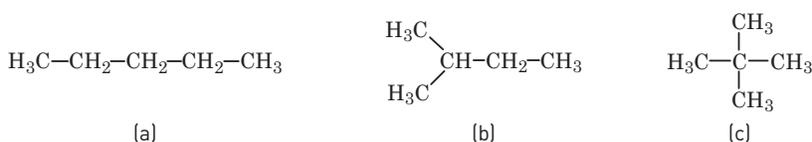
On fait encore la distinction entre deux catégories d'isomères : les **isomères de constitution** et les **stéréoisomères**. Les premiers sont des composés dont la formule moléculaire est identique, mais la séquence de l'enchaînement de leurs atomes est différente. Les stéréoisomères ont leurs atomes liés dans le même ordre ; par contre, c'est leur arrangement dans l'espace qui diffère. Parmi les isomères de constitution, on fait parfois la distinction entre les isomères de chaîne, de fonction ou de position. Dans la catégorie des stéréoisomères, on distingue les **isomères** de géométrie (isomères appelés *E-Z* ou *cis-trans*), conformationnelles et optiques.

## 19.1 ISOMÈRES DE CONSTITUTION

La classification des isomères de constitution en isomères de chaîne, de fonction ou de position permet une description plus aisée de ces différents composés.

### 19.1.1 Isomères de chaîne

Les isomères de chaînes sont des composés de même formule brute, mais l'arrangement des atomes de carbone de leur chaîne hydrocarbonée diffère. Par exemple, la variation de l'arrangement des atomes de carbone de l'hydrocarbure, dont la formule brute est  $C_5H_{12}$ , peut conduire à trois isomères (fig. 19.2).



**Fig. 19.2**

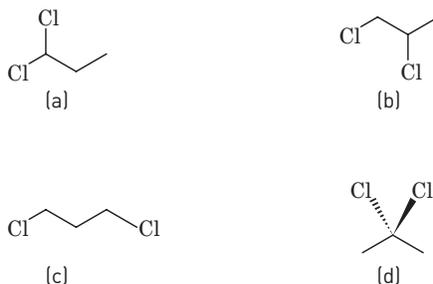
Les trois isomères de chaîne du  $C_5H_{12}$  : (a) pentane ; (b) 2-méthylbutane ou isopentane ; (c) 2,2-diméthylpropane.

Dans la série des alcanes, le nombre d'homologues augmente considérablement avec le nombre d'atomes de carbone. Il y a trois isomères de chaîne pour le pentane, cinq pour l'hexane, neuf pour l'heptane... Pour des composés insaturés, le nombre d'isomères de chaîne est souvent plus élevé du fait qu'un simple déplacement de la double liaison conduit à un nouveau composé (fig. 19.3).

### 19.1.3 Isomères de position

Ce sont des composés qui possèdent les mêmes fonctions avec hétéroatomes, mais celles-ci sont placées sur d'autres carbones de la chaîne hydrocarbonée. Généralement, le nom de ces isomères ne diffère que par l'indice de la fonction (fig. 19.6).

Comme dans le cas des isomères de fonction, il arrive fréquemment que des isomères de position soient également isomères de chaîne.



**Fig. 19.6**

Les quatre isomères de position du  $C_3H_6Cl_2$  : (a) 1,1-dichloropropane ; (b) 1,2-dichloropropane ; (c) 1,3-dichloropropane ; (d) 2,2-dichloropropane.

## 19.2 STÉRÉOISOMÈRES

Les trois types d'isomérisie qui suivent font partie de la catégorie des stéréoisomères. L'enchaînement des différents atomes est le même, mais c'est l'arrangement dans l'espace qui crée la différence. On verra que contrairement à ce que l'on pourrait penser, ces petites variations peuvent avoir de grandes conséquences sur les propriétés des composés. Le nom de ces isomères est identique, il faudra donc ajouter une information supplémentaire à ces derniers pour les différencier.

### 19.2.1 Isomères de géométrie (*E-Z* ou *cis-trans*)

L'isomérisie de géométrie ne se rencontre qu'avec les alcènes (rotation bloquée) et les cycloalcanes (rotation limitée). Pour les alcènes, elle est liée à la rigidité de la double liaison et aux angles de  $120^\circ$  formés par les liaisons des atomes de carbone de la double liaison. Pour rencontrer ce type d'isomérisie, il faut que chaque atome de carbone placé de part et d'autre de la double liaison soit porteur de deux substituants différents. Selon la nature de ces substituants, on utilisera la distinction *cis-trans* ou plutôt *E-Z* pour caractériser les deux isomères. On distingue quatre cas (fig. 19.7) :

- (a) Chaque carbone engagé dans la double liaison est porteur des deux mêmes substituants différents (fig. 19.7(a)).
- (b) Chaque carbone engagé dans la double liaison est porteur d'un atome d'hydrogène et d'un autre ou même substituant (fig. 19.7(b)).
- (c) Chaque carbone engagé dans la double liaison est porteur de deux substituants mais un seul porte également un atome d'hydrogène (fig. 19.7(c)).
- (d) Chaque carbone engagé dans la double liaison est porteur de deux substituants qui sont tous différents entre eux (fig. 19.7(d)).

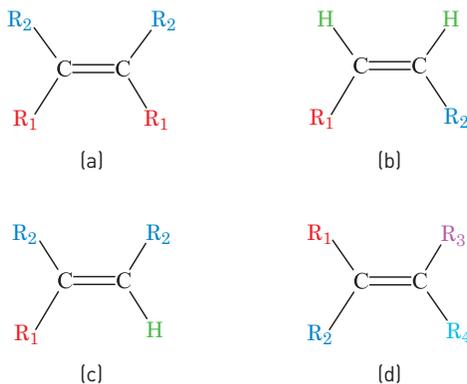


Fig. 19.7

Les quatre cas qui distinguent l'usage de la nomenclature *cis-trans* de *E-Z*.

L'indication *E/Z* peut être utilisée dans les quatre cas. Elle est plus moderne et plus générale. La distinction *cis/trans* est plus ancienne. Elle est encore souvent utilisée mais uniquement pour les cas (a) et (b) qui sont simples.

### Isomères *cis-trans* (ancienne notation)

*Cis* en latin signifie « du même côté » alors que *trans* signifie « à travers ». Pour les cas (a) et (b), on ajoute devant le nom, l'indication « *cis* » quand les substituants identiques (A – A, B – B ou H – H) sont placés du même côté de la double liaison. Dans le cas contraire, on utilise l'indication « *trans* » (fig. 19.8).



Fig. 19.8

La notation « *cis* » et « *trans* » permet de distinguer les deux isomères de géométrie du 1,2-dichloroéthène.

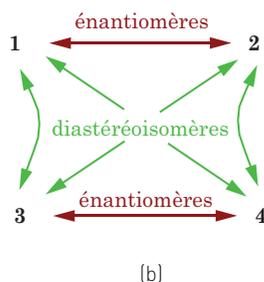
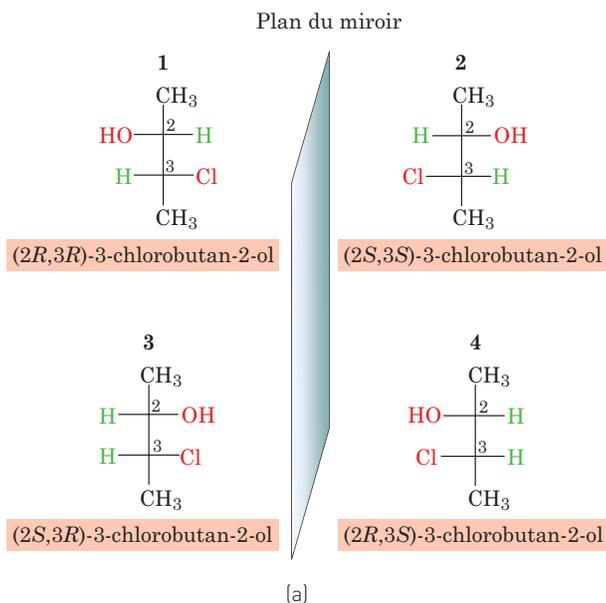


Fig. 19.22

Avec deux stéréocentres, le 3-chlorobutan-2-ol peut se présenter : (a) selon quatre configurations absolues ; (b) on distingue deux couples d'énantiomères  $[2R,3R]$  avec  $[2S,3S]$ , et  $[2S,3R]$  avec  $[2R,3S]$ , et quatre couples de diastéréoisomères  $[2R,3R]$  avec  $[2S,3R]$  ou avec  $[2R,3S]$ , et  $[2S,3S]$  avec  $[2S,3R]$  ou avec  $[2R,3S]$ . Les énantiomères sont image spéculaire l'un de l'autre alors que ce n'est pas le cas des diastéréoisomères.

encore possibles, celles pour lesquelles tous les stéréocentres ne sont pas inversés, comme par exemple une molécule  $(R,R)$  et une molécule  $(R,S)$ . Dans ce cas, elles ne sont pas image spéculaire l'une de l'autre. On les appelle des **diastéréoisomères** (fig. 19.22). Pour avoir des diastéréoisomères, il faut nécessairement plus d'un carbone asymétrique.

Contrairement aux énantiomères, les diastéréoisomères sont des composés distincts. Ils ont des propriétés physiques et chimiques différentes et de ce fait peuvent facilement être identifiés ou même séparés les uns des autres. Leurs points de fusion, d'ébullition, leurs masses volumiques ou encore leurs pouvoirs rotatoires ne sont pas les mêmes.



Saviez-vous que le «carburant» principal du cerveau est le sucre? C'est peut-être pour ça que, dès la naissance, les bébés sont attirés par le goût sucré. Le sucre utilisé par le cerveau est le glucose, c'est d'ailleurs le sucre le plus courant dans la nature. Ça n'est pas pour autant qu'il faille se gaver de bonbons à longueur de journées. Si le saccharose, autre nom du sucre de table, est un grand fournisseur de glucose, ce dernier est aussi présent sous forme de polysaccharides comme dans l'amidon par exemple. Un bon plat de pâtes ou un bol de riz nourrira très bien votre cerveau et ménagera vos dents. Pour les sportifs d'endurance, optez plutôt pour des aliments à index glycémiques assez bas. Et si vous voulez manger des bonbons tout en ménageant vos dents, alors choisissez ceux «sucrés» par des alditols.

Glucose, saccharose, polysaccharides, index glycémiques, alditols, ... le chapitre des glucides va vous expliquer ces termes, vous présenter les points communs et les différences dans les structures et les propriétés des sucres.

**Tableau 20.2** Comparaison de la composition de la matière sèche entre celle d'une espèce animale, l'homme, et végétale, l'épinard.

	Glucides	Lipides	Protides	Sels minéraux
homme	1%	38%	47%	14%
épinard	42%	4%	27%	27%

Les plantes synthétisent les glucides à partir de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) et d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). L'énergie nécessaire à cette synthèse est fournie par les rayons lumineux (les photons  $h\nu$ ). Celle-ci est captée par la chlorophylle, pigment vert présent dans les chloroplastes des plantes. Ce processus chimique, appelé **photosynthèse**, permet la transformation de l'énergie solaire en énergie chimique ainsi que la production d'oxygène (fig. 20.3).

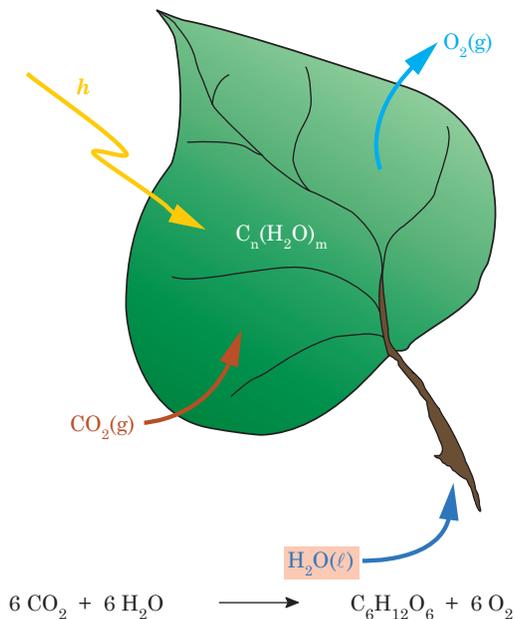
**Fig. 20.3**

Schéma du principe de la photosynthèse et équation chimique de la réaction.

Toutes les plantes ne synthétisent pas les mêmes glucides. Ainsi, le saccharose dont nous nous servons comme sucre de table est produit aussi bien par la canne à sucre que par la betterave sucrière (fig. 20.4).

la nature de la fonction carbonyle qu'ils portent, **aldose** pour aldéhyde et **cétose** pour cétone et en fonction du nombre d'atomes de carbone qu'ils possèdent: **triose** (3C), **tétrade** (4C), **pentose** (5C), etc. Ainsi un monosaccharide porteur d'une fonction aldéhyde et de cinq atomes de carbone est appelé aldopentose. La grande majorité des oses possède de trois à sept atomes de carbone. Les deux monosaccharides les plus simples sont le 2,3-dihydroxypropanal (glycéraldéhyde) et la 1,3-dihydroxypropanone (1,3-dihydroxyacétone) (fig. 20.7).

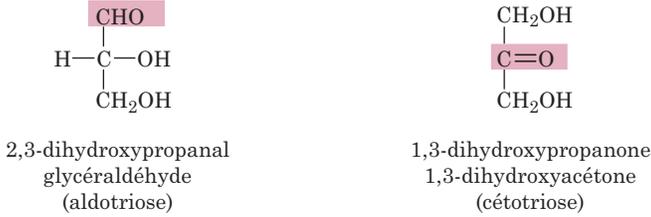


Fig. 20.7

Les deux monosaccharides les plus simples.

Les aldohexoses et dans une moindre mesure les aldopentoses sont de loin les sucres les plus abondants dans la nature. De par leur petite taille et la présence de groupes hydroxyles portés par chaque atome de carbone, excepté celui de la fonction carbonyle, les monosaccharides peuvent faire de nombreux ponts hydrogène et sont donc tous hydrosolubles.

Le **glucose**, également connu sous le nom de dextrose, sucre sanguin ou sucre de raisin (du grec *glykys*, sucré), appartient à la famille des aldohexoses. On le trouve à l'état naturel dans de nombreux fruits, dans le miel de même que dans le sang humain à des concentrations (*glycémie*) allant de 0,8 à 1 g/L (fig. 20.8).



(a)



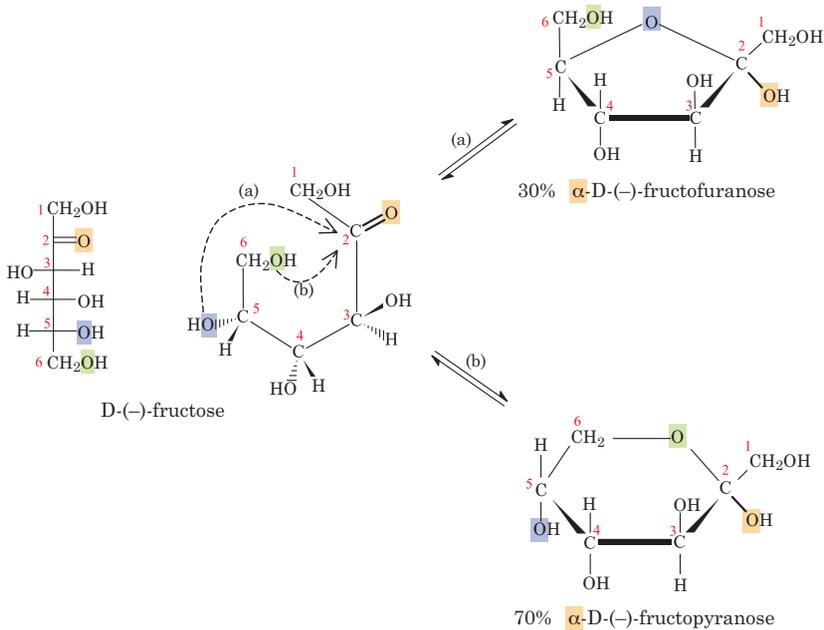
(b)

Fig. 20.8

Le glucose est présent: (a) en abondance dans le raisin (sucre de raisin); (b) et un peu dans les oignons dans lesquels il est stocké sous forme de réserve énergétique.

La cyclisation du fructose est particulière. Le groupe carbonyle étant une fonction cétone portée par le carbone C2, le cycle obtenu est normalement un cycle à cinq, soit un furane. Cependant, le fructose a plutôt tendance à former un cycle de type pyrane, soit un cycle à six. Pour y parvenir la fonction carbonyle réagit non pas avec la fonction hydroxyle portée par le dernier carbone asymétrique (C5) mais avec celui qui est relié au tout dernier atome de carbone (C6). Dans ce cas, le carbone C6 est directement pris dans le cycle. Cette réaction particulière est favorable puisqu'on obtient ~70% de D-(-)-fructopyranose contre seulement ~30% de D-(-)-fructofuranose (fig. 20.26).

Le tableau 20.27 décrit la démarche pour établir la projection de Haworth d'un glucide à partir de sa forme linéaire.

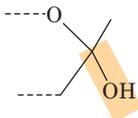


**Fig. 20.26**

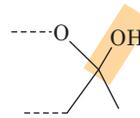
Représentation de la cyclisation du fructose conduisant aux deux formes cycliques : furanose et pyranose.

**Tableau 20.27** Démarche pour établir la projection de Haworth.

1. Représentation  $\alpha$  ou  $\beta$  des deux anomères obtenus par la création du groupe hémiacétal.



$\alpha$  : le OH de l'hémiacétal est en bas



$\beta$  : le OH de l'hémiacétal est en haut

### 20.4.3 Glycogène

Si au cours d'une journée, l'organisme n'utilise pas entièrement le sucre absorbé, il est stocké sous forme de glycogène dans les muscles et le foie. C'est une réserve d'énergie facilement libérable. Mais si l'organisme n'y fait pas appel dans la journée, le glycogène est progressivement transformé en graisse, une réserve d'énergie plus économique. Le foie et les muscles d'un adulte peuvent stocker jusqu'à 350 g de glycogène. Ce polymère peut contenir environ 30 000 unités glucose. Il a une structure très voisine de celle de l'amylopectine mais avec une fréquence de ramification plus grande (toutes les 10 à 15 unités glucose) (fig. 20.42).

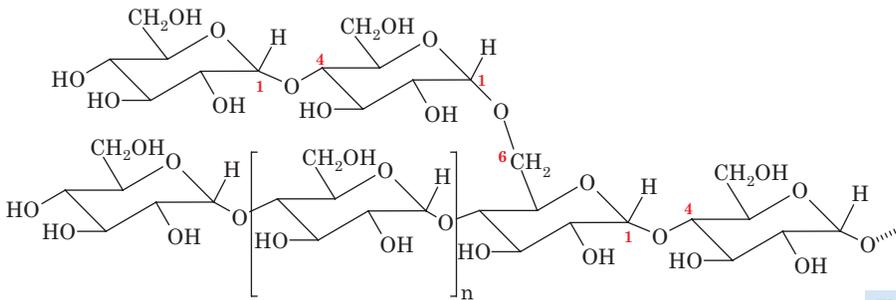


Fig. 20.42

Représentation de Reeves de la structure chimique du glycogène.

### 20.5 HÉTÉROSIDES

Il s'agit de molécules comprenant une partie glucidique et une partie aglycone. Seuls certains hétérosides ont un goût sucré.

La **glucosamine** est un hétéroside dérivé du glucose où le groupe hydroxyle  $-OH$  porté par le carbone C2 est remplacé par une fonction amine  $-NH_2$  (fig. 20.43). C'est un des composés de base du cartilage. Il est utilisé dans les traitements d'ostéoartrite, mais son efficacité n'a toujours pas été démontrée.

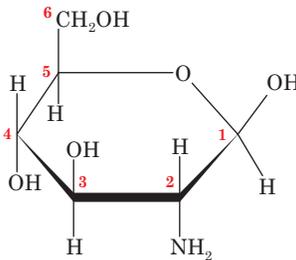
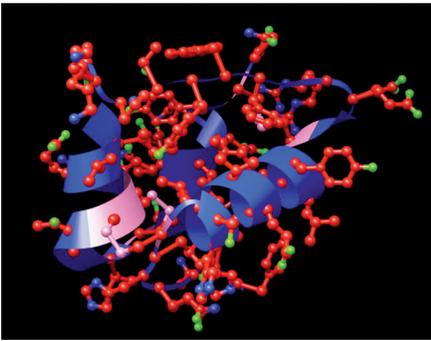


Fig. 20.43

Représentation de Haworth de la structure chimique de la  $\beta$ -D-glucosamine.

### 20.6.2 Rôle de l'insuline dans l'absorption des sucres

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, lorsque nous absorbons des glucides un pic glycémique apparaît signalant un taux trop élevé de sucre sanguin (plus grand que 1 g/L). Pour normaliser cette situation, le pancréas produit une hormone, appelée *insuline* (fig. 20.47), qui permet au glucose de pénétrer dans les cellules. C'est là qu'il va fournir l'énergie nécessaire à toutes les réactions chimiques du métabolisme. Nous parlons parfois de carburant de la cellule. Lorsque le pancréas n'arrive plus à produire d'insuline, nous tombons malades : nous devenons diabétiques. Un état de faiblesse générale parfois associé à une perte de poids inexplicable, sont les premiers symptômes de la maladie. Un apport extérieur d'insuline est alors nécessaire pour y suppléer. L'insuline doit être directement injectée dans le sang car, administrée par voie orale, elle est détruite lors de la digestion et ne remplit plus ses fonctions.



(a)



(b)

Fig. 20.47

L'insuline est une hormone synthétisée par le pancréas : (a) modèle 3-D de l'insuline ; (b) seringues d'insuline utilisées par les diabétiques.

## 20.7 EXERCICES

**20.7.1** Quelle différence chimique principale y a-t-il entre le fructose et les 3 autres hexoses naturels ?

### 20.7.2

- Pourquoi les plantes ont-elles besoin de soleil ?
- Pourquoi devons-nous manger du sucre ?

**20.7.3** Que sont le glucitol et le **xylitol** ?

Dans ce chapitre, nous allons étudier la structure et quelques propriétés des acides aminés. Nous aborderons ensuite les peptides pour décrire, enfin, plus en détail la structure et le rôle des protéines dans notre organisme.

## 22.2 CLASSIFICATION DES PROTIDES

Le grand groupe des protides comprend les acides aminés (abrégés a.a.), les peptides et les protéines. Les acides aminés représentent les monomères qui sont à la base de la formation des peptides (oligo- et polypeptides) et des protéines qui en découlent. On fait encore la distinction entre les molécules constituées à 100% d'acides aminés (les holoprotéines) et celles dont une partie n'est pas de nature protéinique (les hétéroprotéines). S'il s'agit d'unités de sucre, on les appelle des glycoprotéines. S'il s'agit de lipides, on parle de lipoprotéines. La figure 22.3 donne un résumé de ces notions.

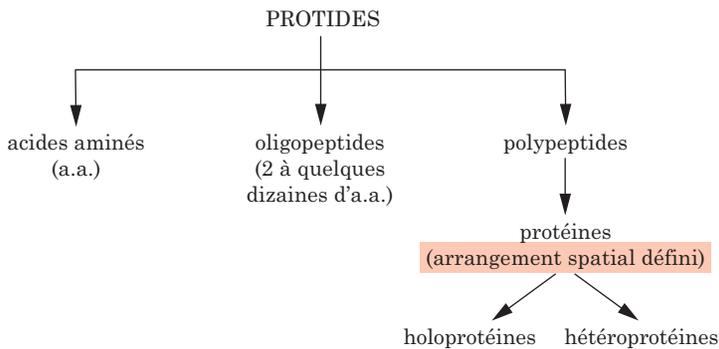


Fig. 22.3

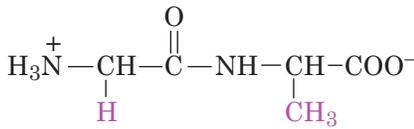
Schéma général de la classification des protides (a.a. pour acide aminé).

## 22.3 LES ACIDES $\alpha$ -AMINÉS

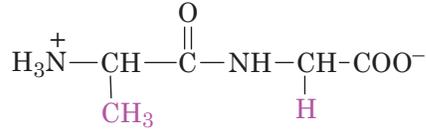
Bien que l'on connaisse plus de cinq cents acides aminés naturels, les protéines codées génétiquement de toutes les espèces, des bactéries aux êtres humains, sont issues de la combinaison d'un nombre restreint de seulement vingt acides aminés différents. De plus, ces vingt acides aminés sont de type  $\alpha$ , cela signifie qu'ils ont tous le groupe amine situé sur le carbone d'indice 2 (C-2).

Parmi tous les acides aminés nécessaires à l'organisme humain, seuls neuf ne peuvent pas être synthétisés par l'homme. Ils sont appelés **acides aminés essentiels**, et doivent être fournis par l'alimentation.

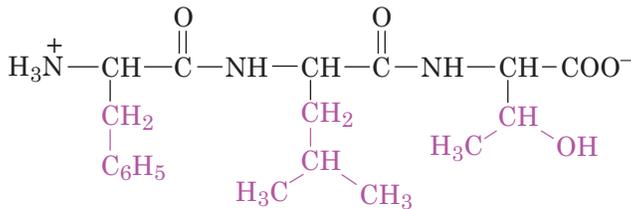
peptide se termine par celui inchangé du dernier acide aminé de la chaîne peptidique (acide aminé C-terminal). Ci-dessous quelques exemples d'application de la nomenclature systématique des polypeptides :



Glycylalanine (ou Gly-Ala ou G-A)



Alanyl glycine (ou Ala-Gly ou A-G)



Phénylalanylleucylthréonine (ou Phe-Leu-Thr ou F-L-T)

## 22.5 LES PROTÉINES

Les protéines sont des macromolécules structurales ou informationnelles. Elles jouent un rôle primordial dans divers processus vitaux. Par exemple, toutes les enzymes sont des protéines ; un certain nombre d'hormones également. L'hémoglobine tout comme l'albumine sont des protéines globulaires, la première est présente dans le plasma sanguin, la seconde dans le blanc d'œuf. Le collagène est une protéine constitutive de la peau alors que la fibrine se trouve dans les caillots sanguins...

D'un point de vue moléculaire, les protéines sont des polymères formés d'un certain nombre d'acides  $\alpha$ -aminés, et qui adoptent un arrangement spatial bien défini leur conférant une activité biochimique. Si l'arrangement spatial est désorganisé, l'activité biochimique disparaît et le polymère est appelé polypeptide.

La structure chimique de la plupart des protéines est complexe mais bien définie. On distingue au maximum quatre niveaux d'organisation : primaire, secondaire, tertiaire et éventuellement quaternaire. La structure primaire correspond à la structure covalente du polypeptide. Les structures secondaires et tertiaires correspondent à des arrangements spatiaux dus à des forces d'attraction intermoléculaire (même s'il s'agit en fait d'interaction à l'intérieur d'une seule et même macromolécule, le polypeptide). Les quatre différentes structures sont présentées en détails au paragraphe 22.5.1. Elles sont maintenues de façon stable par différents types d'interactions à l'intérieur même de la protéine.

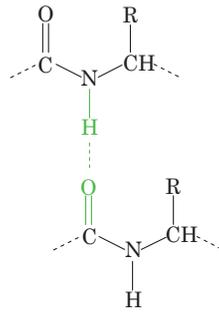


Fig. 22.15

La formation de ponts H entre 2 fonctions amides intervient déjà à partir de la structure secondaire, dans le maintien de la structure tridimensionnelle de la protéine.

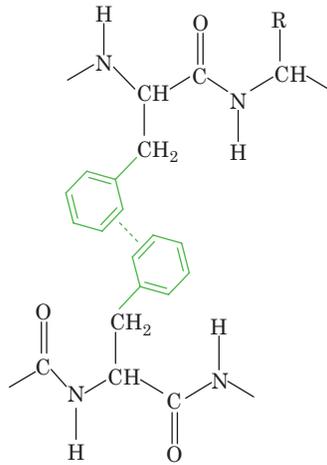


Fig. 22.16

Les interactions de type Van der Waals (par exemple entre deux restes de phénylalanine) favorisent le repliement de la chaîne.

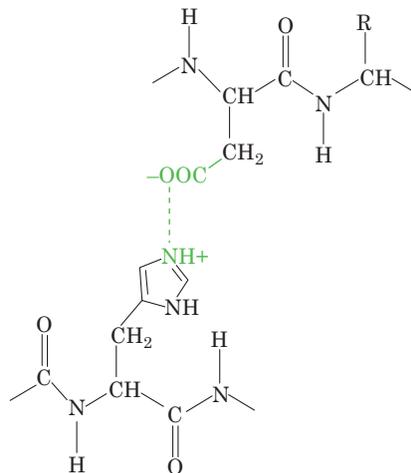
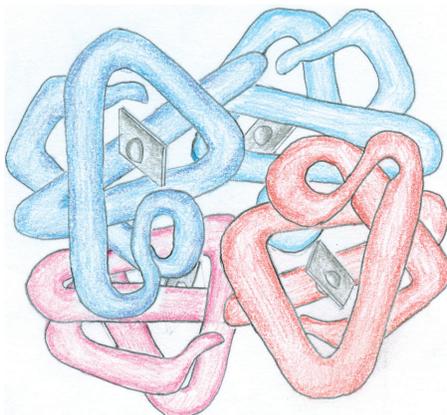


Fig. 22.17

Les interactions de nature électrostatique entre les ions présents sur certaines chaînes latérales (comme par exemple entre l'acide aspartique et l'histidine) influencent également la structure.

**Fig. 22.26**

L'hémoglobine est une protéine qui assure le transport de l'oxygène et du gaz carbonique dans le sang par l'intermédiaire de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  qui se trouve dans la partie prosthétique de la protéine : structure quaternaire de l'hémoglobine constituée de ses quatre sous-unités polypeptidiques et du groupe prosthétique (représenté par les rectangles gris) appelé hème.

### 22.5.3 Classification et forme des protéines

La classification des protéines se fait selon plusieurs critères qui sont : la nature de ses constituants (polypeptides purs ou associés à un groupe prosthétique), sa forme globale et ses propriétés biologiques. Si le polypeptide est associé à un sucre, on parle de glycoprotéine ; à un lipide, de lipoprotéine ; à un acide nucléique, de nucléoprotéine. Les protéines qui traversent la bicouche des membranes cellulaires sont appelées protéines membranaires. Elles sont généralement associées à d'autres molécules.

La forme globale d'une protéine est un facteur déterminant pour sa solubilité dans l'eau et souvent pour sa fonction biologique.

- Les **protéines fibreuses** ont une forme linéaire assez simple. Les polypeptides qui les constituent s'enroulent sur eux-mêmes un peu comme les brins tissés d'une corde (fig. 22.28). Ces protéines sont pratiquement insolubles dans l'eau et les solutions salines diluées. La **kératine** est typiquement une protéine fibreuse. Les ongles, les cheveux et les cornes des animaux font partie de cette catégorie.

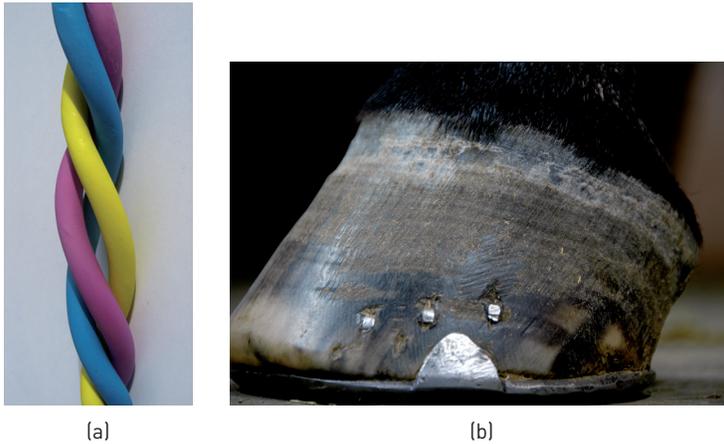


Fig. 22.28

La **kératine** est une protéine fibreuse : (a) représentation schématique de la **kératine** ; (b) le sabot du cheval est formé essentiellement de **kératine**.

- Les **protéines globulaires** ont une forme plutôt sphérique et compacte (fig. 22.29). C'est d'ailleurs la forme la plus fréquente des protéines. Dans cette structure, les chaînes latérales hydrophobes des acides aminés sont emprisonnées à l'intérieur de la molécule alors que les restes hydrophiles sont orientés vers l'extérieur. Ces caractéristiques font que cette protéine est généralement très soluble dans l'eau. Les enzymes, les anticorps, l'ovalbumine et l'hémoglobine sont des protéines globulaires.

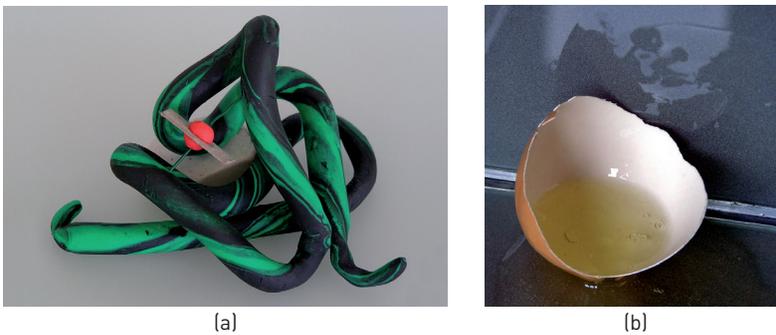


Fig. 22.29

Forme globulaire de certaines protéines : (a) représentation schématique d'une protéine globulaire (la myoglobine) ; (b) le blanc d'œuf est constitué essentiellement de protéines globulaires.

Bien qu'il ne s'agisse pas d'une forme supplémentaire mais plutôt de la localisation d'un type de protéine, on considère un troisième groupe, celui des protéines membranaires.

**23.10.11** Quel est le produit de la réaction d'addition de 2 moles de HBr à du propyne ?

**23.10.12** En suivant la règle de Zaitsev, classer les molécules suivantes dans l'ordre décroissant de stabilité (justifier le classement) :

- a) 2-méthylbut-1-ène    b) 3-méthylbut-1-ène    c) 2-méthylbut-2-ène

**23.10.13** En respectant la règle de Zaitsev, indiquer quel alcène on obtient majoritairement par déshydratation du pentan-2-ol.

**23.10.14** Ecrire l'équation de la réaction de déshydratation de l'acide éthanoïque.

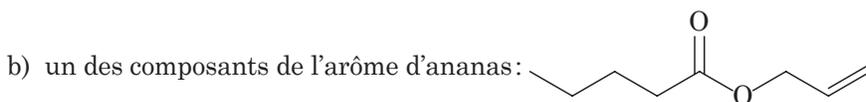
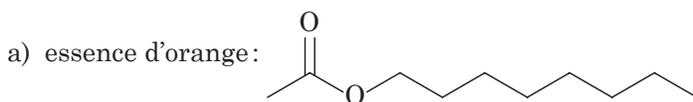
**23.10.15** Quel produit obtient-on (nom + formule) par oxydation douce :

- a) du propan-1-ol?                      b) du propan-2-ol?

**23.10.16** Quel alcool doit-on oxyder pour obtenir de la butan-2-one ?

**23.10.17** Quel aldéhyde ou cétone doit-on prendre pour obtenir, par réduction, du pentan-2-ol ?

**23.10.18** Donner les deux réactifs (formule et nom) nécessaires pour obtenir les esters suivants :



**23.10.19** Donner les produits obtenus (formule et nom) par la réaction entre l'acide acétique et la **méthanamine**.

**23.10.20** Indiquer les produits obtenus lors de la saponification du décanoate d'octa-2,4-diényle.

## 24.4 POLYMÈRES À CROISSANCE EN CHAÎNE

Le chimiste utilise le plus souvent la classification donnant une indication sur le mécanisme de synthèse du polymère. Aussi avons-nous choisi de présenter un éventail de polymères courants en fonction du type de réaction chimique nécessaire pour les produire.

### 24.4.1 Caoutchouc naturel et gutta percha

Le caoutchouc est obtenu par polymérisation à croissance en chaîne du *cis*-2-méthylbuta-1,3-diène (*cis*-1,4-isoprène ou *Z*-1,4-isoprène) ou encore : unité isoprène (§ 21.3.1). Le caoutchouc peut donc être considéré comme un polymère terpénique et à ce titre, assimilé à un lipide. Il est présent en grande quantité dans la sève de certaines plantes, en particulier l'hévéa. On appelle *latex* l'émulsion laiteuse tirée de l'écorce de l'arbre et *caoutchouc* le produit coagulé. La polymérisation a lieu par ouverture et réarrangement des doubles liaisons (fig. 24.16), le degré de polymérisation est proche de 5000.

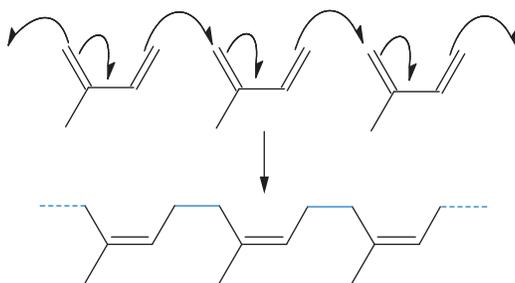


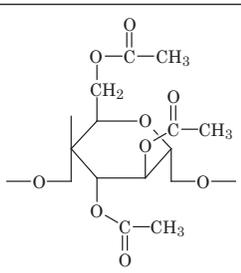
Fig. 24.16

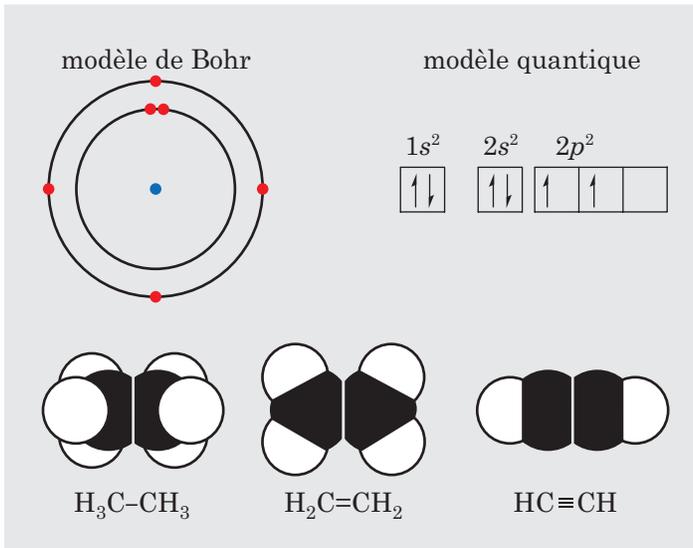
Le caoutchouc naturel (*Z*-polyisoprène) est un polymère de croissance en chaîne obtenu par l'assemblage répété de *Z*-2-méthylbuta-1,3-diène.

Le problème majeur du caoutchouc naturel est qu'il devient dur et cassant aux basses températures; collant et poisseux, dès qu'il fait chaud. Cet inconvénient a été résolu par Charles Goodyear en 1939. Il découvre qu'en additionnant du soufre au polymère naturel et en chauffant le mélange (vulcanisation = réticulation), le caoutchouc garde son élasticité; il est stabilisé et ne colle plus. La **vulcanisation** implique la formation de liaisons disulfure  $-S-S-$  entre les chaînes polyisopréniques (fig. 24.17). Une vulcanisation poussée du latex produit l'ébonite, un matériau très rigide qui ressemble plus à un plastique dur qu'à du caoutchouc.

Il existe un autre polymère naturel: la gutta-percha, qui est composé de chaînes dont le motif est le *trans*-2-méthylbuta-1,3-diène (*trans*-1,4-isoprène ou *E*-1,4-isoprène), lequel se répète de nombreuses fois dans la chaîne (fig. 24.18). La gutta-percha (ou *E*-polyisoprène) est

Tableau 24.49 Liste de polymères courants (suite).

Abréviation	Nom	Formule chimique	Noms commerciaux
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CO}-\text{OCH}_3}{\text{C}}}-$	Altuglas, Plexiglas, Diakon
PTFE	Polytétrafluoroéthylène	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Téflon, Hostaflon, Halon
POM	Polyoxyméthylène	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	Delrin, Hostaform
PA6	Polyamide6	$-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$	Nylon, Zytel, Rilsan, Duréthan
PET	Polytéréphtalate d'éthylène	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	Lurex, Terphane Dacron
PBT	Polytéréphtalate de butylène	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	Crastin, Pocan
PC	Polycarbonate	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	Makrolon, Lexan
CA	Triacétate de cellulose		Cellidor, Rhodex, Acéloïd
ABS fabriqué par dispersion de butadiène dans du polystyrène acrylonitrile	Acrylonitrile-butadiène-styrène	$-\text{CH}_2-\overset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}- / -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Cyclocac, Magnum
NR	Caoutchouc naturel	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	
NBR	Caoutchouc butadiène-polyacrylonitrile	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-$	Perbunan N



L'atome de carbone possède six électrons, deux sur la première couche et quatre sur la couche de valence. Dans le modèle de Bohr, ces quatre électrons externes sont célibataires tandis que dans le modèle quantique, deux sont appariés et deux seulement sont célibataires. Pourtant, dans tous les composés organiques l'atome de carbone fait quatre liaisons. Le modèle quantique serait-il faux ?

Non, mais en fait il correspond à l'état fondamental or, lorsque le carbone se lie à d'autres atomes, ses orbitales atomiques  $2s$  et  $2p$  se réarrangent, certaines s'hybrident. Si elles sont toutes hybridées, le carbone est  $sp^3$  et il ne fait que des liaisons  $\sigma$ . Dans le cas de l'éthène, il est  $sp^2$ , trois orbitales sont hybridées et l'orbitale non hybridée permet la formation d'une liaison  $\pi$  par recouvrement latéral. **Quand l'atome de carbone est  $sp$ , comme par exemple dans l'éthyne, alors seules deux orbitales s'hybrident ce qui permet la formation de deux liaisons  $\pi$ .**

Hybridation des orbitales, carbone  $sp^3$ ,  $sp^2$ , recouvrement d'orbitales, liaisons sigma, liaisons pi, ... les liaisons covalentes en accord avec la mécanique quantique vous sont présentées dans ce chapitre.

**Tableau A.7** Valeurs de  $pK_a$  de quelques couples acide/base, à 25 °C (échelle des couples acide/base).

<i>Acides organiques et inorganiques</i>				
Nom de l'acide	Acide	/	Base conjuguée	$pK_a$
acide iodhydrique	HI	/	I <sup>-</sup>	-10,00
acide perchlorique	HClO <sub>4</sub>	/	HClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-9,00
acide bromhydrique	HBr	/	Br <sup>-</sup>	-9,00
acide chlorhydrique	HCl	/	Cl <sup>-</sup>	-7,00
acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	/	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2,00
acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	/	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1,74
acide chromique	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	/	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,74
acide iodique	HIO <sub>3</sub>	/	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,77
acide oxalique	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	/	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,23
acide sulfureux	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	/	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,80
hydrogénosulfate	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	/	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,92
acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	/	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,12
acide chloroacétique	ClCH <sub>2</sub> COOH	/	ClCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	2,85
acide citrique	H <sub>3</sub> Cit	/	H <sub>2</sub> Cit <sup>-</sup>	3,14
acide fluorhydrique	HF	/	F <sup>-</sup>	3,20
acide nitreux	HNO <sub>2</sub>	/	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,37
acide formique	HCOOH	/	HCOO <sup>-</sup>	3,75
acide lactique	CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	/	CH <sub>3</sub> CH(OH)COO <sup>-</sup>	3,86
acide ascorbique	H <sub>2</sub> Asc	/	HAsc <sup>-</sup>	4,10
acide benzoïque	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	/	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	4,19
hydrogénooxalate	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	/	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,19
acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	/	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,75
dihydrogénocitrate	H <sub>2</sub> Cit <sup>-</sup>	/	HCit <sup>2-</sup>	4,77
acide butyrique	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	/	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	4,81
acide carbonique	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	/	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,37
hydrogénocitrate	HCit <sup>2-</sup>	/	Cit <sup>3-</sup>	6,39
hydrogénochromate	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	/	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,49
acide sulfhydrique	H <sub>2</sub> S	/	HS <sup>-</sup>	7,04
hydrogénosulfite	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	/	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,21
dihydrogénophosphate	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	/	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,21
acide hypochloreux	HClO	/	ClO <sup>-</sup>	7,40
ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	/	NH <sub>3</sub>	9,25
acide cyanhydrique	HCN	/	CN <sup>-</sup>	9,31
hydrogénocarbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	/	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10,25
hydrogéoascorbate	HAsc <sup>-</sup>	/	Asc <sup>2-</sup>	11,79
hydrogénosulfure	HS <sup>-</sup>	/	S <sup>2-</sup>	11,96
hydrogénophosphate	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	/	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12,37