

# Chimie

Composition et transformation de la matière

# Sommaire

<b>1 Généralités</b>	<b>4</b>
<b>2 Liaisons chimiques</b>	<b>4</b>
2.1 Liaison ionique	4
2.2 Liaison covalente	5
<b>3 Composés moléculaires</b>	<b>7</b>
3.1 Nomenclature de composés diatomiques	7
3.2 Nomenclature de composés polyatomiques inorganiques	7
3.3 Nomenclature de composés inorganiques	8
3.4 Moment dipolaire	8
3.5 Charge formelle	8
3.6 Nombre d'oxydation	9
3.7 Géométrie et forme des molécules	10
3.8 Modèle de l'hybridation des orbitales	11
3.9 Les complexes de coordinations	12
<b>4 Représentation des molécules</b>	<b>13</b>
4.1 Formule brute	13
4.2 Représentation de Lewis	13
4.3 Formule développée ou de Cram	13
4.4 Formule semi-développée	15
4.5 Formule topologique ou simplifiée	15
4.6 Perspective cavalière	15
4.7 Représentation de Newman	15
4.8 Projection de Fischer	16
4.9 Représentation de Haworth	16
4.10 Configuration absolue	17
<b>5 Stéréochimie</b>	<b>18</b>
5.1 Isomérisation	18
5.2 Relation entre les stéréoisomères	20
5.3 Nomenclature des isomères	20
5.4 Logigramme	21
5.5 Mésomérisation	22
5.6 Chiralité	25
<b>6 Molécules organiques</b>	<b>26</b>
6.1 Fonctions chimiques	27
6.2 Classe du carbone	28
6.3 Hybridation du carbone	29
6.4 Valence d'une fonction	29
6.5 Les fonctions monovalentes	29
6.6 Les fonctions divalentes	30
6.7 Les fonctions trivalentes	30
6.8 Les fonctions tétravalentes	31
6.9 Nomenclature	31
6.10 Principe de nomenclature des molécules organiques	33
6.11 Tableau des priorités des fonctions	34
<b>7 Solution</b>	<b>35</b>
7.1 Définition	35
7.2 Dissolution	36
7.3 Dilution	36
7.4 Solubilité	36
7.5 Structure moléculaire cas particulier de l'eau	37

7.6	Produit de solubilité	38
<b>8</b>	<b>Réactions et équations chimiques</b>	<b>39</b>
8.1	Equation de réaction	39
8.2	Tableau d'avancement	39
8.3	Combinaison et décomposition	40
8.4	Déplacement simple des métaux	40
8.5	Déplacement simple des halogènes	41
8.6	Déplacement double	41
8.7	Réaction avec l'eau : hydrolyse	41
8.8	Réaction avec l'eau : addition	41
<b>9</b>	<b>Thermodynamique chimique</b>	<b>42</b>
9.1	Fonction d'état	42
<b>10</b>	<b>Cinétique chimique</b>	<b>43</b>
10.1	Vitesse de réaction	43
10.2	Facteur cinétiques	44
10.3	Loi de vitesse	44
10.4	Mécanisme réactionnel	48
10.5	Théorie des collisions	48
10.6	Loi d'Arrhénius	48
<b>11</b>	<b>Equilibres chimiques</b>	<b>49</b>
11.1	Aspects énergétiques des équilibres chimiques	49
11.2	Gaz parfaits	50
11.3	Activité chimique	51
11.4	Quotient de réaction	51
11.5	Constante d'équilibre	52
11.6	Relation entre $K_{eq}$ et $\xi_{eq}$	53
11.7	Equilibre dissolution/précipitation	53
11.8	Relation entre le produit de solubilité et la solubilité d'un composé ionique	54
11.9	Déplacement des équilibres chimiques – Principe de Le Chatelier	54
<b>12</b>	<b>Forces intermoléculaires et état de la matière</b>	<b>55</b>
12.1	Energie	55
12.2	Interaction ion $\leftrightarrow$ ion	55
12.3	Interaction ion $\leftrightarrow$ dipôle	56
12.4	Interaction dipôle permanent $\leftrightarrow$ dipôle permanent (interaction de Keesom)	56
12.5	Interaction dipôle permanent $\leftrightarrow$ dipôle induit (interaction de Debye)	56
12.6	Interaction de dispersion (interaction de London)	57
12.7	Ordre de grandeur	57
12.8	Liaison hydrogène	57
<b>13</b>	<b>Equilibre acido-basique in vivo</b>	<b>59</b>
13.1	pH dans l'organisme	59
<b>14</b>	<b>Homéostasie du pH</b>	<b>61</b>
14.1	Régulation de l'homéostasie du pH	61
14.2	Régulations pulmonaire et rénale	62
14.3	Troubles de l'équilibre acido-basique	66
14.4	Diagramme de Davenport	67
<b>15</b>	<b>Liens</b>	<b>79</b>

## 1 Généralités

La chimie est l'étude des **atomes**, des **molécules**, et des **réactions chimiques**.

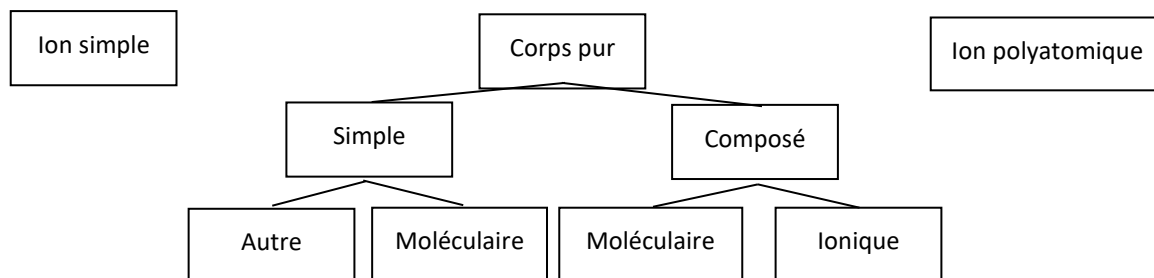
On appelle **corps pur**, ou **élément**, une matière ne comportant qu'une espèce chimique, à la différence d'un mélange ou d'une solution. Ils sont électriquement **neutre**. Il peut être :

- **simple** : une substance **neutre** composée d'un seul élément ;
- **composée** : une substance **neutre** composée de 2 éléments ou plus :
  - o **moléculaire** : si la liaison covalente prédomine ;
  - o **ionique** : si la liaison chimique à caractère ionique prédomine.

Une **molécule** est un groupe d'atomes liés entre eux.

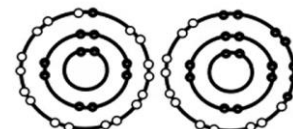
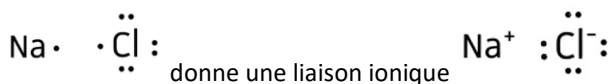
Un **ion** est un atome ou une molécule chargé positivement ou négativement.

Exemple :

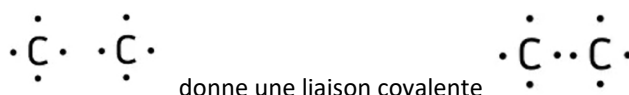


$O_2$			X			
$Xe$		X				
$Fe$		X				
$Fe^{2+}$	X					
$NaCl$					X	
$C_2H_5OH$				X		
$C_2H_5O^-$						X
$KNO_3$					X	

Pour  $NaCl$  :



Pour  $C_2H_5OH$  :



## 2 Liaisons chimiques

On appelle **liaison chimique** les interactions attractives entre les atomes.  
Les **électrons** sont dans un **doublet liant**, un **doublet libre** ou **libres** (célibataire).

### 2.1 Liaison ionique

La **liaison ionique** implique un **transfert** d'électron.

Les éléments avec une **énergie d'ionisation faible** (**métaux** bloc s  $Na^+$ , bloc p 13 14  $Al^{3+}$ , bloc d  $Fe^{3+}$ ) et les éléments avec une **affinité électronique élevée** (**non métaux** bloc p 16 17  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ )

Il y a alors une distorsion du nuage électronique de l'anion par le cation.

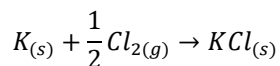
Les petits cations fortement chargés sont polarisants.

Les gros anions riches en électrons sont polarisables.

$$E_{totale} = E_{ionisation} + E_{attachement} + E_{potentielle}$$

Exemple :

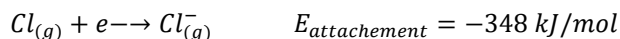
On étudie la réaction :



Energie de ionisation :



Energie d'attachement électronique :



Energie potentielle (loi de Coulomb) :

$$E_{potentielle} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \frac{z_A z_B}{d_{AB}}$$

e : charge élémentaire  $1,6 \cdot 10^{-19} C$ 

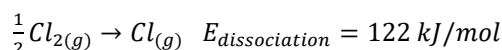
z : nombre de charge des ions

 $d_{AB}$  : distance entre les 2 ions $\epsilon_0$  : permittivité du vide $\epsilon_s$  : permittivité relative du solvant, ou constante diélectrique de milieu $z_A$  et  $z_B$  nombre de charge des ions

Energie de sublimation :



Energie de dissociation :



## Composé ionique

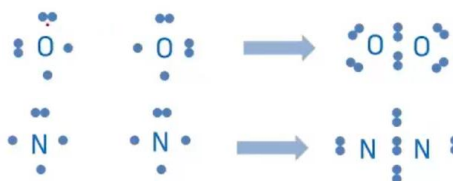
Les **composés ioniques** sont des solides de type cristal ionique.

Les anions sont engagés dans des liaisons ioniques avec les cations.

Cette structure explique les propriétés physiques de ces solides, durs, fragiles, point de fusion, conduction médiocre.

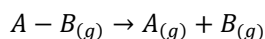
## 2.2 Liaison covalente

La **liaison covalente** implique un **partage** d'électrons par des atomes **non métalliques**.

On applique la règle de l'octet<sup>(1)</sup>.On peut avoir des liaisons **double**, **triple**.

### Energie de dissociation

L'énergie de dissociation est la quantité de chaleur nécessaire à pression constante (1 atm) pour dissocier une mole d'un corps pur diatomique



On parle d'énergie moyenne si la molécule comporte plus que 2 atomes.

	kJ.mol <sup>-1</sup>		kJ.mol <sup>-1</sup>	
C-H	412	N-H	388	
C-C	348	N-N	163	
C=C	612	N=N	409	
C-C	518 dans le	N-O	210	
C=C	benzène	N=O	630	
C≡C	837	N-F	195	
C-O	360	N-Cl	381	
C=O	743	O-H	463	
C-N	305	O-O	157	

Molécules	kJ.mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub>	436
N <sub>2</sub>	944
O <sub>2</sub>	496
F <sub>2</sub>	158
Cl <sub>2</sub>	242
Br <sub>2</sub>	193
I <sub>2</sub>	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299
CO	1074

(1) Strict pour B, C, N, O, F.

Peut être étendue pour Si, P, S, Cl, As, Se, Br, I.

Une liaison est **faible** si son énergie est  $< 200 \text{ kJ/mol}$  et **forte** si  $> 200 \text{ kJ/mol}$ .

### Longueur de la liaison

La longueur de la liaison est la distance entre les noyaux des atomes liés.

Elle dépend de la taille des atomes et de la force de la liaison.

Liaison	longueur (pm)
C-H	109
C-C	154
C=C	134
C-C dans le benzène	139
C≡C	120
C-O	143
C=O	
O-H	96
N-H	101
	144
	267

### Electronégativité

L'**électronégativité EN** ou **X** est une grandeur positive qui traduit la tendance d'un atome à **attirer les électrons**.

Elle va de **0,70 Francium** à **3,98 Fluor**<sup>(1)</sup>.

(1) Les 5 éléments les plus électronégatifs sont :

$X(F) > X(O) > X(Cl) > X(N) > X(Br)$

H 2,2																			He
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98			Ne
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16			Ar
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3		
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,6		
Cs 0,79	Ba 0,89	* Lu 1,27	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2	Tl 1,62	Pb 1,87	Bi 2,02	Po 2	At 2,2	Rn 2,2		
Fr 0,7	** Ra 0,9	** Lr 1,3	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		
		↓																	
		*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,2	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1			
		**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,13	Cm 1,28	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3			

Sur une même **ligne**, plus il y a de protons, plus les électrons sont attirés par le noyau.  
 Sur une même **colonne**, moins il y a de couches électroniques, plus les électrons sont attirés par le noyau. La force d'attraction diminue en  $r^2$ . Les électrons de la couche  $n - 1$  repoussent ceux de la couche  $n$ .

Le type de liaison entre 2 atomes dépend de la **différence d'électronégativité  $\Delta X$**  :

- $\Delta X = 0$  : **liaison covalente pure** ;
- $\Delta X < 0,4$  : **liaison covalente apolaire** (ou non polaire) ;
- $0,4 < \Delta X < 1,7$  : **liaison covalente polaire** (ou polarisée) ;
- $1,7 < \Delta X$  : **liaison ionique**, le doublet d'électron est capté par l'atome le plus électronégatif, il porte une charge négative, l'autre positive.

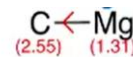
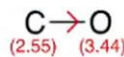
### Polarisation des liaisons

Une molécule est **polaire**<sup>(1)</sup> si les barycentres  $G^+$  et  $G^-$  des charges partielles<sup>(2)</sup> positives  $\delta^+$  et négatives  $\delta^-$  sont distincts.

Exemple :

Le cyclohexane  $C_6H_{12}$  est apolaire

L'eau  $H_2O$  est un solvant polaire.



Les molécules polaires sont très solubles dans un solvant polaire.

Les molécules apolaires sont très solubles dans un solvant apolaire.

Donc l'eau et l'huile ne se mélangent pas.

On parle de molécules amphiphile lorsqu'elles ont une partie polaire hydrophile et une partie apolaire lipophile.

Exemple :

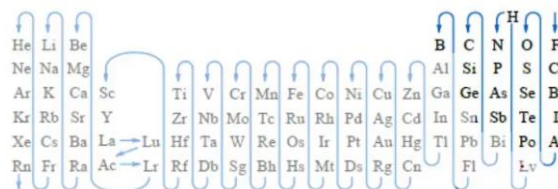
Le savon : COO- polaire, C-C et C-H apolaire

## 3 Composés moléculaires

### 3.1 Nomenclature de composés diatomiques

préfixe multiplicateur + nom de l'ion + de + préfixe multiplicateur + nom de l'élément  
le plus électronégatif le moins électronégatif

Préfixe multiplicateur			
1	mono	8	octo
2	di	9	nona
3	tri	10	déca
4	tétra	11	undéca
5	penta	12	dodeca
6	hexa	20	icosa
7	hepta		



Exemple :

$NaCl$  : chlorure de sodium

### 3.2 Nomenclature de composés polyatomiques inorganiques

On préférera les nommer par le nom commun.

préfixe multiplicateur + nom de l'ion + de + préfixe multiplicateur + nom de l'élément  
le plus électronégatif le moins électronégatif

Si il y a plusieurs ions, on peut les nommer par ordre alphabétique.

Exemple :

$POCl_3$  : trichlorure d'oxyde de phosphore

$S(O)_2(OH)_2$  : dihydroxyde de dioxyde de soufre, acide sulfurique  $H_2SO_4$

On appelle remplacement fonctionnel le remplacement d'un atome par un autre.

Exemple :

$H_2S_2O_3$  : acide thiosulfurique<sup>(3)</sup>

Ici on a remplacé un atome O par S.

(1) La polarité permet par exemple de connaître les points de fusion.

(2) Il ne faut pas confondre les charges partielles (où sont attirés les électrons) et les charges formelles (c'est-à-dire les charges réelles, le gain d'électrons).

L'association IUPAC propose des règles pour les cas complexes.

(3) theion, soufre

## Nomenclature d'anions polyatomiques

Nom	Formule brute	Nom	Formule brute
acétate	$CH_3COO^-$	hypochlorite	$ClO^-$
carbonate	$CO_3^{2-}$	chlorite	$ClO_2^-$
hydrogénocarbonate	$HCO_3^-$	chlorate	$ClO_3^-$
oxalate	$C_2O_4^{2-}$	perchlorate	$ClO_4^-$
cyanure	$CN^-$	sulfite	$SO_3^{2-}$
nitrite	$NO_2^-$	hydrogénosulfite	$HSO_3^-$
nitrate	$NO_3^-$	sulfate	$SO_4^{2-}$
chromate	$CrO_4^{2-}$	hydrogénosulfate	$HSO_4^-$
dichromate	$Cr_2O_7^{2-}$	permanganate	$MnO_4^-$
phosphate	$PO_4^{3-}$	thiocyanate	$SCN^-$
hydrogénophosphate	$HPO_4^{2-}$	thiosulfate	$S_2O_3^{2-}$
dihydrogénophosphate	$H_2PO_4^-$	borate	$BO_3^{3-}$

### 3.3 Nomenclature de composés inorganiques

**Nom commun** : gaz carbonique

**Nom systématique** : dioxyde de carbone

### 3.4 Moment dipolaire

La délocalisation des électrons de liaison crée un dipôle électrique (ou dipolaire).

Dans le **moment dipolaire**<sup>(1)</sup>, la force du dipôle est la différence des électronégativités, unité Debye :

$$\mu_{AB} = X(A) - X(B)$$

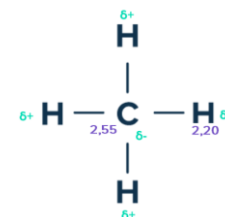
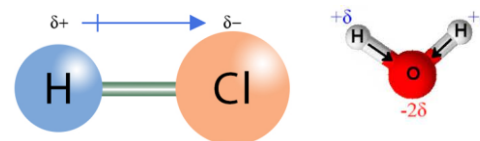
Une **molécule polaire** a un moment dipolaire non-nul, elle s'aligne dans un champ électrique non nul. Elle est attirée par les ions positifs ou négatifs.

Une **molécule polaire** peut être formée de **liaisons non polaire** ou de **liaisons polaires** si la somme des moments dipolaires est nulle.

Exemple :

$$X(Cl) > X(H)$$

Le moment dipolaire est non nul donc la liaison est polaire.



(1) Il sert pour les réactions d'oxydoréduction.

Il représente le nombre d'électrons perdus pendant une réaction.

Le nombre d'oxydation et la charge formelle sont 2 manières de calculer le partage des électrons. Le debye D est l'unité du moment dipolaire.

$$1D = 3 \cdot 10^{-30} Cm$$

charge · distance

### 3.5 Charge formelle

La **charge formelle**  $C_f$  d'un atome est une mesure de la répartition des électrons dans une molécule ou un ion, qui permet de déterminer la contribution de chaque atome à la charge électrique globale de la structure. **La somme des charges formelles est égale à la charge de l'ion.**

$$C_f(X) = N_v - N_{libres} - D_{liants}$$

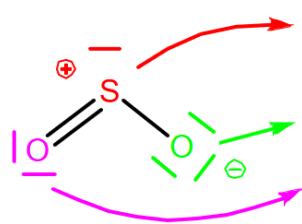
$N_v$  : nombre d'électrons de valence de l'atome dans son état fondamental isolé

$N_{libres}$  : nombre d'électrons dans les doublets libres

$D_{liants}$  : nombre de doublets liants



## Exemple



S :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  ; 6 électrons de valence ;

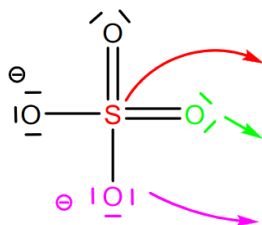
$$C_f(S) = 6 - 2 - 3 = 1$$

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ; 6 électrons de valence ;

$$C_f(O) = 6 - 6 - 1 = -1$$

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ; 6 électrons de valence ;

$$C_f(O) = 6 - 4 - 2 = 0$$



S :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  ; 6 électrons de valence ;

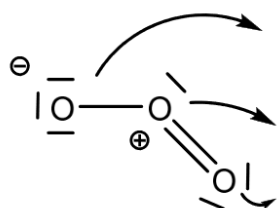
$$C_f(S) = 6 - 0 - 6 = 0$$

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ; 6 électrons de valence ;

$$C_f(O) = 6 - 4 - 2 = 0$$

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ; 6 électrons de valence ;

$$C_f(O) = 6 - 6 - 1 = -1$$



O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ; 6 électrons de valence ;

$$C_f(O) = 6 - 6 - 1 = -1$$

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ; 6 électrons de valence ;

$$C_f(O) = 6 - 2 - 3 = 1$$

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ; 6 électrons de valence ;

$$C_f(O) = 6 - 4 - 2 = 0$$

### 3.6 Nombre d'oxydation

(1) Il sert pour les réactions d'oxydoréduction.

Il représente le nombre d'électrons perdus pendant une réaction.

Le nombre d'oxydation et la charge formelle sont 2 manières de calculer le partage des électrons.

Le **nombre d'oxydation**<sup>(1)</sup> **no**, ou état d'oxydation, est le nombre de charges électriques élémentaires réelles ou fictives que porte un atome d'une molécule. Ce nombre décrit l'état d'oxydation de l'atome.

On attribue des paires liantes à l'atome **le plus électronégatif**.

Si 2 atomes sont identiques, ils partagent des électrons.

On utilise des chiffres romains.

$$no(X) = N_v - N_{libres} - N_{liants}$$

$N_v$  : nombre d'électrons de valence de l'atome dans son état fondamental isolé

$N_{libres}$  : nombre d'électrons dans les doublets libres

$N_{liants}$  : nombre d'électrons dans les doublets liants (Attention c'est l'élément le plus électronégatif qui reprend les électrons)

## Exemple

$$X(Cl) = 3,16 > X(H) = 2,2$$

$$no(H) = 1 - 0 - \underbrace{-0}_{\text{car } X(Cl) < X(H)} = I$$

$$no(Cl) = 7 - 6 - \underbrace{-2}_{\text{car } X(Cl) < X(H)} = -I$$

$$X(S) = 2,58 > X(H) = 2,2$$

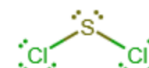
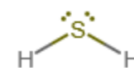
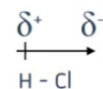
$$no(H) = 1 - 0 - 0 = I$$

$$no(S) = 6 - 4 - 4 = -II$$

$$X(Cl) = 3,16 > X(S) = 2,58$$

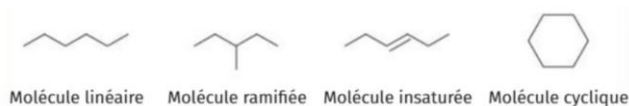
$$no(Cl) = 7 - 6 - 0 = I$$

$$no(S) = 6 - 4 - 4 = -II$$



### 3.7 Géométrie et forme des molécules

Une chaîne peut être linéaire, cyclique, ramifiée, insaturée.



(1) Un tétraèdre a des angles de  $109^\circ$ .

Ex :  $H_2O$ ,  $CH_4$

Le  $CO_2$  est plan et linéaire,  $180^\circ$ .

$CH_2O$  est plan et triangulaire,  $120^\circ$ .

Les molécules peuvent avoir des formes<sup>(1)</sup> pyramidales, tétraédrique, coudée, plane linéaire, plane triangulaire...

Exemple :

Une molécule qui possède un seul atome de carbone asymétrique est chirale.

19 des 20 acides aminés sont chiraux.

**Méthodologie** pour déterminer la **géométrie** et la **forme** d'une molécule.

Cas des molécules à liaisons simples :

- écrire la structure de Lewis, X étant l'atome central ;
- compter le nombre de **doublets liés** (a) à X ;
- compter le nombre de **doublets libres** (b) sur X ;
- les doublets (a) et (b) adoptent une position qui minimise leur interaction ;
- déduire la forme de la molécule de cette position.



Exemple



a + b	Arrangement spatial	Angles de liaison	Géométrie des orbitales hybrides	$XY_aE_b$	Forme de la molécule
2		$180^\circ$	Linéaire	$XY_2$	Linéaire
3		$120^\circ$	Trigonal plan	$XY_3$ $XY_2E$	Trigonal plan Coudée
4		$109,5^\circ$	Tétraédrique	$XY_4$ $XY_3E$ $XY_2E_2$	Tétraédrique Trigonal pyramidale Coudée
5		$90^\circ$ et $120^\circ$	Trigonale bipyramidale	$XY_5$ $XY_4E$ $XY_3E_2$ $XY_2E_3$	Trigonale bipyramidale Ciseaux En T Linéaire
6		$90^\circ$	Octaédrique	$XY_6$ $XY_5E$ $XY_4E_2$	Octaédrique Pyramide à base carrée Carré plan

X : atome central  
a : nombre de doublets liés à X  
b : nombre de doublets libres sur X

#### Hiérarchie des répulsions

$DL$  = doublet libre

$PL$  = paire liante

$(DL - DL) > (DL - PL) > (PL - PL)$

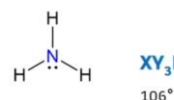
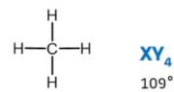
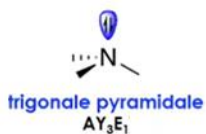
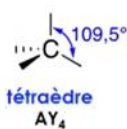
#### Liaisons multiples

Les liaisons multiples comptent pour une seule liaison simple dans la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion).

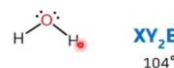
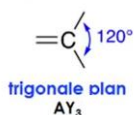
Quand une molécule a une liaison covalente **double** ou **triple**, du point de vue de la géométrie, tout se passe comme s'il s'agissait d'un seul doublet d'électron.

Exemple :

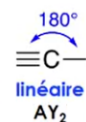
### Liaison simple



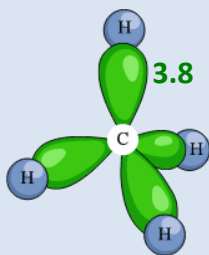
### Liaison double



### Liaison triple

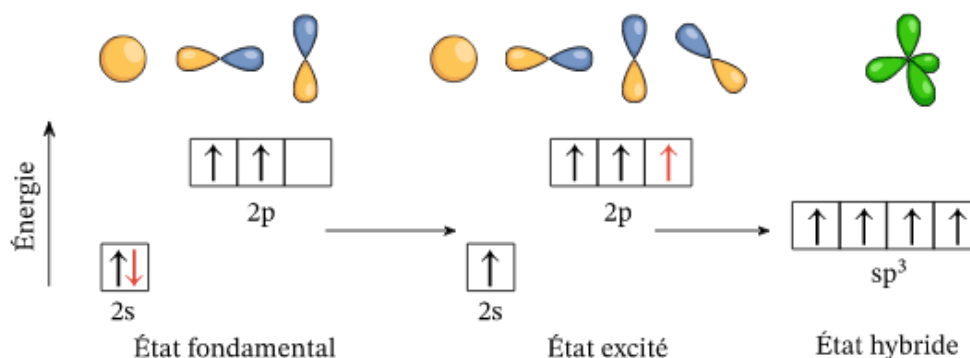


(1) Ce modèle ne permet pas d'expliquer le paramagnétisme ni les propriétés spectroscopiques de certains composés.



### Modèle de l'hybridation des orbitales

La **théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence** (VSEPR)<sup>(1)</sup> qui explique la forme des molécules suppose que les paires électroniques libres (DL) et liantes (PL) occupent des orbitales hybrides issues de la combinaison des orbitales atomiques s, p et d.



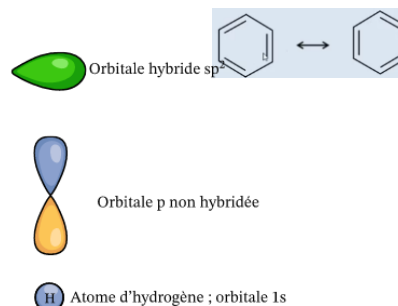
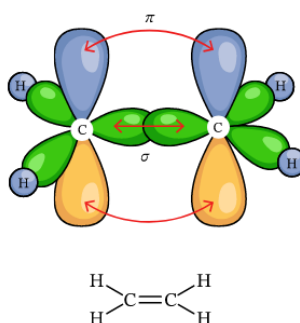
(2) Sigma s comme simple.

(3) Pi p comme plusieurs.

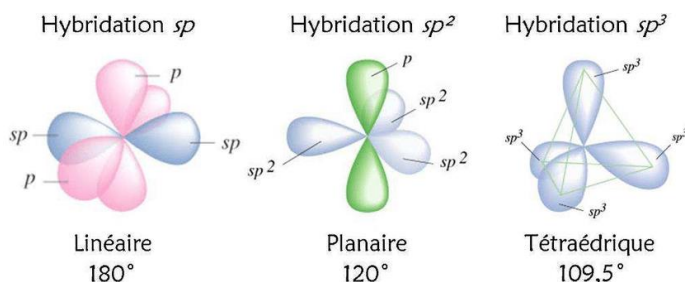
(4) Les composés aromatiques sont des molécules telles que le benzène dont les atomes forment des structures cycliques et planes particulièrement stables. Le terme aromatique fait référence au fait que ces composés peuvent avoir une odeur forte contrairement aux hydrocarbures saturés.

Les doublets électroniques qui se délocalisent stabilisent la molécule.

La **liaison  $\sigma$** <sup>(2)</sup> décrit une **liaison simple**, on peut pivoter autour de l'axe de la liaison. C'est une liaison avec des orbitales hybridées.  
 La **liaison  $\pi$** <sup>(3)</sup> permet de décrire une **liaison double** ou **triple**. C'est une liaison<sup>(4)</sup> avec des orbitales non-hybridées. Elles peuvent être délocalisées et bouger dans la molécule.



Nombre de liaison	Paire liantes
1	$\sigma$
2	$\sigma + \pi$
3	$\sigma + 2\pi$



Les liaisons doubles ou triples engagent des électrons de valence dans des liaisons  $\pi$   
 Les électrons des liaisons  $\pi$  peuvent être partagés entre plus de 2 atomes.

a+b	Hybridation
2	$sp^3$
3	$sp^2$
4	$sp$

2 liaisons doubles séparées par une liaison simple sont dites conjuguées.

### 3.9 Les complexes de coordinations

(1) Ils jouent un rôle important dans le vivant.

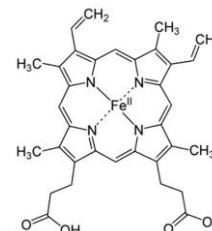
Un **complexe de coordination**<sup>(1)</sup> est constitué d'un atome ou d'un ion central, généralement métallique, appelé centre de coordination, et d'un réseau de molécules ou d'ions liés, appelés ligands.

Les **liaisons de coordinations** ne sont ni covalentes ni ioniques. Elle consistent en un doublet d'électron qui est donné d'un atome à l'autre.

Exemple :

Ici l'atome de fer est au centre d'un complexe de coordination.

Le carbone est moins électronégatif que l'oxygène, il peut donc donner ses doublets plus facilement. Ce qui explique que CO peut être toxique en prenant la place de  $O_2$ .



Le **complexe de coordination** se compose :

- un **métal de transition** du bloc d au centre ;
- de **ligands** autour : molécules, anions. Ils sont au nombre de 4 à 6.

Le **nombre de coordination** est le nombre de ligands qui donnent des doublets libres.

Le **nombre de charge** est la charge du complexe de coordination.

Ils ont une forme spécifique (ex : octaèdre).

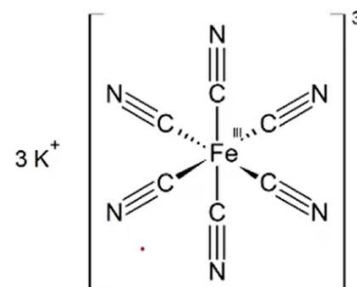
Ils ont des propriétés différentes de celles des constituants pris séparément.

Exemple :

Nombre de charge :  $Nchar(Fe^{3+} + 6CN^-) = -3$

Nombre de coordination :  $Ncoor = 6$

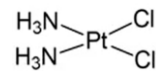
CN est toxique, mais pas le complexe.



Le cisplatine est un complexe de coordination en thérapie anticancéreuse car il bloque la production d'ADN des cellules cancéreuses.

Dans l'eau : remplacement des ions chlorures par de l'eau.

Dans l'organisme : liaison avec des biopolymères.



$NH_3$  est une molécule, donc neutre.

Nombre de charge :  $Nchar(Pt^{+2} + NH_3 + 2Cl^-) = -3$

## 4 Représentation des molécules

Formule brute	Formule de Lewis	Formule développée ou de Cram	Formule semi-développée	Formule topologique
$C_3H_8O$			$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$	

### 4.1 Formule brute

La formule d'un corps est formée de la juxtaposition des symboles atomiques avec les indices. L'ordre d'apparition des symboles est l'ordre alphabétique, sauf dans le cas des composés contenant du carbone, pour lesquels C et H sont cités en premier et en second, respectivement.

Exemples :

$H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $FN_3$ ...

### 4.2 Représentation de Lewis

Toutes les liaisons sont représentés.

Le **schéma de Lewis** représente les doublets liants et non liants<sup>(1)</sup> d'une entité chimique.

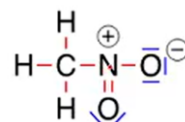
Le schéma de Lewis d'un ion précise la charge de l'ion.

Exemples :

$CH_3NO_2$  on utilise le doublet non liant pour former 2 liaisons avec les O, ce qui fait apparaître des charges. Ici la charge globale est neutre.

N : 8e- de valence, 4e- propres au lieu de 5 donc +

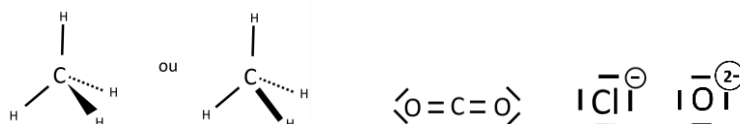
O : 8e- de valence, 7e- propres au lieu de 6 donc Cf=-1



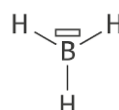
### 4.3 Formule développée ou de Cram

La représentation de Cram est celle de Lewis à laquelle on ajoute des triangles pleins ou rayés pour représenter les profondeurs.

Exemples :



Une **lacune électronique** correspond à l'absence d'un doublet d'électrons.



(1) Un doublet non liant n'est pas impliqué dans une liaison covalente.

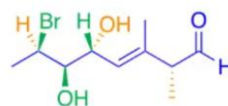
Une structure de **Lewis** est une représentation en deux dimensions de la structure électronique externe des atomes composant une molécule.



La **chaîne principale** est généralement représentée dans le plan.

Les **substituants** sont en avant ou en arrière du plan.

Exemple :



Le schéma de Lewis d'un ion précise la charge de l'ion.

On appelle radical les espèces chimiques qui ont un nombre impair d'électrons, elles sont très réactives. Ils sont paramagnétiques, ils peuvent s'orienter dans un champ magnétique. Il y a un point dans la représentation de Lewis.

#### Méthodologie pour tracer une structure de Lewis

- Déterminer quel est l'**atome central** qui est le **moins électronégatif, sauf H<sup>(1)</sup>** ;
- Faire le total des électrons de valence (charge incluse), en déduire le nombre de doublets liants ;
- Placer une liaison liante simple entre les atomes liés ;
- Compléter les octets des atomes liés à l'atome central ;
- Placer les doublets restants sur l'atome central ;
- Si l'octet de l'atome central n'est pas complet, placer des liaisons multiples.
- On calcule la charge formelle de chaque configuration.
- La forme qui a le moins de charges formelles est la plus stable et donc la plus majoritaire.
- La forme majoritaire est celle qui est portée par l'élément le plus électronégatif.
- Le nombre d'oxydation permet de vérifier la charge totale de l'ion.
- On peut éventuellement écrire un hybride de résonance.

Il peut y avoir plusieurs structure de Lewis juste, dans ce cas on privilégie :

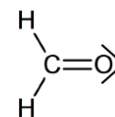
- formes avec le moins de charges formelles, elles sont dites favorables ;
- formes où l'atome le plus électronégatif porte les charges formelles.

Exemples :



$$X(O) = 3,44 > X(C) = 2,55 \text{ donc C est central.}$$

$$N_{e\text{ val}}(O) + N_{e\text{ val}}(C) + N_{e\text{ val}}(H) = 6 + 4 + 2 = 12e^- = 6 \text{ doublets}$$



<b>A</b>	$\left[ \overset{0}{S} = \overset{0}{C} = \overset{-1}{N} \right]^-$	Favorable ++ car $X(N) > X(S)$
<b>B</b>	$\left[ \overset{-1}{S} - \overset{0}{C} \equiv \overset{0}{N} \right]^-$	favorable
<b>C</b>	$\left[ \overset{+1}{S} \equiv \overset{0}{C} - \overset{-2}{N} \right]^-$	pas favorable car 3 charges formelles

(1) Exception pour l'hydrogène qui n'est jamais placé au centre.

#### 4.4 Formule semi-développée

On ne représente pas les liaisons H.

#### 4.5 Formule topologique ou simplifiée

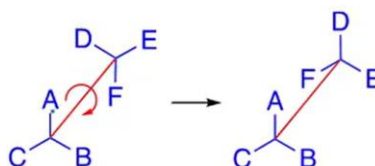
C et H ne sont pas représentés

On représente les liaisons par des segments.

#### 4.6 Perspective cavalière

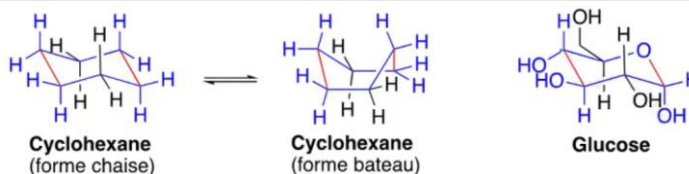
La **perspective cavalière** est une **projection oblique**, qui permet de représenter les molécules en 2D ou en 3D où les **3 substituants du carbone** sont représentés dans le plan.

Elle permet de visualiser les **rotations autour de l'axe C-C des substituants** les uns par rapport aux autres.



Elle est très utilisée pour représenter les **cycles**.

Exemple :



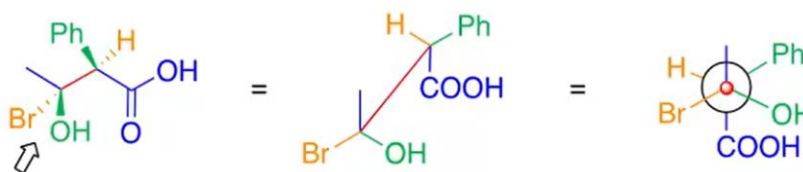
#### 4.7 Représentation de Newman

La **représentation de Newman** permet de représenter **2 carbones adjacents** dans l'espace, de face, ainsi que la **position angulaire<sup>(1)</sup> de leurs substituants**.

La liaison C-C est représentée par un **point**, le C arrière par un **cercle**.



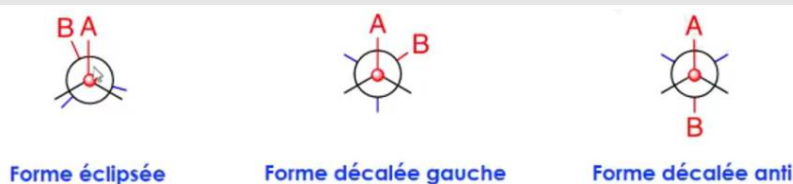
Exemple :



On distingue les **formes** :

- **éclipsée** : les substituants sont l'un derrière l'autre ;
- **décalée** :
  - o **gauche** : angle  $\pm 45^\circ$  ;
  - o **anti** : angle  $\pm 180^\circ$ .

Exemple :



topos, lieu

La topologie est l'étude des positions relatives.

(1) L'angle du dièdre.

Dièdre : 2 plans

Trièdre : 3 plans

## 4.8 Projection de Fischer

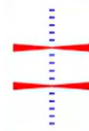
La **projection de Fischer** est une représentation des molécules à **plat**.

La **chaîne la plus longue** est placée à la **verticale** et la **fonction la plus oxydée** est placée en **haut**. Les **substituants** sont représentés par des **lignes horizontales**.

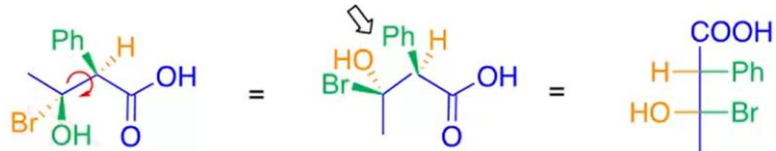
Les **lignes verticales** sont en arrière du plan.

Les **lignes horizontales** sont en avant du plan.

Les **substituants** ne sont **pas dans le plan**.

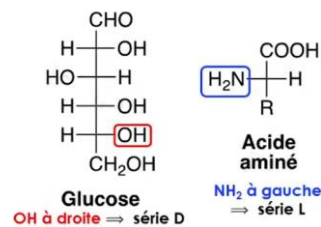


Exemple :



Elle est utilisée pour déterminer la série (gauche L ou droite D) des **glucides** et des **aa** selon la position respectivement du dernier OH ou NH<sub>2</sub>.

Exemple :

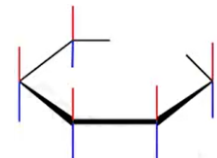


## 4.9 Représentation de Haworth

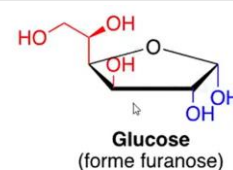
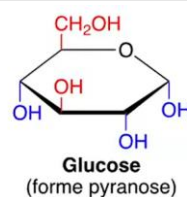
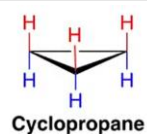
La **représentation de Haworth** est une représentation des molécules à **l'horizontal**.

La chaîne principale est dans un plan perpendiculaire au tableau, les substituants sont **au-dessus** ou **en-dessous**.

Elle est utilisée pour les molécules cycliques et particulièrement les sucres sous formes pyranose (6C) et furanose (5C).



Exemple :





## 4.10 Configuration absolue

(1) L'angle du dièdre.  
Dièdre : 2 plans  
Trièdre : 3 plans

La **configuration absolue** est l'arrangement spatial des atomes d'une molécule chirale ainsi que sa description stéréochimique.

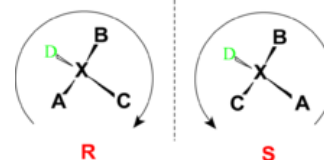
Un carbone est dit **asymétrique** s'il possède 4 substituants différents. Il a une géométrie tétraédrique<sup>(1)</sup>.

On le note **C\*** et est annoté \* sur la molécule. C'est le centre stéréogène à l'origine d'une stéréoisomérisation.

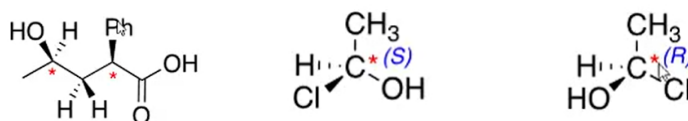
Il existe 2 organisations spatiales des substituants conduisant à 2 composés non superposables.

On distingue :

- **R** : rectus, droit ;
- **S** : sinister, gauche.



Exemple :



Méthodologie, la règle de **Cahn Ingold Prelog**.

Elle permet d'attribuer la stéréochimie à C\*.

- Classer les 4 substituants par **numéro atomique** décroissant ;

Exemple :  $_{53}I > _{35}Br > _{17}Cl > _{16}S > _9F > _8O > _7N > _6C > _1H$

- Si 2 atomes de 1<sup>er</sup> rang sont identiques, regarder le 2<sup>ème</sup> rang, puis le 3<sup>ème</sup>.

Exemple : un C qui porte des H...

- Si les numéros atomiques sont identiques, on regarde le **nombre de masse** ;
- En cas de liaison multiples, l'atome est considéré comme lié plusieurs fois.
- On place le substituant numéro 4 vers l'arrière et les 1, 2, 3 vers l'avant.

Dans le sens anti-trigo<sup>(2)</sup> : R ;

Dans le sens trigo : S.

(2) La lettre R se dessine dans le sens anti-trigo.  
La lettre S se dessine dans le sens trigo.

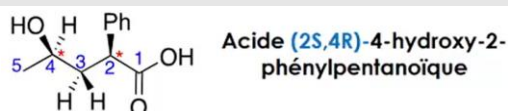
Exemple :



### Nomenclature des composés C\*

Dans le nom de la molécule on place les **numéros des C\*** entre **parenthèses** par **ordre croissant**, suivi de **R** ou **S**.

Exemple :



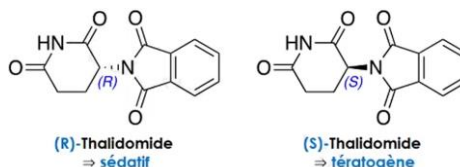
## 5 Stéréochimie

La **stéréochimie** est l'étude des caractéristiques **géométriques** des molécules.

### 5.1 Isomérisation

Des **isomères**<sup>(1)</sup> sont des molécules qui ont la **même formule brute** mais **pas développée**. Ils n'ont pas les mêmes propriétés physiques et chimiques.

Exemple :



On distingue les isomères :

- de **constitution** : différence de nature ou d'ordre des liaisons ;
  - isomère de **chaîne** : différent **agencement de C**, même propriété chimique mais pas physique ;
  - isomère de **position** : même fonction mais **position différente** même propriété chimique mais pas physique ;
  - isomère de **fonction** : **fonctions chimiques différentes** et propriétés physiques et chimiques différentes.
- de **configuration** ou **stéréoisomères** ou isomérisation stérique: même formule semi-développée mais pas développée, ils ont des agencements spatiaux différents :

On distingue :

- **énantiomère**<sup>(2)</sup> : si elles ont une **symétrie plane l'une par rapport à l'autre** et sont **non superposables**, possède au moins 1 C\*. **Les configurations absolues R/S de tous les C asymétriques des 2 énantiomères sont inversées ;**

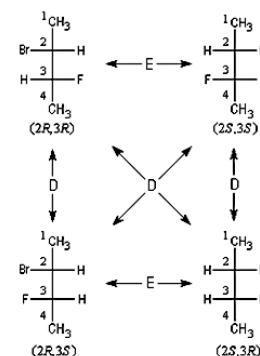
2 énantiomères sont forcément chiraux entre eux.

- **diastéréoisomère**<sup>(3)</sup> : si elles n'ont **pas de symétrie plane l'une par rapport à l'autre** et sont **non superposables**, possède au moins 2 C\*. **Au moins 1 C\* est de configuration absolue identique et 1 C\* de configuration absolue différente.**

2 diastéréoisomères sont peut-être chiraux ou achiraux.

On distingue :

- isomérisation **géométrique E/Z** des doubles liaisons : En utilisant la règle de Cahn Ingold Prelog, on donne un ordre aux substituants et on regarde leur positions par rapport au plan<sup>(4)</sup> de la double liaison.
  - **Z** (zusammen) : du même côté ;
  - **E** (entgegen) : opposés.
- **cis/trans** : on regarde la position de 2 groupements spécifiques entre eux par rapport à un plan (double liaison ou cycle). Il s'utilise pour les cycles :
  - **Cis** : du même côté ;
  - **Trans** : opposés.



(1) isos, même  
meros, partie

Sédatif : qui calme la  
douleur

Tératogène : qui  
provoque des  
malformations fœtales

(2) énantiomères, opposés

Ils sont obtenus par  
synthèse, et il faut les  
séparer.

2 énantiomères sont  
forcément chiraux.

(3) Ils peuvent être  
chiraux ou achiraux.

(3) dia, au travers

Ils peuvent être distingués  
par le site actif d'une  
protéine.

## Exemple : Cas de l'acide tartrique

	Acide tartrique	Image miroir	Chiralité	Isomérisme	
A			chirale	énantiomère	
B			chirale		
C			achirale		diastéréoisomère

A et B sont des **énantiomères** car elles **ont une symétrie plane** l'une par rapport à l'autre. On constate effectivement que l'image miroir de A est B.

A et B sont des énantiomères donc **chirales**. On constate effectivement que A n'est pas superposable à son image même en imaginant une rotation  $C - C$ .

A et C (ou B et C) sont des **diastéréoisomères** car elles **n'ont pas une symétrie plane** l'une par rapport à l'autre. On constate effectivement que l'image miroir de A n'est pas C.

A est **chirale** et C est **achirale**.

La diastéréoisomérisme ne dit donc rien de la chiralité.

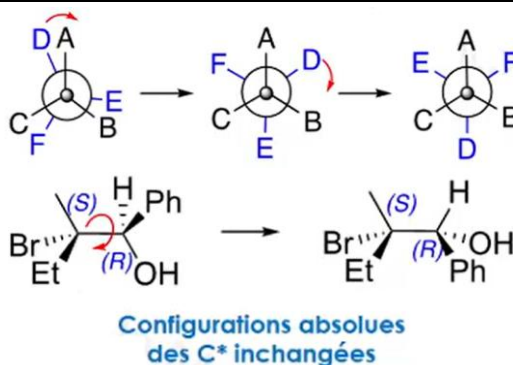
## Conformation d'une molécule

Les **conformations** d'une molécule sont les différentes dispositions qu'elle peut adopter par rotation autour d'un axe d'une (ou plusieurs) liaison C-C simple<sup>(1)</sup>.

Il existe une infinité de conformations possibles.

## Conformère

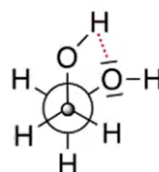
On appelle **isomère de conformation** ou **rotamère**, une même molécule et ses conformations.



Plus une configuration est stable, plus elle est favorisée.

Exemple :

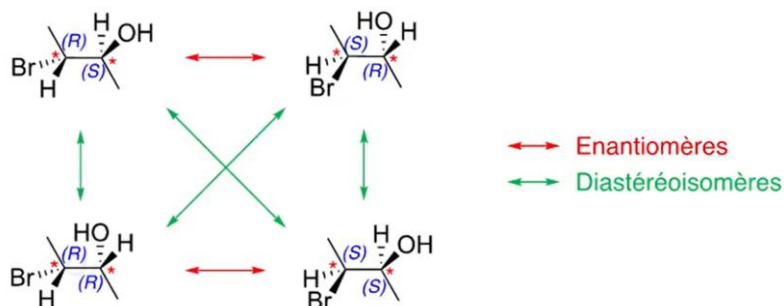
Stabilisation par une liaison H



(1) Les liaisons doubles ou triples ne sont pas concernés.

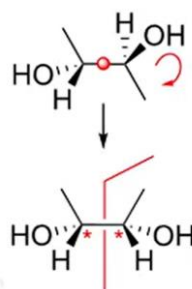
Les liaisons C-C peuvent librement tourner dans l'espace.

## 5.2 Relation entre les stéréoisomères



### Composé méso

Un composé **méso** est un **stéréoisomères achirale**.  
 C'est un composé possédant 2 C\* substitués à l'identique entre lesquels passe un **plan de symétrie**. Ils sont **optiquement inactif**.



### Mélange racémique

Un mélange **racémique** est un mélange équimolaire de 2 énantiomères.

Ils ont une activité optique opposée, le mélange est optiquement inactif.

## 5.3 Nomenclature des isomères

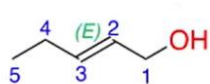
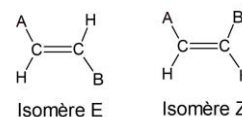
### Descripteur R/S

Placés au début du nom avec le numéro du C\* correspondant.

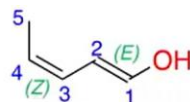
### Descripteur E/Z

Placés au début du nom entre parenthèses et en italique.

Si plusieurs double liaisons : associer le descripteur au numéro du 1<sup>er</sup> C de la double liaison.



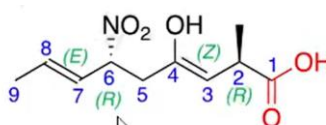
(E)-pent-2-én-1-ol



(1E,3Z)-penta-1,3-dièn-1-ol

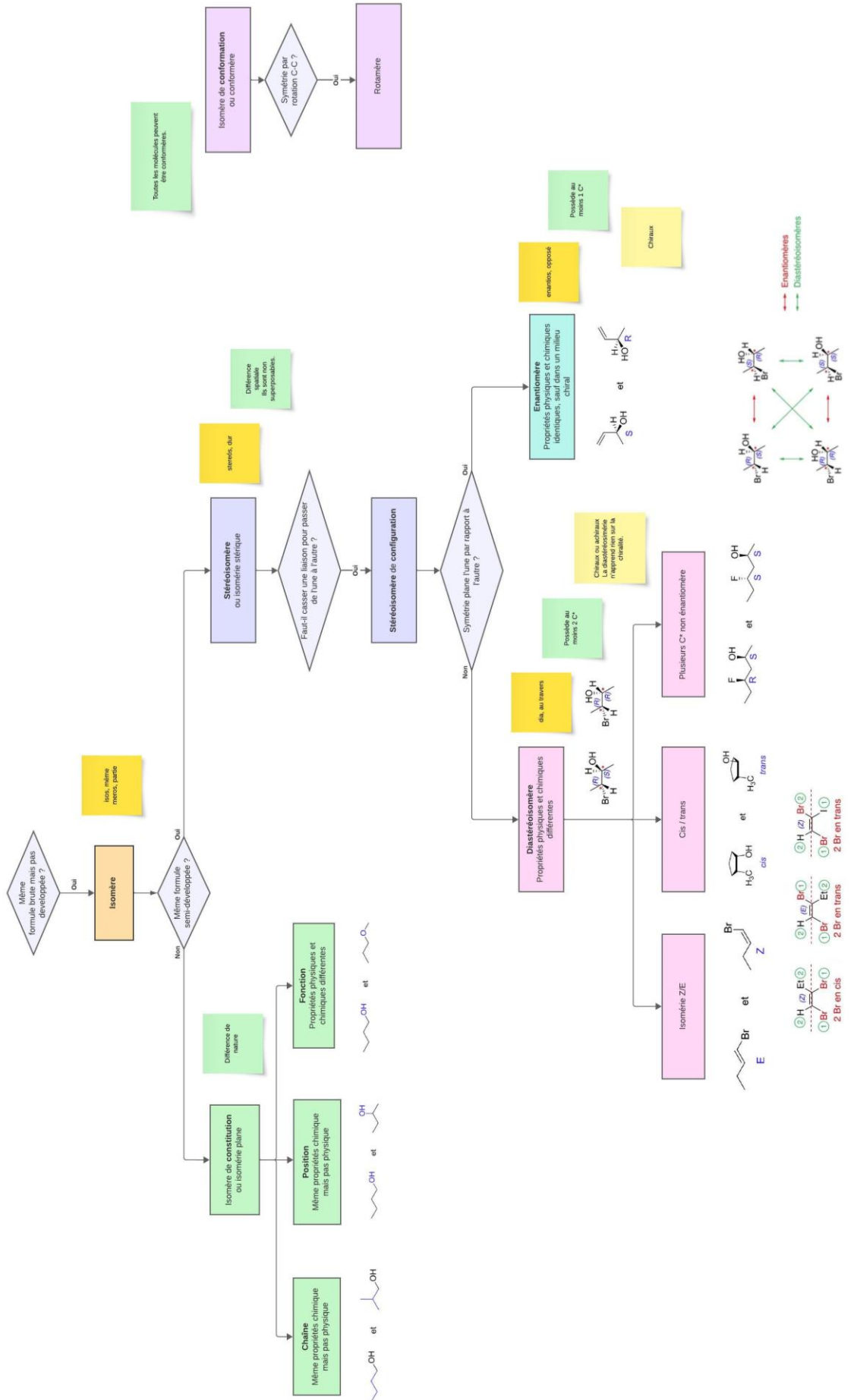
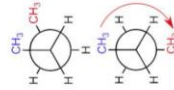
### Descripteur R/S et E/Z

Placés au début du nom entre parenthèses et par numéro croissant de C.



Acide (2R,3Z,6R,7E)-4-hydroxy-2-méthyl-6-nitronona-3,7-diénoïque

### 5.4 Logigramme



## 5.5 Mésonérie

### Effet électronique inductif

(1) *i* comme inductif.

Cet effet devient négligeable après 4 liaisons.

(2) Avec un – comme la charge partielle.

Structure	pK <sub>a</sub>
	4,74
	2,86
	0,64

Acidité croissante ↓

L'effet électronique inductif I<sup>(1)</sup> concerne les liaisons  $\sigma$ .

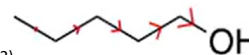
Dans une chaîne, une liaison polarisé entraîne un effet électronique inductif et se transmet par la liaison  $\sigma$  et diminue.

Il se calcule avec la différence d'électronégativité entre 2 atomes.

Il crée 2 zones  $\delta^-$  et  $\delta^+$ .

On distingue :

- **attracteur** : effet de l'atome de charge partielle  $\delta^-$  noté  $-I^{(2)}$  ;
- **donneur** : effet de l'atome de charge partielle  $\delta^+$  noté  $+I$ .



Le H est considéré comme ayant un effet inductif nul.



Exemple :

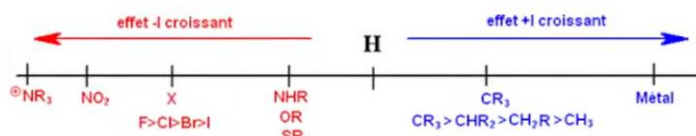
Attracteurs forts :  $-\text{NO}_2, -\text{CN}, -\text{NH}_3^+$

faibles :  $-\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}, -\text{Ph}, -\text{OH}, -\text{OR}$

Donneurs forts :  $-\text{O}^-, \text{NMe}_2$

faibles : Me

#### Classement des effets inductifs



### Effet électronique mésomère

(3) *M* comme mésomère.

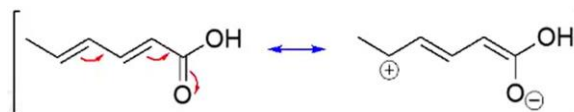
L'effet électronique mésomère M<sup>(3)</sup> concerne les liaisons  $\pi$  ou les doublet non liant.

Dans les molécules, on appelle **mésomérie** la délocalisation d'électrons d'une liaisons multiple ( $e^-$  dans la liaison  $\pi$ ) ou d'un doublet non liant en présence d'un système conjugué ( $n : \bar{N}, \bar{O}, \bar{Cl}$ ).

Même enchaînement des atomes, seule la position des  $e^-$  change.

On les note entre crochet avec une double flèche.

Exemple :



### Conjugaisons possibles

On distingue 4 cas de mésoméries :

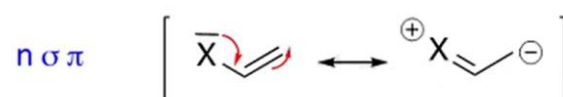
- doubles liaisons conjuguées  $\pi\sigma\pi$  :

Exemple :



- double liaison conjuguée avec un doublet non liant  $n\sigma\pi$  :

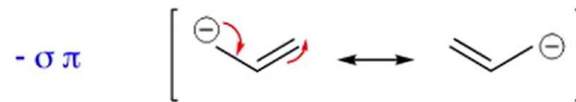
Exemple :



Attention, il faut respecter la règle de l'octet. Il faut conserver la charge globale initiale de la molécule, mais on peut créer des charges locales.

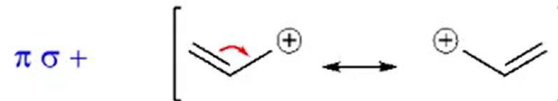
- double liaison conjuguée avec une charge négative  $-\sigma\pi$  :

Exemple :



- double liaison conjuguée avec une charge positive  $+\sigma\pi$

Exemple :



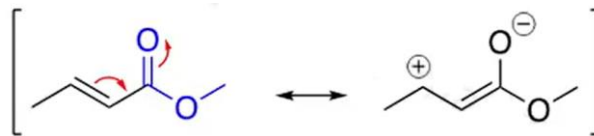
Un atome (ou groupement d'atomes) peut avoir un effet :

- **attracteur** : noté  $-M$  ;
- **donneur** : noté  $+M^{(1)}$ .

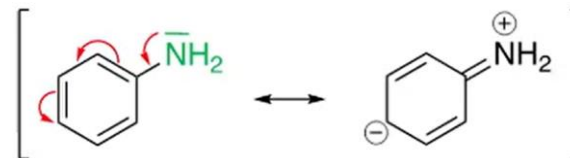
(1) Avec un signe + car il a un électron en trop.

Exemple :

Attracteurs :  $-\text{CO-R}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$



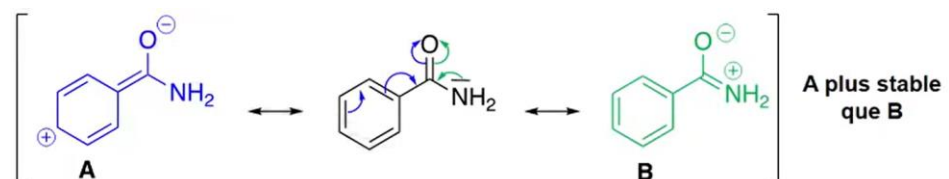
Donneurs :  $-\text{OR}$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{NHR}$ , -halogènes  $\bar{X}$



### Stabilité

Une forme mésomère est d'autant plus **stable** :

- qu'elle possède le **moins de charges possibles** ;
- que les charges formées sont le **plus éloignées possibles** ;
- que les charges formées sont en accord avec l'électronégativité des atomes qui les portent.



### Hybride de résonance

La molécule réelle est la moyenne de toutes les formes mésomères et est appelée **hybride de résonance**.

La contribution d'une forme mésomère est d'autant plus grande que sa structure est proche de la structure réelle.

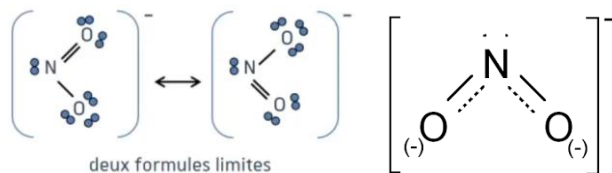
Plus il y a de formes mésomères plus la molécule est **stable**.

On appelle formule mésomère l'ensemble des formules limites d'une même molécule.

L'hybride de résonance est une représentation unique en cas de mésomérie.

On dessine :

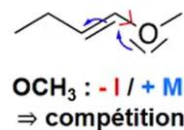
- trait plein les doublets liants et libres communs à toutes les formules.
- pointillé : les doublets liants des liaisons conjuguées.
- doublets libres des atomes engagés dans les liaisons conjuguées.



### Synergie et compétition

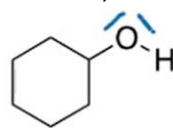
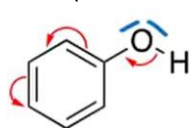
Les effets inductifs et mésomères peuvent se combiner ou s'opposer.

Si ils sont compétitifs, l'effet mésomère est prioritaire sur l'effet inductif.



Ils peuvent influencer sur :

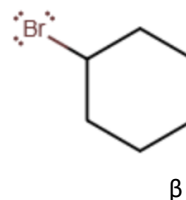
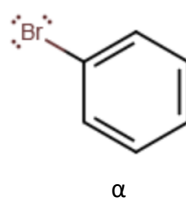
- les **propriétés** (acide-base) ;
- la **réactivité** (stabilité des carbonations)



Phénol plus acide que le cyclohexanol  
La liaison OH est fragilisée par mésomérie  
(liaison plus faible donc acide plus fort)

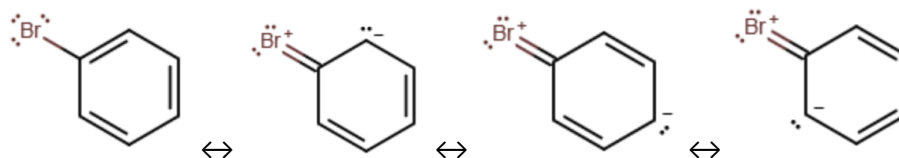
Exemple :

Quel est la molécule la plus stable ?

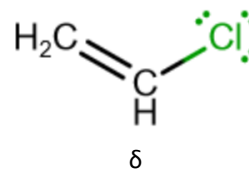
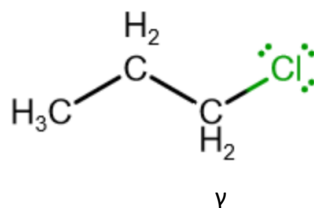


$\alpha$  est plus stable que  $\beta$  car est stabilisé par résonance.

Il y a 4 formes limites (ou formes de résonances) :

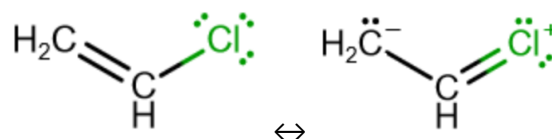


Quel est la molécule la plus stable ?



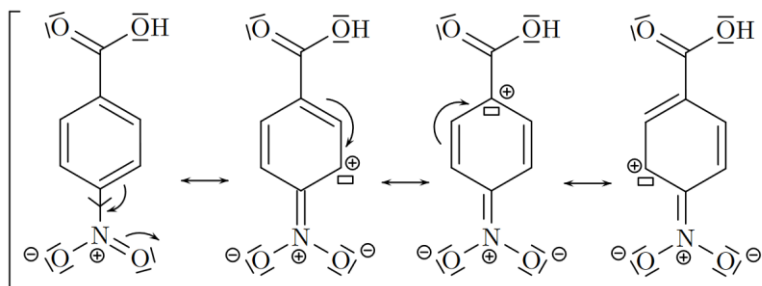
$\delta$  est plus stable que  $\gamma$  car possède des mésomères qui la rend moins réactive.

Il y a 2 formes limites (ou formes de résonances) :





Exemple :



## 5.6 Chiralité

(1) chiral, main

Les 2 mains sont chirales.

La **chiralité**<sup>(1)</sup> est la propriété d'être **non superposable** à son image dans un miroir. Si la molécule possède un **plan de symétrie**, elle est donc achirale. Une molécule avec un seul C\* est forcément chirale, mais la réciproque est fautive.

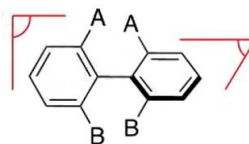
Exemple :



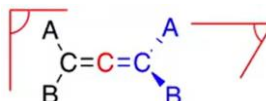
Une molécule sans C\* peut être chirale.

On parle d'**atropoisomérisation** lorsque la rotation C-C est bloquée par l'encombrement stérique.

Pour le bi-phényles :



Pour un allène :

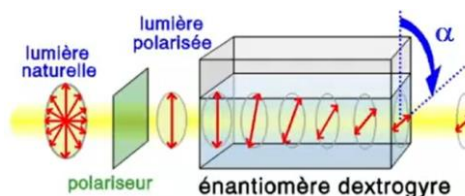


## Pouvoir rotatoire

Le **pouvoir rotatoire** est la capacité à dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée  $\alpha$ .

Il dépend de la longueur d'onde incidente (D du sodium) et de la température.

Il est noté :  $[\alpha]_D^T$  en  $^\circ/\text{dm}/\text{g.mL}$



Une **molécule chirale** a un **pouvoir rotatoire**. Elle est **optiquement active**.

Si le pouvoir rotatoire est :

- dans le sens **anti-trigo** : la molécule est **dextrogyre**, notée d ou +<sup>(2)</sup>;
- dans le sens **trigo** : la molécule est **lévogyre**, notée l ou -.

(2) Attention, ceci n'a rien à voir avec les configurations R/S ou L/D. Ces notions sont indépendantes.

## 6 Molécules organiques

La **chimie organique** est l'étude des **atomes de carbone**, des **molécules de carbone**, et des **réactions chimiques de carbone**.

On appelle **molécule organique** une molécule qui contient au moins un atome **C**, elles ont des liaisons covalentes. Les **molécules minérales** ont plutôt des liaisons ioniques.

Un **hétéroatome** est un atome qui n'est ni H ni C.

Elles sont constituées d'une chaîne **hydrogénocarbonée**<sup>(1)</sup> (saturée ou insaturée) et généralement d'une ou plusieurs **fonctions chimiques** liées à la présence d'hétéroatomes.

On distingue :

Un composé organique est **saturé** quand le nombre d'atomes de carbone de ses molécules est égal à celui que l'on peut déduire de la valence maximale de chacun des autres atomes, c'est-à-dire qu'il **n'y a pas de liaisons doubles ou triples, ni de cycles**.

- Les **chaînes hydrogénocarbonée aromatiques** (ou hydrocarbures aromatiques) ;

Un **composé aromatique** est un composé cyclique plan qui répond à la règle de Hückel.

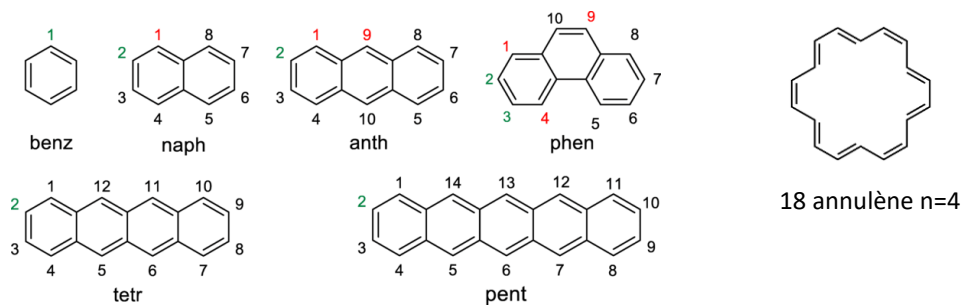
### Règle de Hückel

Un **hydrocarbure** est **aromatique** si :

- il possède  **$4n + 2$**  électrons délocalisables dans un système cyclique,  $n \in \mathbb{N}$  ;
- il est plan.

Exemple :

A chaque cycle on ajoute 4 électrons.



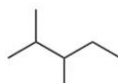
Tous les atomes C sont  $sp^2$

- Les **chaînes hydrogénocarbonée aliphatique** est une chaîne hydrogénocarbonée non aromatique.
  - Acyclique : linéaire ou ramifiée (abrégée par R) ;
  - Cyclique : chaîne de minimum 3 carbones.

#### Chaînes acycliques



Chaîne linéaire



Chaîne ramifiée

#### Chaînes cycliques



Chaîne cyclique

Chaque cycle conduit à une insaturation

- Les **chaînes saturée** : répond à la formule  $C_nH_{2n+2}$
- Les **chaîne insaturée** : présente une ou plusieurs liaison(s) multiples (double, triple)

#### Composés saturés 0 insaturation ( $C_nH_{2n+2}$ )



Alcane  
 $C_6H_{14}$

#### Composés insaturés

##### 1 insaturation ( $C_nH_{2n}$ )



Cycloalcane  
 $C_6H_{12}$



Alcène



Alcyne

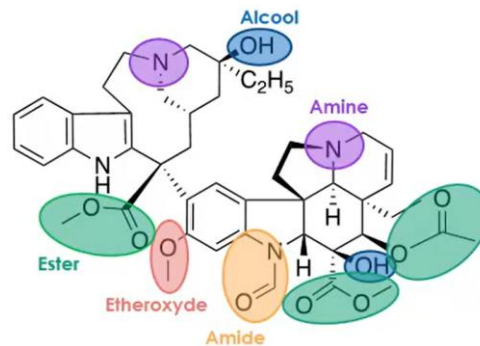


Bicycloalcane  
 $C_6H_{10}$

## 6.1 Fonctions chimiques

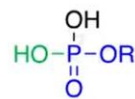
On appelle **fonction chimique** un atome ou molécule constituant une famille de molécules organiques et dont dépend les propriétés et la réactivité chimique de cette famille.

Exemple :



De nombreux composés biologiques présentent des fonctions contenant P ou S.

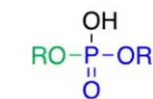
Exemple :



Phosphate



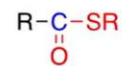
Glycérophospholipide  
AMP



Phosphodiester



ADN



Thioester



Acétyl-CoA

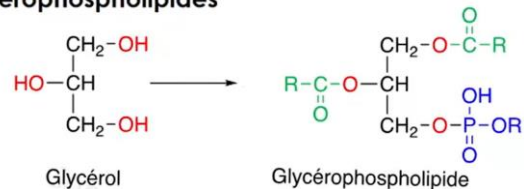


Disulfure

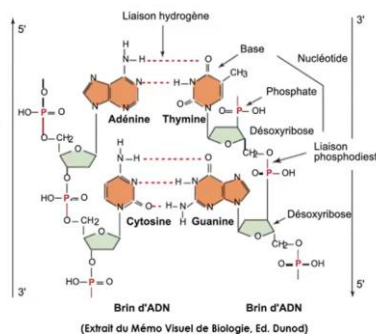
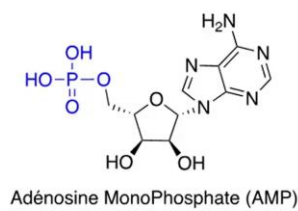


Ponts disulfure  
(cystéines)

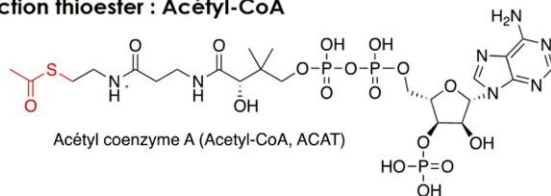
### Glycérophospholipides



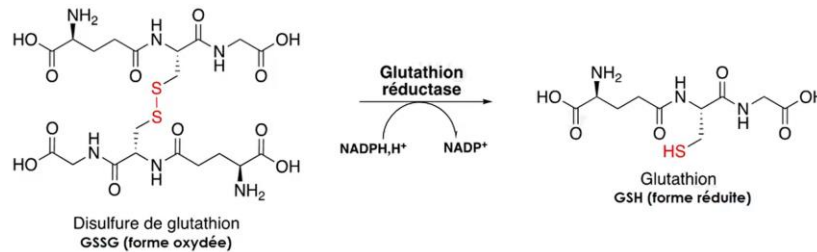
### Adénosine monophosphate et ADN



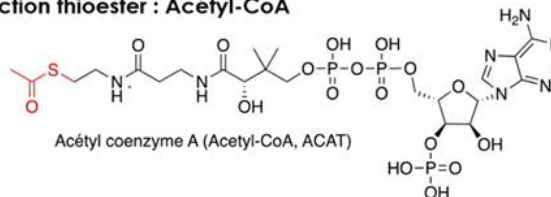
**Fonction thioester : Acétyl-CoA**



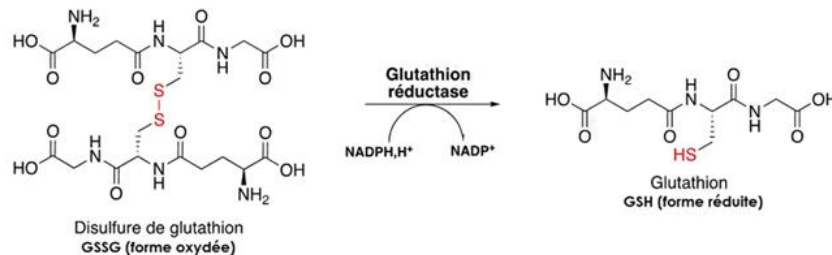
**Pont disulfure : disulfure de glutathion**



**Fonction thioester : Acétyl-CoA**



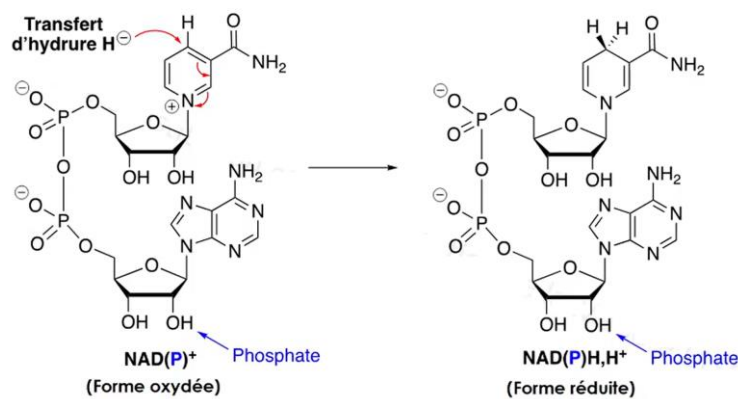
**Pont disulfure : disulfure de glutathion**



**NAD(P)<sup>+</sup>/NAD(P)H,H<sup>+</sup>**

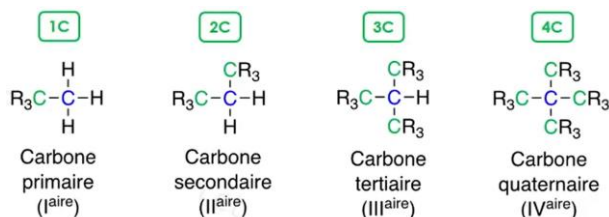
**Nicotinamide Adénine Dinucléotide (Phosphate)**

Co-facteurs de nombreuses enzymes d'oxydation ou de réduction



**6.2 Classe du carbone**

La classe d'un atome C est le nombre de C liés.



### 6.3 Hybridation du carbone

L'hybridation des carbones correspond au recouvrement des orbitales s et p.

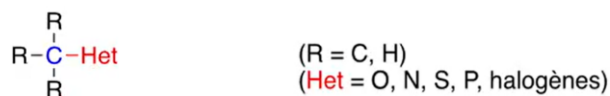


### 6.4 Valence d'une fonction

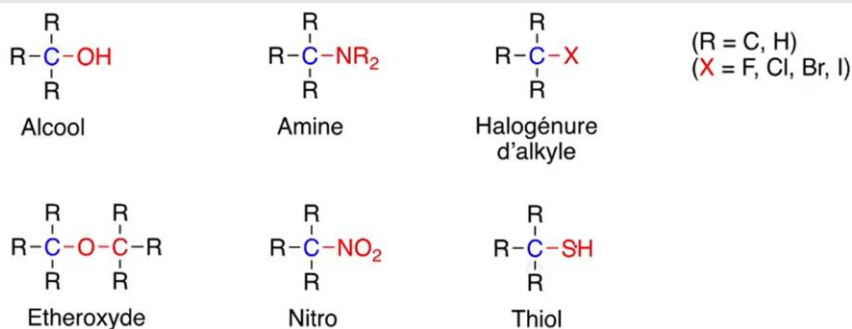
La **valence d'une fonction** est le nombre de liaisons qu'il faut pour relier la fonction au C qui la porte. C'est aussi le nombre de H du C porteur de la fonction substitué par un hétéroatome.

On distingue les fonctions :

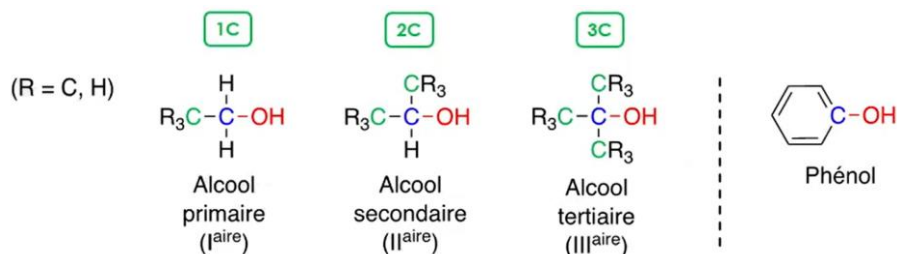
### 6.5 Les fonctions monovalentes



Exemple :



### Classe des alcools

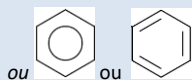


Cas particulier : Pour le **phénol**, OH est porté par un noyau **benzène**. Il possède une réactivité différentes des alcools.

Le phénol est une molécule aromatique. Phenyl<sup>(1)</sup> est le nom donné au groupe latéral.

(1) On note le Phenyl :

Ph ou  $\Phi$



(2) Sur l'oxygène, il y a un doublet non liant, on peut capter des électrons et libérer H.

Le phénol est plus acide que les alcools.

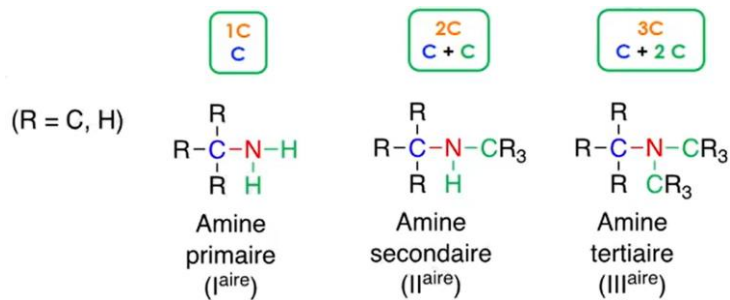
### Réactivité des alcools

Ils ont un caractère **acide** car OH peut céder un H.

Ils ont des propriétés basiques et nucléophile<sup>(2)</sup>.

Ils peuvent être oxydés en fonction divalentes ou trivalentes.

### Classe des amines

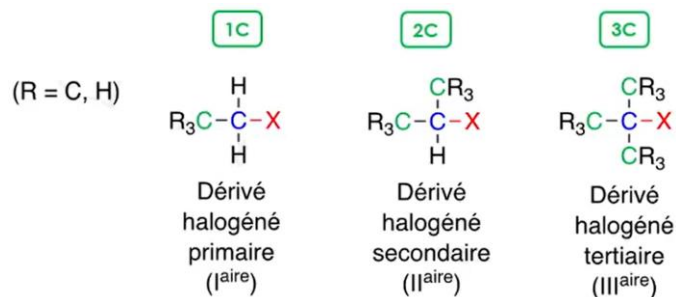


### Réactivité des amines

Ils ont des propriétés basiques et nucléophile<sup>(1)</sup>.

Ils sont plus basiques et plus nucléophiles que les alcools.

### Classe des halogénures d'alkyles



### Réactivité des halogénoalcane

Ce sont des bases de Lewis<sup>(2)</sup>.

Ils ont un caractère électrophile du C porteur du X.

(1) Sur l'azote, il y a un doublet non liant, N peut capter des électrons et libérer H.

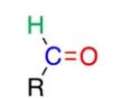
N est moins électronégatif que O, Son doublet non liant est d'avantage disponible.

(2) X est plus électronégatif que C, le carbone est donc électrophile. X a un doublet non liant.

## 6.6 Les fonctions divalentes



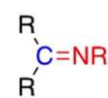
Exemple :



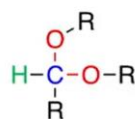
Aldéhyde



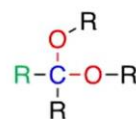
Cétone



Imine



Acétal

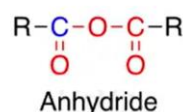
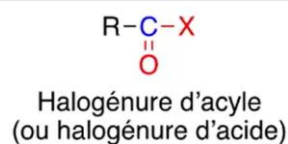
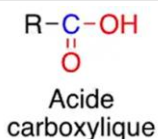


Cétal

## 6.7 Les fonctions trivalentes



Exemple :



Classe des amides



## 6.8 Les fonctions tétravalentes



## 6.9 Nomenclature

Il existe plusieurs nomenclatures :

- Nomenclature **officielle** : IUPAC ;

Exemple :

N-(4-hydroxyphényl)éthanamide

- Nomenclature **usuelle** (triviale) ;

Exemple :

Paracétamol

- Nomenclature **commerciale**.

Exemple :

Doliprane®

Nomenclature des alcanes

On appelle **alcane** les des **hydrocarbures saturés**<sup>(1)</sup>.

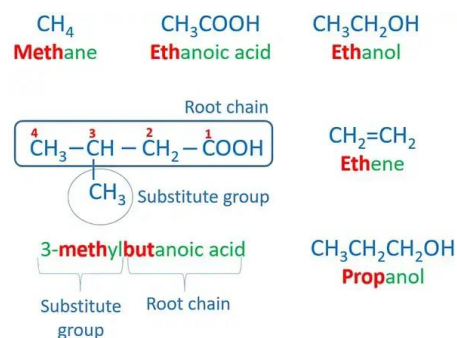
On appelle substituant le nom d'une chaîne latérale.

Nombre de C	Nom fondamental	Nom de substituant	Nombre de C	Nom fondamental	Nom de substituant
1	Méthane	Méthyle	12	Dodécane	Dodécyle
2	Ethane	Ethyle	13	Tridécane	Tridécyle
3	Propane	Propyle	14	Tétradécane	Tétradécyle
4	Butane	Butyle	15	Pentadécane	Pentadécyle
5	Pentane	Pentyle	16	Hexadécane	Hexadécyle
6	Hexane	Hexyle	17	Heptadécane	Heptadécyle
7	Heptane	Heptyle	18	Octadécane	Octadécyle
8	Octane	Octyle	19	Nonadécane	Nonadécyle
9	Nonane	Nonyle	20	Eicosane	Eicosyle
10	Décane	Décyle	50	Triacotane	Triacotyle
11	Undécane	Undécyle	100	Hectane	Hectyle

(1) Saturés en atomes d'hydrogènes, en opposition à insaturé quand il y a de liaisons doubles.

Exemple :

Méthane : CH<sub>4</sub>  
 Ethane : CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>  
 Propane : CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>  
 Butane : CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>



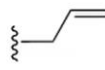
### Groupement spécifique



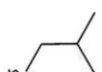
isopropyl



vinyl



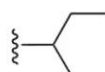
allyl



isobutyl



tert-butyl



sec-butyl

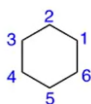
*Tert, sec, ne sont pas pris en compte dans l'ordre alphabétique. Ils sont en italique.*

### Alcanes cycliques

Pour les alcanes cyclique, on ajoute le préfixe cyclo.

Exemple :

Cyclohexane



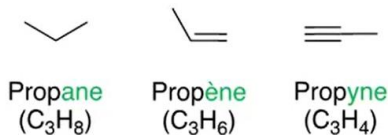
### Alcènes et alcynes

On remplace le suffixe -ane par -ène ou -yne.

Dans une fonction, on modifie le suffixe du premier C que l'on rencontre dans l'ordre de la numérotation.

On peut placer un numéro avec ce suffixe.

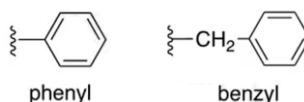
Exemple :



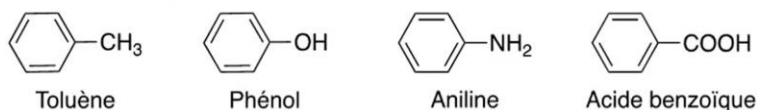
Heptane, Hept-6-yne

### Nom des aromatiques

Quand le benzène est substituant, il s'appelle :



### Nom d'aromatiques usuels





## 6.10 Principe de nomenclature des molécules organiques

**Méthodologie** pour nommer une molécule :

**Identification** de la chaîne principale :

- **fonction prioritaire** (OH...);
- **chaîne carbonée la plus longue** ;
- **maximum d'insaturation** (alcène, alcyne – alcène prioritaire) ;
- **maximum de substituants** (désignés par des préfixes).

Donner le **suffixe** en fonction du groupe prioritaire.

**Numérotation de la chaîne** de façon que le suffixe ait le plus petit numéro possible.

**Attribution des indices** aux insaturations et aux groupes non prioritaires de sorte que la somme des indices soit la plus petite possible.

**Classement par ordre alphabétique** (les termes multiplicatifs ne comptent pas (tri...)).

## 6.11 Tableau des priorités des fonctions

(1) FP, fonction principale

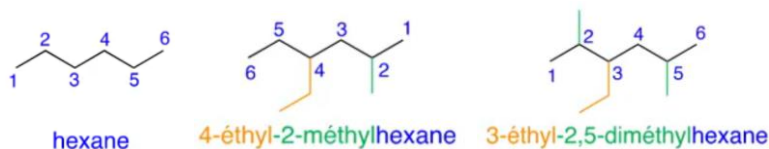
	Fonctions, famille			Préfixe	Suffixe FP <sup>(1)</sup>
<b>Fonctions trivalentes</b>	Acide carboxylique	-CO-OH		carboxy...	acide ...oïque
	Anhydride	-CO-O-COR		acyloxy...	anhydride ...oïque
	Ester	-CO-OR		alkyloxy-carbonyle...	... oate d'alkyle
	Halogénure d'acyle	-COX		halogénoformyle	halogénure d'...oyle
	Amide	-CO-NR <sub>2</sub>		alcanamido...	...amide
	Nitrile	-CN		cyano...	...nitrile
<b>Fonctions divalentes</b>	Aldéhyde	-CHO		formyl...	...al
	Cétone	-COR		oxo...	...one
<b>Fonctions monovalentes</b>	Alcool (phénol)	-OH		hydroxy...	...ol
	Thiol	-SH		mercapto...	...thiol
	Amine	-NR <sub>2</sub>		amino...	...amine
	Imine	=NR		imino	...imine
	Ether	-OR		alkoxy	...éther
	Halogénoalcane	-X		halogéno...	Jamais FP
	Nitroalcane	-NO <sub>2</sub>		nitro...	

Les alcènes et alcynes sont considérés comme fonctions chimiques mais ne sont jamais fonctions principales, ils font partis des chaînes hydrogénocarbonées (chaînes principale ou secondaires).

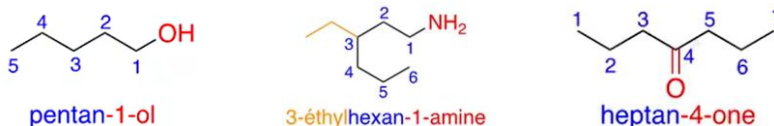
Si il y a un C dans la fonction, il compte dans la chaîne principale et dans le nom de la molécule.

Exemple :

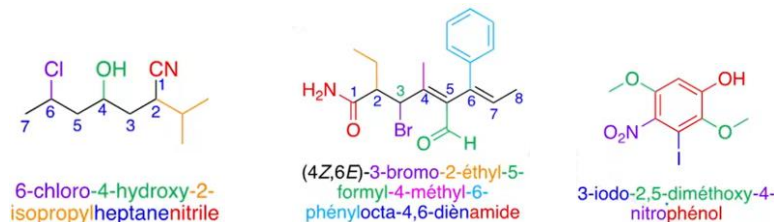
Alcane :



Molécule avec une fonction :



Molécule avec plusieurs fonctions (molécule complexe) :



La chaîne principale contient obligatoirement la fonction prioritaire.

Le e de l'alcane est éliminé s'il est suivi d'une voyelle.

## 7 Solution

### 7.1 Définition

Une **solution** est un mélange **homogène** de plusieurs substances :

- **solvant** : constituant majoritaire.
- **solutés** : constituant minoritaire.

On appelle **titre** la fraction massique ou fraction volumique ou fraction de quantité de matière ou fraction relative %.

On appelle concentration pondérale :

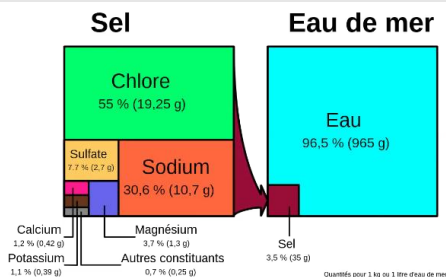
$$C_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

Une solution peut être obtenue à partir :

- d'une dissolution d'un corps solide, liquide ou gazeux ;
- d'une dilution d'un concentré.

Exemple :

Solvant liquide :



Solvant gazeux :



Solvant solide :

Bronze CuSn8 : solvant : 92% de cuivre, soluté : 8% d'étain

Composé alumine-zircone : solvant : 80% Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), soluté : Zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) 17%

Pour les prothèses osseuses on utilise le ciment phosphocalcique :

solvant :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  60%, soluté :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  40%

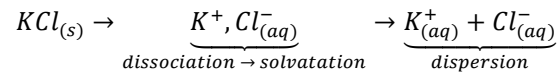
On peut aussi dissoudre du gaz dans un liquide.

## 7.2 Dissolution

Un **électrolyte** est un composé qui se dissout en ion.

Il est dit fort s'il se dissout complètement, faible sinon.

Exemple :



Aq signifie que l'ion potassium est dissout dans l'eau. On peut aussi avoir des molécules dissoutes.

Le cholestérol  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$  ne se dissout pas dans l'eau car il n'y a pas assez de O.

On appelle le coefficient de dissociation :

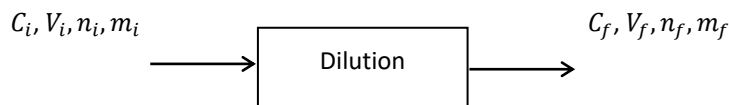
$$C_d = \frac{[\text{cation}]}{[\text{substance}]} = \frac{[\text{anion}]}{[\text{substance}]}$$

Il représente la fraction de substance dissociée.  $0 \leq C_d \leq 1$ .

## 7.3 Dilution

**Diluer** c'est ajouter du liquide à une solution pour en **diminuer la concentration**.

Dans une dilution, on parle de solution mère pour la solution initiale et de solution fille pour la solution finale.



$$C_f < C_i$$

$$V_f > V_i$$

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f$$

$$m_i = m_f \Rightarrow C_{mi} V_i = C_{mf} V_f$$

On pose le facteur de dilution :

$$F = \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i} > 1$$

En pratique, on cherche  $V_i$  :

$$V_i = \frac{V_f}{F}$$

Exemple :

On dispose de 1L de solution de HCL à 0,5 mol/L et on souhaite préparer 250 mL d'une solution de HCL à 0,1 mol/L. Quel volume  $V_i$  de solution de HCL à 0,5 mol/L faut-il prélever ?

$$F = \frac{C_i}{C_f} = \frac{0,5}{0,1} = 5$$

$$V_i = \frac{V_f}{F} = \frac{250}{5} = 50 \text{ mL}$$

## 7.4 Solubilité

La **solubilité** est une quantité maximale de substance dissoute dans le solvant. Elle est définie pour un couple solvant soluté.

Une substance est considéré comme **soluble** si  $s > 0,1 \text{ mol/L}$ .

Une substance est considéré comme **insoluble** si  $s < 0,01 \text{ mol/L}$ .



Si  $[soluté] < solubilité$  on dit que la solution est **insaturée**.

Si  $[soluté] = solubilité$  on dit que la solution est **saturée**.

Si  $[soluté] > solubilité$  on dit que la solution est **saturée** et il y a présence du soluté non dissout.

Exemple :

L'eau est un solvant polaire ordonné.

Qu'est ce qui **est soluble** :

- Les nitrates, les chlorates, les acétates :  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ;
- Les sels des éléments du groupe I :  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...
- Les chlorures, bromures, iodures (sauf ceux de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) ;
- Les sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ , sauf ceux des gros cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Qu'est ce qui **n'est pas soluble** :

- Les hydroxydes  $\text{HO}^-$ , sauf ceux des éléments du groupe I et des éléments lourds du groupe II ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) ;
- Les sulfures  $\text{S}^{2-}$ , sauf ceux des cations, à structure, de gaz nobles ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) ;
- Les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ , phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  et arséniate  $\text{AsO}_4^{2-}$ , sauf ceux des éléments du groupe I.

## Pression

La solubilité est proportionnelle à la **pression** qu'exerce le gaz sur le liquide :

- $P_{\text{gaz}} > P_{\text{saturat}} : \text{sous-saturation}$  ;
- $P_{\text{gaz}} = P_{\text{saturat}} : \text{saturat}$  ;
- $P_{\text{gaz}} < P_{\text{saturat}} : \text{sur-saturation}^{(1)}$ .

Cette constante dépend de la **nature** du **solvant**, de la **nature** du **soluté** gazeux, de la **température**.

Exemple :

Pour l'hématose, il y a un équilibre avec un taux de  $\text{O}_2$  dissout dans le sang.

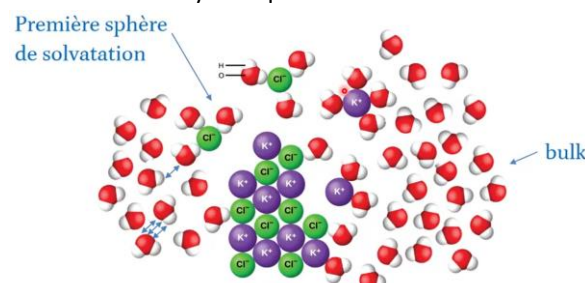
Il peut y avoir des pathologies respiratoires. Si un patient à un manque, il faut l'intuber. Il peut y avoir des accidents de dépressurisation<sup>(2)</sup> chez les plongeurs. A 20m on respire 3 bars.

(1) C'est ce qu'il se passe quand on ouvre une canette.

(2) Il n'y a jamais de pression négative.

## 7.5 Structure moléculaire cas particulier de l'eau

L'eau liquide forme un réseau ordonné dynamique.



On appelle **sphère de solvatation** les couches de molécules d'eau autour de l'ion.

Le **nombre de solvatation** est le nombre de molécules de la première sphère de solvatation, sans unité.

On le détermine expérimentalement par diffraction de rayons, il dépend de la température.

Exemple :

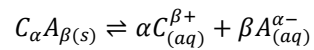
4 pour  $\text{Li}^+$ , 6 pour  $\text{Cl}^-$

## 7.6 Produit de solubilité

Ma **molarité** est la quantité maximale de moles que je peux dissoudre.

On considère la dissolution d'un solide ionique.

Soit la réaction :



On appelle **produit de solubilité** :

$$K_s = [Cation_{(aq)}^{\beta+}]^{\alpha} \cdot [Anion_{(aq)}^{\alpha-}]^{\beta}$$

Il est constant pour une température donnée.

Exemple :

$Ca_3(PO_4)_2$

Car pour 3 Ca il y a 2 PO.

$$K_s = [Ca_{(aq)}^{2+}]^3 \cdot [PO_{4(aq)}^{3-}]^2 = x^3 \cdot \left(\frac{2x}{3}\right)^2 = \frac{4x^5}{9}$$

$$\Rightarrow [Ca_{(aq)}^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{9K_s}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Composé	Formule chimique	Valeur de Ks dans de l'eau à 25°C
Phosphate tricalcique	$Ca_3(PO_4)_2$	$2,8 \cdot 10^{-30}$

## 8 Réactions et équations chimiques

### 8.1 Equation de réaction

Une réaction peut être :

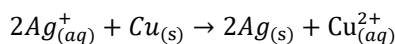
- **totale** : si le réactif limitant est consommé entièrement → ;
- **partielle** ou **limitée** : si le réactif limitant est encore présent, il y a alors un équilibre. On note :
  - $\rightleftharpoons$  pour indiquer que la réaction s'effectue dans les 2 sens ;
  - $\rightleftharpoons$  pour indiquer un état d'équilibre ;
  - $=$  pour indiquer les coefficients stœchiométriques.

#### Méthode

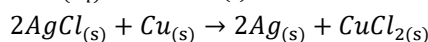
Equilibrer une réaction chimique :

- **Compter** les atomes ;
- Trouver les **coefficients stœchiométriques** permettant d'égaliser le nombre d'atome côté réactifs et produits ;
- Vérifier la **conservation de la charge globale**.

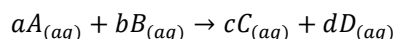
Exemple :



Dans la nature, on ne trouve pas  $Ag_{(aq)}^+$  mais  $AgCl_{(s)}$ , on a donc :



#### Coefficients stœchiométriques



On dit que les réactifs sont présents à l'état initial en **mélange stœchiométriques** si :

$$\frac{n_{0,A}}{a} = \frac{n_{0,B}}{b}$$

### 8.2 Tableau d'avancement

Equation de la réaction		$aA$	+	$bB$	→	$cC$	+	$dD$
Etat du système	Avancement $\xi$ [mol]	Quantité de matière [mol]						
		$n_A$	$n_B$	$n_C$	$n_D$			
Initial	0	$n_{0,A}$		$n_{0,B}$		0		0
Intermédiaire	$\xi$	$n_{0,A} - a\xi$		$n_{0,B} - b\xi$		$c\xi$		$d\xi$
Final	$\xi_{max}$	$n_{0,A} - a\xi_{max} = 0$		$n_{0,B} - b\xi_{max} = 0$		$c\xi_{max}$		$d\xi_{max}$

Les réactifs sont toujours consommés en proportions des coefficients stœchiométriques.

Les produits sont toujours formés en proportions des coefficients stœchiométriques.

$\xi$  est le **degré d'avancement** de la réaction [mol].

$$\xi = \frac{n_{0,A} - n_A}{a} = \frac{n_{0,B} - n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

$\xi = \xi_{max}$  quand le réactif limitant est consommé.

- Pour une réaction stœchiométrique :

$$\xi_{max} = \frac{n_{0,A}}{a} = \frac{n_{0,B}}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

- Si A est limitant :

$$\xi_{max} = \frac{n_{0,A}}{a} < \frac{n_{0,B}}{b}$$

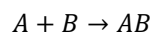
- Si B est limitant :

$$\xi_{max} = \frac{n_{0,B}}{b} < \frac{n_{0,A}}{a}$$

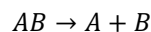
### 8.3 Combinaison et décomposition

Dans une réaction chimique, il y a conservation de la masse entre les réactifs et les produits. On distingue :

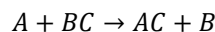
Combinaison :



Décomposition :

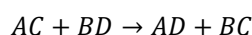


Déplacement simple :



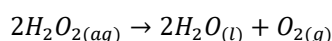
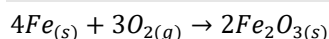
Un élément est remplacé par un autre s'il est plus réactif.

Déplacement double :



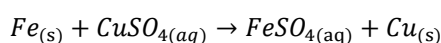
Cette classification s'applique communément aux réactions entre composés inorganiques. Les réactions complexes sont parfois difficiles à classer. En chimie organique, on parle de réaction de **synthèse**.

Exemple :



Ce composé est peu stable car :

- son énergie de liaison est faible < 200 kJ/mol ;
- le degré de symétrie dans la molécule ou l'ion polyatomique<sup>(1)</sup> ;
- les formes de résonance.



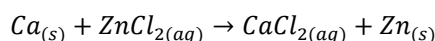
Car le fer est un métal plus réactif que le cuivre.

(1) Plus une molécule est symétrique, plus elle est stable.

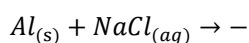
### 8.4 Déplacement simple des métaux

Les cations remplacent le cation dans le composé.

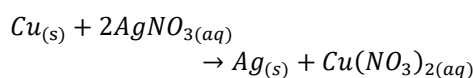
Exemple :



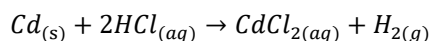
La réaction a lieu car Ca est plus réactif que Zn.



La réaction n'a pas lieu car le sodium est plus réactif que l'aluminium.



La réaction a lieu car Cu est plus réactif que Ag.



Lithium	Réactif avec l'eau froide et avec H <sup>+</sup> pour former H <sub>2</sub>
Potassium	
Baryum	
Calcium	
Sodium	
Magnésium	Réactif avec la vapeur d'eau et avec H <sup>+</sup> pour former H <sub>2</sub>
Aluminium	
Manganèse	
Zinc	
Chrome	
Fer	
Cadmium	
Cobalt	Réactif avec H <sup>+</sup> pour former H <sub>2</sub>
Nickel	
Etain	
Plomb	Réactif avec O
Antimoine	
Bismuth	
Cuivre	
Mercure	
Argent	Peu réactif
Or	
Platine	

Hydrogène

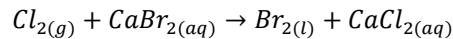


## 8.5 Déplacement simple des halogènes

(1) Les halogènes sont très toxiques pour les voies respiratoires et les yeux. Il n'y a pas d'antidote, il faut attendre.

L'halogène<sup>(1)</sup> diatomique le plus réactif va déplacer l'ion halogène dans le composé. Les anions remplacent l'anion dans le composé.

Exemple :



Fluor
Chlore
Brome
Iode

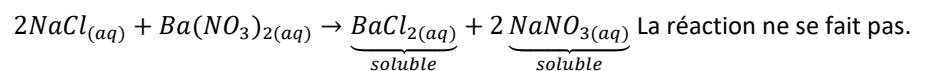
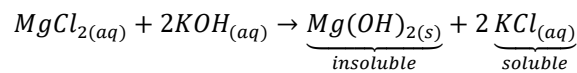
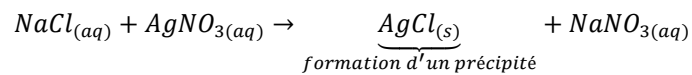
## 8.6 Déplacement double

Le déplacement double est un échange d'ion.

Cette réaction peut avoir lieu car un composé ionique n'est pas soluble, il y a création d'un précipité.

On peut prédire la réaction avec les règles de solubilité.

Exemple :

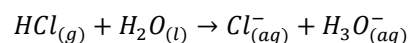


## 8.7 Réaction avec l'eau : hydrolyse

On appelle **hydrolyse** une réaction chimique au cours de laquelle il y a **rupture de liaison par l'eau**.

L'eau est capable de rompre des liaisons covalentes dans des composés organiques et inorganiques.

Exemple :

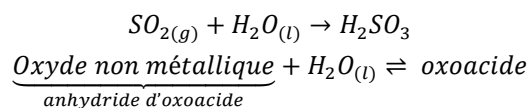


## 8.8 Réaction avec l'eau : addition

On appelle **addition** une réaction chimique au cours de laquelle il y a **addition d'une molécule d'eau sur une double liaison**.

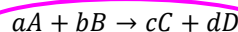
L'eau peut se combiner avec des composés organiques ou inorganiques qui contiennent des doubles liaisons.

Exemple :



## 9 Thermodynamique chimique

La **thermodynamique chimique** est l'étude des **échanges d'énergie** des substances chimiques.



On parle de système :

Système thermodynamique

- **ouvert** : échange de matière et d'énergie ;
- **fermé** : échange d'énergie ;
- **isolé** : aucun échange.

Les réactions peuvent être :

- **spontanées**<sup>(1)</sup> : se déroulant dès la mise en contact des réactifs ;
- **amorçées** : ne débutent que si on les amorce ;
- **imposées** : n'ont lieu que si on les provoque continuellement.

Si  $E_f < E_i$  le système a cédé de l'énergie au milieu extérieur.

Si  $E_f > E_i$  le système a reçu de l'énergie au milieu extérieur.

(1) Ou thermodynamiquement favorable.

### 9.1 Fonction d'état

Une fonction d'état ne dépend que des variables d'état. Sa variation ne dépend que de l'état initial et final.

Symbole	Nom	Unité	Variation
$U$	Energie interne	J	$\Delta U^0$
$H$	Enthalpie	J	$\Delta H^0$
$S$	Entropie	J/K	$\Delta S^0$
$G_{T,P}$	Enthalpie libre	J	$\Delta G^0$

<sup>0</sup> indique une condition standard : réactifs et produits dans leur état standard, corps purs dans leur état physique le plus stable, 1 bar, 25°C. Un soluté est à 1mol/L.

L'enthalpie H est l'énergie totale d'un système.

$\Delta H^0 < 0$  réaction exothermique.

$\Delta H^0 > 0$  réaction endothermique

$\Delta G^0 < 0$  réaction exergonique : **réactions spontanées**.

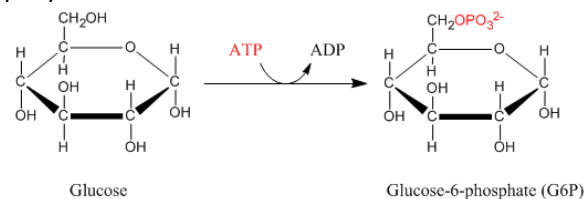
$\Delta G^0 > 0$  réaction endergonique

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Si  $\Delta H^0 < 0$  alors  $\Delta G^0 < 0$  et la réaction est spontanées. Mais il existe des valeurs de  $\Delta H^0 > 0$  pour lesquelles  $\Delta G^0 < 0$ .

Exemple :

Première étape de la glycolyse :



Couplage de 2 réactions :

$Glucose + Pi \rightarrow Glucose6P + H_2O$	$\Delta G^0 = 13,8 \text{ kJ}$	Non spontanée
$ATP + H_2O \rightarrow ADP + Pi$	$\Delta G^0 = -34,5 \text{ kJ}$	Spontanée
$Glucose + ATP \rightarrow Glucose6P + ADP$	$\Delta G^0 = -20,7 \text{ kJ}$	Spontanée

L'ensemble des 2 réactions est spontanée.

## 10 Cinétique chimique

La **cinétique chimique** est l'étude de la **vitesse** des réactions chimiques.

Au niveau macroscopique : loi de vitesse globale de la réaction chimique.

Au niveau microscopique : mécanisme réactionnel, découpage en réactions élémentaires.

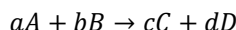
Exemple :

Réaction lente : rouille

Réaction rapide : précipité de chlorure d'argent.

### 10.1 Vitesse de réaction

La vitesse de la réaction chimique est instantanée, et s'exprime en fonction des concentrations.



La vitesse de disparition des réactifs :

$$v_A(t) = -\frac{d[A]}{dt}(t)$$

$$v_B(t) = -\frac{d[B]}{dt}(t)$$

La vitesse d'apparition des produits :

$$v_C(t) = \frac{d[C]}{dt}(t)$$

$$v_D(t) = \frac{d[D]}{dt}(t)$$

La vitesse de la réaction chimique :

$$v(t) = \frac{d[\xi]}{dt}(t)$$

En mol/s

La vitesse volumique de la réaction chimique :

$$v_V(t) = \frac{1}{V} \frac{d[\xi]}{dt}(t)$$

En mol/L/s

Les vitesses sont toutes définies positives.

On a :

$$\xi(t) = \frac{n_{0,A} - n_A(t)}{a} = \frac{n_{0,B} - n_B(t)}{b} = \frac{n_C(t)}{c} = \frac{n_D(t)}{d}$$

$$\Rightarrow d\xi(t) = -\frac{dn_A(t)}{a} = -\frac{dn_B(t)}{b} = \frac{dn_C(t)}{c} = \frac{dn_D(t)}{d} = \frac{dn_X(t)}{v_X}$$

et

$$[X](t) = \frac{n_A(t)}{V}$$

$$\Rightarrow d[X](t) = \frac{dn_A(t)}{V}(t)$$

$$\Rightarrow d\xi(t) = -V \frac{d[A](t)}{a} = -V \frac{d[B](t)}{b} = V \frac{d[C](t)}{c} = V \frac{d[D](t)}{d} = V \frac{d[X](t)}{v_X}$$

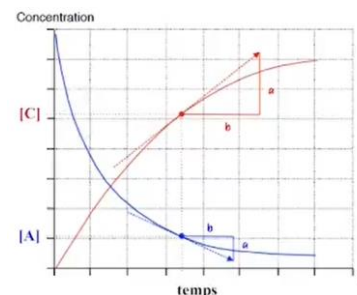
Donc :

$$\Rightarrow v_V(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}(t) = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}(t) = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}(t) = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}(t) = \frac{v_X(t)}{v_X}$$

Ou

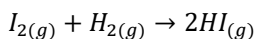
$$v_V(t) = \frac{1}{V} \frac{d[\xi]}{dt}(t) = \frac{1}{V v_X} \frac{d[X]}{dt}(t) = \frac{v_X(t)}{v_X}$$

En mol/L/s



$v, [X], n, \xi$ , sont des fonctions du temps.

Exemple :



Quelle est la vitesse d'apparition de l'iodure d'hydrogène sachant que la vitesse de disparition du dihydrogène est de  $2 \text{ mol/L/s}$  ?

$$v_{I_2} = -\frac{d[I_2]}{dt}$$

$$v_{H_2} = -\frac{d[H_2]}{dt} = 2 \text{ mol/L/s}$$

$$v_{HI} = \frac{d[HI]}{dt}$$

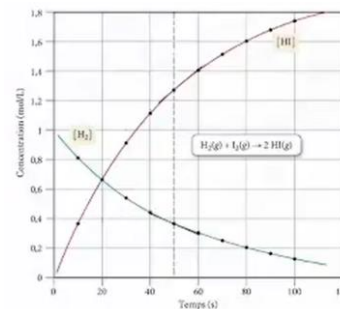
$$\Rightarrow v_V = -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

$$\Rightarrow v_V = v_{I_2} = v_{H_2} = \frac{1}{2} v_{HI}$$

$$\Rightarrow v_{HI} = 2v_{H_2} = 2 \cdot 2 = 4 \text{ mol/L/s}$$

Quelle est la vitesse de la réaction ?

$$v_V = v_{H_2} = 2 \text{ mol/L/s}$$



## 10.2 Facteur cinétiques

Plus il y a de collisions entre les atomes, plus la vitesse de réaction est élevée.

Les facteurs cinétiques sont :

- **température** ;
- **concentration** ;
- **catalyseur** : il n'apparaît pas dans l'équation bilan, il joue sur l'efficacité.

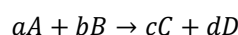
Pour suivre la composition du mélange, on utilise :

- le **pH** ;
- un **colorant** ;
- une variation de **pression**.

## 10.3 Loi de vitesse

### Cas général

La vitesse diminue au fur et à mesure de la réaction car la concentration diminue. Il y a une dilution du milieu réactionnel.



La **vitesse de réaction chimique** est **proportionnelle** à la **concentration en réactif**.

La concentration en produit peut parfois apparaître dans la loi de vitesse.

$$v_V(t) = k[A]^\alpha(t)[B]^\beta(t)$$

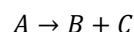
$k$  **coefficient de vitesse** ou **constante de vitesse**

$\alpha$  **ordre partiel** de la réaction par rapport à A

$\beta$  **ordre partiel** de la réaction par rapport à B

$\alpha + \beta$  **ordre global** de la réaction : permet de déterminer l'unité de  $k$

### Cas particuliers ordre 1



Loi de vitesse :

$$v_V(t) = k[A]^1(t)$$

$$[v_V] = \text{mol/L/s}$$

$$[k] = \text{s}^{-1}$$

$$[[A]] = \text{mol/L}$$

L'équation différentielle est d'**ordre 1** si la vitesse est **proportionnelle** à  $[A]$ .

Car on a  $1A \rightarrow B + C$

$$a \frac{df}{dt}(t) + bf(t) = 0$$

$$\Rightarrow f(t) = C e^{-\frac{b}{a}t}$$

On a donc :

$$v_V(t) = -\frac{1}{1} \frac{d[A]}{dt}(t)$$

$$\Rightarrow v_V(t) = -\frac{d[A]}{dt}(t) = k[A](t)$$

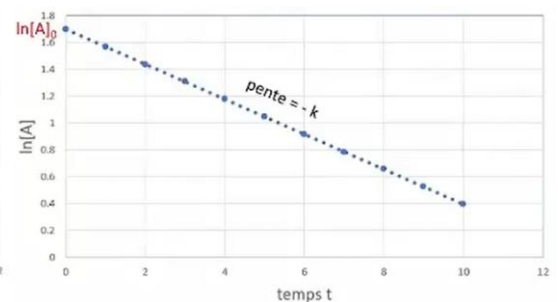
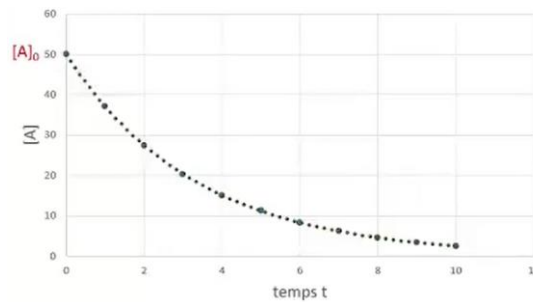
$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt}(t) + k[A](t) = 0$$

$$\Rightarrow [A](t) = C e^{-kt}$$

Conditions initiales :  $[A](0) = [A]_0 \Rightarrow [A]_0 = C$

$$\Rightarrow [A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\Rightarrow \ln[A](t) = -kt + \ln[A]_0$$



Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps où **moitié** du réactif est consommé.

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$$

Pour l'ordre 1 :

$$\Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

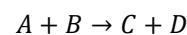
Le temps de demi-réaction est **indépendant** de la concentration initiale.

Exemple :

Les décroissances radioactives sont d'ordre 1.

On parle de  $\lambda$  constante de radioactivité.

## Ordre 2



Loi de vitesse :

$$v_V(t) = k[A]^1(t)[B]^1(t)$$

$$[v_V] = \text{mol/L/s}$$

$$[k] = \text{L/mol/s}$$

$$[A] = \text{mol/L}$$

Cette équation est difficile à traiter mathématiquement, nous allons prendre une hypothèse simplificatrice :

### Cas particuliers ordre 2 : concentrations égales

$$[A]_0 = [B]_0 \Rightarrow [A] = [B]$$

$$v_V(t) = k[A]^2(t)$$

On a donc :

$$a \frac{df}{dt}(t) + bf^2(t) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\frac{df}{dt}}{f^2(t)} = -\frac{b}{a}$$

$$\Rightarrow \left[ -\frac{1}{f(t)} \right]_0^t = -\frac{b}{a}t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{f(t)} - \frac{1}{f(0)} = \frac{b}{a}t$$

$$v_V(t) = -\frac{1}{1} \frac{d[A]}{dt}(t)$$

$$\Rightarrow v_V(t) = -\frac{d[A]}{dt}(t) = k[A]^2(t)$$

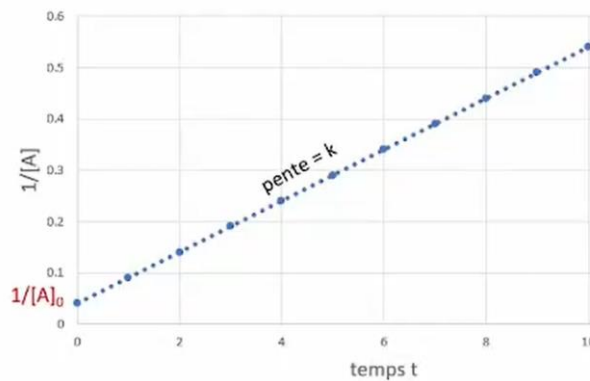
$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt}(t) + k[A]^2(t) = 0$$

$$\Rightarrow [A](t) = Ce^{-kt}$$

Conditions initiales :  $[A](0) = [A]_0 \Rightarrow [A]_0 = C$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A](t)} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$



$$\Rightarrow [A](t) = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}}$$

Pour cet ordre 2 :

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\Rightarrow kt_{1/2} = \frac{2}{[A]_0} + \frac{1}{[A]_0}$$

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

Le temps de demi-réaction est **dépendant** de la concentration initiale.

### Cas particuliers ordre 2 : concentration en excès

$$[B]_0 > 100[A]_0$$

$$[B]_0 \gg [A]_0$$

$[B]$  est en quantité important et donc varie peu  $[B] = [B]_0 = \text{constante}$ .

Loi de vitesse :

$$v_V(t) = k'[A]^1(t)$$

$$[v_V] = \text{mol/L/s}$$

$$[k'] = \text{s}^{-1}$$

$$[[B]] = \text{mol/L}$$

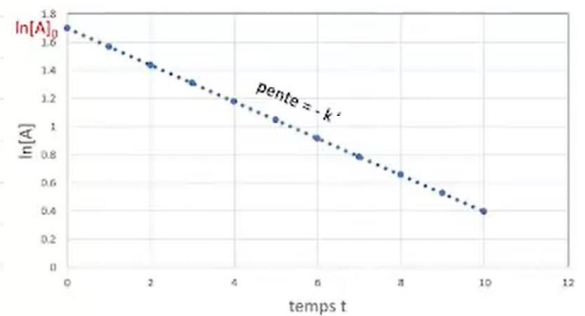
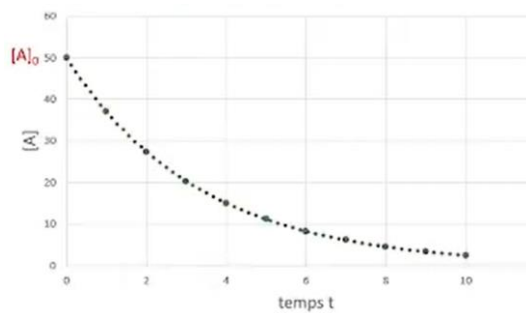
Avec  $k' = k[B]_0 = \text{constante}$

L'équation différentielle est d'**ordre 1**. On a une dégénérescence de l'ordre 2 en ordre 1 car le réactif est en excès.

On a donc encore :

$$\Rightarrow [A](t) = [A]_0 e^{-k't}$$

$$\Rightarrow \ln[A](t) = -k't + \ln[A]_0$$



$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k'[A]_0}$$

### Méthode des vitesses initiales

On mesure la vitesse initiale en faisant varier la concentration initiale d'au moins un réactif.

$$v_{V0} = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

Expérience 1 :

$$v_{V0,1} = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

Expérience 2 :

$$v_{V0,2} = k(2[A]_0)^\alpha [B]_0^\beta = k2^\alpha [A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

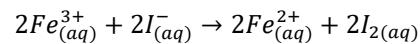
Donc :

$$\Rightarrow v_{V0,2} = 2^\alpha v_{V0,1}$$

En faisant 3 expériences, on peut donc déterminer  $\alpha$  et  $\beta$  :

- une référence ;
- une où on double  $[A]_0$  ;
- une où on double  $[B]_0$ .

Exemple :



La loi de vitesse est de la forme :

$$v_V = k[Fe^{2+}]^\alpha [I^-]^\beta$$

Expérience	$[Fe^{2+}]_0$ [mmol/L]	$[I^-]_0$ [mmol/L]	$v_{V0}$ [ $\mu$ mol/L]
1	8	4	0,581
2	24	4	1,723
3	24	8	6,920

Déterminer  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\begin{cases} \frac{v_{V0,2}}{v_{V0,1}} = \frac{1,723}{0,581} \approx 2,97 \approx 3 = 3^\alpha \\ \frac{v_{V0,3}}{v_{V0,2}} = \frac{6,920}{1,723} \approx 4,02 \approx 4 = 2^\beta \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha = 1 \\ \beta = 2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow v_V = k[Fe^{2+}][I^-]^2$$

On peut maintenant déterminer  $k$  :

$$\Rightarrow 0,581 \cdot 10^{-6} = k \cdot 8 \cdot 10^{-3} (4 \cdot 10^{-3})^2$$

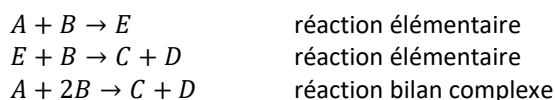
$$\Rightarrow k = 4,51 \text{ L}^2/\text{mol}^2/\text{s}$$

## 10.4 Mécanisme réactionnel

Le **mécanisme réactionnel** d'une réaction chimique est l'ensemble des étapes s'effectuant au niveau microscopique lors de la transformation des réactifs en produits.

On parle de **réaction élémentaire** si elle est le reflet exacte de ce qu'il se passe au niveau microscopique.

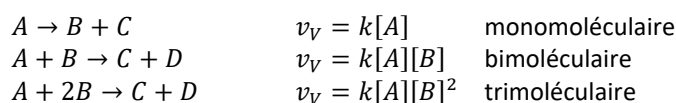
On parle de **réaction complexe** si elle est le bilan de plusieurs étapes.



Réaction élémentaire et molécularité

On appelle **molécularité** l'ordre globale d'une réaction **élémentaire**.

C'est le nombre d'entités élémentaires agissant comme réactif.



Pour une **réaction élémentaire**, les **ordres partiels** sont toujours égaux aux **coefficients stœchiométriques**.

## 10.5 Théorie des collisions

Les molécules doivent s'entrechoquer pour réagir.

Les collisions doivent se faire avec suffisamment d'énergie.

Les collisions doivent se faire avec la bonne orientation.

## 10.6 Loi d'Arrhénius

Loi d'Arrhénius :

Les **réactions chimiques** sont le plus souvent accélérées lors d'une augmentation de température.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

$k$  coefficient de la loi de vitesse

$A$  facteur préexponentiel : rend compte de la fréquence des collisions entre espèces chimiques et des effets stériques<sup>(2)</sup>.

$E_a$  énergie d'activation [ $J/mol$ ] : énergie minimale présente au moment du choc pour qu'il soit efficace.

$R$  constante des gaz parfaits 8,314 [ $J/mol/K$ ]

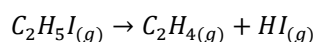
$T$  température [ $K$ ]<sup>(3)</sup>

### Température

$A$  et  $E_a$  sont des constantes sur un intervalle de température limité pour une réaction donnée.

Exemple :

Soit la réaction :



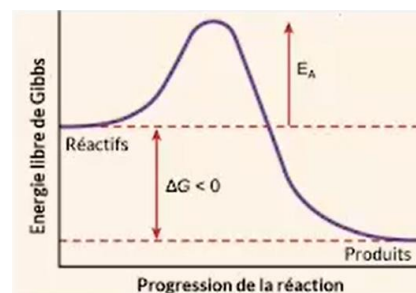
$E_a = 263 \text{ kJ/mol}$

Par quel facteur sa vitesse est multipliée lorsque la température passe de 150°C à 160°C ?

$$v_1 = k_1 [C_2H_5I]^\alpha$$

$$v_2 = k_2 [C_2H_5I]^\alpha$$

$$k_1 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}} \quad k_2 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}}$$



(1) Une augmentation de  $T$  ou une diminution de  $E_a$  augmente  $k$  donc la vitesse de la réaction ;

(2) Relatif à la configuration spatiale et orientation d'une molécule. Pour provoquer une réaction entre deux molécules, celles-ci doivent entrer en collision de sorte que leur orientation relative soit correcte.

(3)  $1K = 1C + 273^\circ$



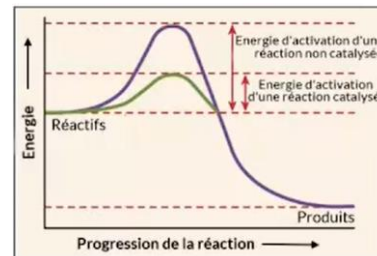
$$\Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}}}{Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{-E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})} = e^{\frac{-E_a}{R}(\frac{1}{160+273} - \frac{1}{150+273})} = e^{\frac{-263000}{8,314}(\frac{1}{160+273} - \frac{1}{150+273})} \approx 5,62$$

Ici, augmenter la température de 10°C augmente la vitesse d'un rapport 6.

### Catalyseur

Un **catalyseur** est un composé chimique qui **diminue l'énergie d'activation** d'une réaction chimique **sans apparaître dans l'équation bilan**.

Ajouter un **catalyseur** diminue l'énergie d'activation.



Ils accélèrent une réaction.

Ils ne sont pas consommés.

Ils n'agissent que sur la diminution de l'énergie d'activation.

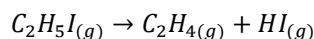
Ils ne peuvent qu'accélérer des réactions spontanées.

Ils ne modifient pas l'équilibre atteint.

Ils peuvent être spécifique, par exemple pour les enzymes.

Exemple :

Soit la réaction :



$$E_a = 263 \text{ kJ/mol}$$

La présence d'un catalyseur permet de réduire l'énergie d'activation d'une transformation de 50kJ/mol à 35 kJ/mol à 500°C. Par quel facteur sa vitesse est multipliée ?

$$v_1 = k_1 [C_2H_5I]^\alpha$$

$$v_2 = k_2 [C_2H_5I]^\alpha$$

$$k_1 = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$k_2 = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{\frac{-E_a}{RT}}}{Ae^{\frac{-E_a}{RT}}} = e^{\frac{-1}{RT}(E_a - E_{a,cat})} = e^{\frac{-1}{8,314 \cdot (500+273)}(50000 - 35000)} \approx 10,3$$

Ici, utiliser un catalyseur augmente la vitesse d'un rapport 10.

## 11 Equilibres chimiques

Un **équilibre chimique** est un état caractérisé par l'absence de toute modification au cours du temps des variables qui caractérisent un système.

Pour une réaction chimique, l'équilibre est le mélange stable dans le temps de réactifs et de produits.

### 11.1 Aspects énergétiques des équilibres chimiques

A l'équilibre, une réaction s'effectue dans les 2 sens  $\rightleftharpoons$  et les 2 vitesses de réactions sont égales.

La position d'équilibre est indépendante du sens de réaction.

La position de l'état d'équilibre est liée à la valeur  $\Delta G^0$ .

Hors conditions standard, le critère de spontanéité est  $\frac{\partial G}{\partial \xi}(\xi(t)) < 0$

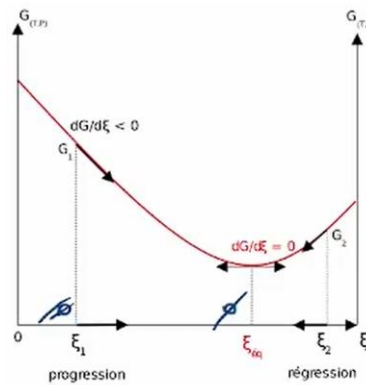
$$\frac{\partial G}{\partial \xi}(\xi(t)) = \Delta G^0 + RT \ln Q_r$$

$\Delta G^0$  : variation d'enthalpie libre standard de la réaction [J/mol]

$R$  constante des gaz parfaits 8,314 [J/mol/K]

$T$  température [K]

$Q_r$  quotient de réaction [sans unité]

Diagramme  $G = f(\xi)_{(T,P)}$ 

### Cas particuliers

En conditions standard :

$$Q_r = 1 \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial \xi}(\xi(t)) = \Delta G^0 < 0$$

A l'équilibre  $\xi = \xi_{eq}$  :

$$Q_r = K_{eq} \text{ constante d'équilibre}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial G}{\partial \xi}(\xi_{eq}) = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} = 0$$

## 11.2 Gaz parfaits

Un gaz est **parfait** (GP) lorsque ses molécules n'interagissent pas entre elles. Il n'a pas de volume propre. C'est un modèle idéal.

Il est expansible spontanément et compressible non spontanément.

$$PV = nRT$$

$P$  pression [Pa]

$V$  volume occupé par le gaz [ $m^3$ ]

$n$  quantité de matière [mol]

$R$  constante des gaz parfaits 8,314 [J/mol/K]

$T$  température [K]

Exemple :

Pour 1 mol, 0°C, 1 bar, tous les gaz parfaits ont un volume molaire de :

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 273}{101325} = 0,0224 \text{ m}^3 = 22,4 \text{ L}$$

### Mélange de gaz

La pression totale d'un mélange de gaz parfaits est la somme des pressions partielles.

La pression partielle est la pression si le gaz occupait seul le même volume que le mélange à la même température.

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^m P_i$$

La pression partielle d'un gaz et la pression totale d'un mélange de gaz sont liées par la fraction molaire  $y_i$  du gaz dans le mélange de gaz.

$$y_{\%i} = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

$n_i$  quantité de matière du  $i$ ème gaz du mélange

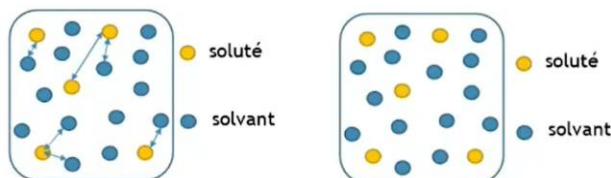
$n_{tot}$  quantité de matière totale de gaz dans le mélange

$$P_i = y_{\%i} P_{tot}$$

$y_{\%i}$  fraction molaire du  $i$ ème gaz du mélange

$$P_i V = n_i RT$$

### 11.3 Activité chimique



Dans un mélange réel, les espèces chimiques sont en interactions les unes avec les autres. Le soluté est alors moins disponible pour les réactions chimiques.

La **concentration efficace** est inférieure à la concentration réelle.

L'**activité relative  $\alpha$**  représente l'écart entre ces 2 modèles.

En phase liquide :

$$\alpha_{\%} = \gamma \frac{C}{C^0}$$

En phase gazeuse :

$$\alpha_{\%} = \gamma \frac{P}{P^0}$$

$\gamma$  coefficient d'activité de l'espèce dans le mélange 0 à 1. 1 pour un GP.

$C$  concentration

$C^0$  concentration de référence 1 mol/L

$P$  pression du gaz

$P^0$  pression de référence 1 bar

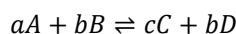
#### Calcul des activités

Mélange	Cas réel : formule générale	Simplification	Cas idéal (GP, solution idéale)
Gaz dans un mélange	$\alpha_{\%i} = \gamma_i \frac{P_i}{P^0} = \gamma_i \frac{P_{tot}}{P^0}$	$P^0 = 1 \text{ bar}$ $\gamma_i = 1$	$\alpha_i = P_i = \gamma_i P_{tot}$
Soluté dans un solvant	$\alpha_{\%i} = \gamma_i \frac{C_i}{C^0}$	$C^0 = 1 \text{ mol/L}$ $\gamma_i = 1$	$\alpha_i = C_i$
Espèces chimiques en mélange <sup>(1)</sup>	$\alpha_{\%i} = \gamma_i \frac{n_i}{n^0}$	$\gamma_i = 1$	$\alpha_i = \frac{n_i}{n^0}$
Solvant	$\alpha_{\%i} = 1$		
Corps pur solide	$\alpha_{\%i} = 1$		

(1) Par exemple, 2 liquides non miscibles, comme l'eau et l'éthanol.

Nous nous intéresserons dans ce cours uniquement aux gaz parfaits.

### 11.4 Quotient de réaction



On définit le **quotient de réaction** par :

$$Q_r = \frac{\alpha_{\%C}^c \alpha_{\%D}^d}{\alpha_{\%A}^a \alpha_{\%B}^b}$$

$Q_r$  est sans unité.

$Q_r$  dépend de la composition du milieu réactionnel et évolue au cours de la réaction.

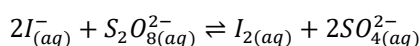
Exemple :

En phase gazeuse :

$$2H_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)}$$

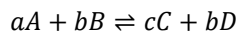
$$Q_r = \frac{\alpha_{\%H_2O}^2}{\alpha_{\%H_2}^2 \alpha_{\%O_2}} = \frac{\left(\gamma_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)^2}{\left(\gamma_{H_2} \frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^2 \left(\gamma_{O_2} \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^1} = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}}$$

En phase liquide :



$$Q_r = \frac{a_{\%I_2} a_{\%SO_4^{2-}}^2}{a_{\%I^-}^2 a_{\%S_2O_8^{2-}}} = \frac{\gamma_{I_2} \frac{C_{I_2}}{C^0} \left( \gamma_{SO_4^{2-}} \frac{C_{SO_4^{2-}}}{C^0} \right)^2}{\left( \gamma_{I^-} \frac{C_{I^-}}{C^0} \right)^2 \gamma_{S_2O_8^{2-}} \frac{C_{S_2O_8^{2-}}}{C^0}} = \frac{C_{I_2} (C_{SO_4^{2-}})^2}{(C_{I^-})^2 C_{S_2O_8^{2-}}} = \frac{[I_2][SO_4^{2-}]^2}{[I^-]^2 [S_2O_8^{2-}]^2}$$

### 11.5 Constante d'équilibre



La constante d'équilibre est la valeur du quotient de réaction à l'équilibre  $\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0$ .

Constante d'équilibre :

$$K_{eq} = Q_{r,eq} = \frac{a_{\%C,eq}^c a_{\%D,eq}^d}{a_{\%A,eq}^a a_{\%B,eq}^b}$$

$a$  grandeur sans unité donc  $K$  grandeur sans unité quelles que soient les valeurs des coefficients stœchiométriques.

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$K^{(1)}$  dépend de  $\Delta G^0$  et de  $T$  mais n'a pas de lien avec la vitesse de réaction chimique.

En phase aqueuse :

En phase gazeuse, on note  $K_p$  car la constante d'équilibre est exprimé en fonction des pressions partielles.

En phase gazeuse, on note  $K_c$  car la constante d'équilibre est exprimé en fonction des concentrations.

(1) Ne pas confondre  $k$  le coefficient de vitesse de réaction et  $K$  la constante d'équilibre.

On parle en  $pKa$  plutôt qu'en  $Ka$  car le chiffre est plus compacte.

Nom de la constante <sup>(2)</sup>	Type d'équilibre	Symbole de la constante
Produit ionique de l'eau	Dissociation de l'eau	$K_e$
Constante de dissociation (constante)	Dissociation d'un acide et d'une base faible	$K_a$ ou $K_b$
Produit de solubilité	Equilibre de dissolution d'un composé ionique peu soluble	$K_s$
Constante de complexation ou de décomposition	Equilibre de complexation	$K_c = \frac{1}{K_d}$

Exemple :

Réaction	Constante d'équilibre	Nom
$ML_n \rightleftharpoons M + nL$	$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$	Constante de dissociation
$M + nL \rightleftharpoons ML_n$	$K_c = K_s = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$	Constante de complexation ou de stabilité

### Tableau d'avancement

On se place dans le cas particulier de coefficients 1 et 1.

Equation de la réaction		A	+	B	$\rightleftharpoons$	C	+	D
Etat du système	Avancement $\xi$ [mol]	Quantité de matière [mol]						
		$n_A$	$n_B$	$n_C$	$n_D$			
Initial	0	$n_0$		$n_0$		0		0
Equilibre	$\xi_{eq}$	$n_0 - \xi_{eq}$		$n_0 - \xi_{eq}$		$\xi_{eq}$		$\xi_{eq}$
Max	$\xi_{max} = n_0$	0		0		$n_0$		$n_0$

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = \frac{\xi_{eq} \xi_{eq}}{(n_0 - \xi_{eq})(n_0 - \xi_{eq})} = \frac{\xi_{eq}^2}{(n_0 - \xi_{eq})^2}$$

**Cas particulier : réaction totale**

$$\xi_{eq} = \xi_{max} = n_0 \Rightarrow K_{eq} \rightarrow +\infty$$

**Cas particulier : réaction totale**

$$\xi_{eq} = \xi_{max} = n_0 \Rightarrow K_{eq} \rightarrow +\infty$$

**Cas particulier : réaction presque totale**

$$\xi_{eq} = 0,99 \xi_{max} = 0,99 n_0 \Rightarrow K_{eq} = \frac{(0,99 n_0)^2}{(n_0 - 0,99 n_0)^2} = \frac{(0,99 n_0)^2}{(0,01 n_0)^2} = 9800 \approx 10^4$$

**Cas particulier : réaction équilibrée**

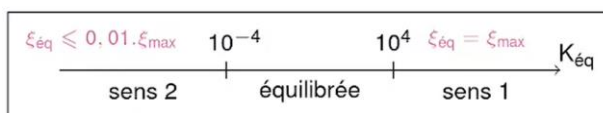
$$\xi_{eq} = 0,50 \xi_{max} = 0,50 n_0 \Rightarrow K_{eq} = \frac{(0,50 n_0)^2}{(n_0 - 0,50 n_0)^2} = \frac{(0,50 n_0)^2}{(0,50 n_0)^2} = 1$$

**Cas particulier : réaction presque inexistante**

$$\xi_{eq} = 0,01 \xi_{max} = 0,01 n_0 \Rightarrow K_{eq} = \frac{(0,01 n_0)^2}{(n_0 - 0,01 n_0)^2} = \frac{(0,01 n_0)^2}{(0,99 n_0)^2} = 1,02 \cdot 10^{-4} \approx 10^{-4}$$

**11.6 Relation entre  $K_{eq}$  et  $\xi_{eq}$** 

On a donc :



$\xi_{eq}$  dépend de la composition initiale du milieu.

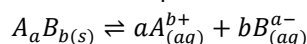
**11.7 Equilibre dissolution/précipitation**

On appelle **solubilité s** d'une espèce chimique est la **quantité maximale** de soluté que l'on peut **dissoudre** dans **1 L** de solvant [ $g/L$ ] ou [ $mol/L$ ].

Elle dépend de l'espèce chimique, du solvant et de la température.

Lorsque la concentration en soluté est supérieure à la solubilité, on a une **solution saturée**.

Il y a alors un équilibre entre 2 phases : solide et liquide.



Le sens direct est une dissolution.

Le sens indirect est une précipitation.

**Produit de solubilité**

Le produit de solubilité est :

$$K_{eq} = K_s = \frac{a_{A^{b+},eq}^a a_{B^{a-},eq}^b}{\underbrace{a_{A_a B_b,eq}}_{=1 \text{ car solide}}} = [a_{A^{b+}}]_{eq}^a [a_{B^{a-}}]_{eq}^b$$

$K_s$  constante d'équilibre, sans unité, ne dépend que de T

[X] en [ $mol/L$ ]

On utilise souvent  $K_s$  pour les composés peu solubles, donc  $K_s \leq 10^{-5}$

**Obtenir une solution saturée**

Pour obtenir une solution saturée, on peut donc :

- dissoudre  $A_a B_{b(s)}$  jusqu'à dépasser s ;
- mélanger  $A_{(aq)}^{b+}$  et  $B_{(aq)}^{a-}$  en concentrations  $Q_r \geq K_s$ .

## 11.8 Relation entre le produit de solubilité et la solubilité d'un composé ionique

Equation de la réaction		$A_a B_b(s) \rightleftharpoons aA_{(aq)}^{b+} + bB_{(aq)}^{a-}$		
Etat du système	Avancement $\xi$ [mol]	Quantité de matière [mol]		
		$n_A$	$n_C$	$n_D$
Initial	0	$n_0$	0	0
Equilibre	$\xi_{max} = n_0$	0	$an_0$	$bn_0$

$$[A_a B_b(s)] = s = \frac{n_0}{V} \text{ en [mol/L]}$$

$$K_s = [A^{b+}]_{eq}^a [B^{a-}]_{eq}^b = \left(\frac{an_0}{V}\right)^a \left(\frac{bn_0}{V}\right)^b = a^a b^b \left(\frac{an_0}{V}\right)^{a+b} = a^a b^b s^{a+b}$$

Dans une solution saturée obtenue à partir du solide ionique pur, on a toujours :

$$[A^{b+}] = as$$

$$[B^{a-}] = bs$$

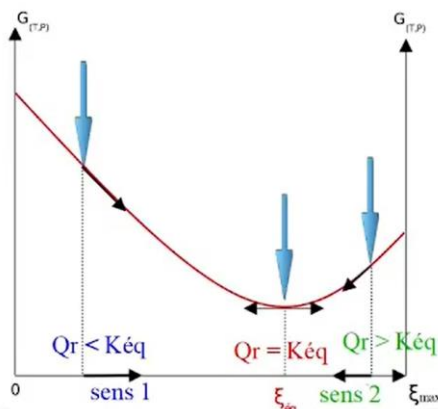
Même si  $[A_a B_b]$  initiale  $> s$

## 11.9 Déplacement des équilibres chimiques – Principe de Le Chatelier

### Principe de Le Chatelier

Une modification de l'une des variables (concentration, pression, température) définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à **s'opposer à cette modification**.

Autrement dit, si on déplace un système chimique de sa position d'équilibre, il va évoluer spontanément vers son état d'équilibre.



Pour un système à l'équilibre :

- une augmentation des réactifs : sens 1 ;
- une augmentation des produits : sens 2.

Pour un système hors équilibre :

- réactifs seuls présents à l'état initial : sens 1 ;
- produits seuls présents à l'état initial : sens 2 ;
- réactifs et produits présents à l'état initial :
  - $Q_{r,i} > K_{eq}$  : sens 1 ;
  - $Q_{r,i} < K_{eq}$  : sens 2 ;
  - $Q_{r,i} = K_{eq}$  : pas d'évolution.

En ajoutant un réactif, on déplace des équilibres. On peut ainsi rendre une réaction totale.

## 12 Forces intermoléculaires et état de la matière

(1) Il existe des forces attractives même entre les atomes neutres.

Les forces intermoléculaires sont à l'origine de la cohésion de la matière<sup>(1)</sup>. Ce sont des forces faibles. On distingue les interactions :

- ion ↔ ion ;
  - ion ↔ dipôle ;
  - dipôle permanent ↔ dipôle permanent ;
  - dipôle permanent ↔ dipôle induit ;
  - de dispersion.
- } Interactions de Van der Waals

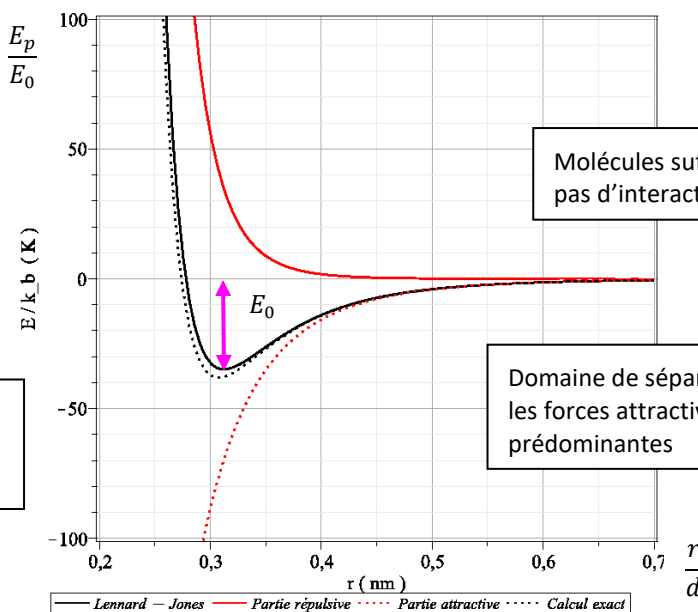
### 12.1 Energie

Soit une force entre 2 molécules qui se déplacent. L'énergie potentiel est l'opposé du travail :

$$dE_p = -\delta W = -Fdr$$

$$\Rightarrow F = -\frac{dE_p}{dr}$$

On peut décrire les interactions en terme d'énergie ou de force.



d : « diamètre » des molécules (ou atomes)  
 r : distance de séparation entre les molécules  
 E<sub>0</sub> : valeur minimale de la courbe

Domaine de séparation dans lequel les forces répulsives sont prédominantes

Molécules suffisamment éloignées: pas d'interaction

Domaine de séparation dans lequel les forces attractives sont prédominantes

Equilibre stable entre forces attractives et répulsives

E<sub>0</sub> est l'énergie de liaison associée à l'interaction correspondante.

Si 2 atomes ou molécules interagissent par le biais de plusieurs interactions, E<sub>0</sub> est égale à la somme de tous les termes correspondants.

### 12.2 Interaction ion ↔ ion

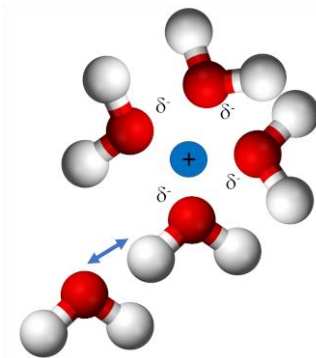
Les forces électrostatiques régissent l'interaction des ions entre eux.

L'intensité des forces électrostatiques est régie par la loi de Coulomb.

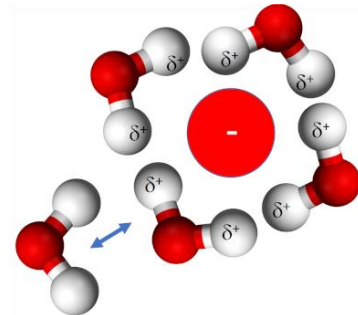
Exemple :

### 12.3 Interaction ion $\leftrightarrow$ dipôle

Interaction cation ( $Na^+$ )– $H_2O$



Interaction anion ( $Cl^-$ )– $H_2O$



Possibilité d'échanges dynamiques des molécules de solvation.

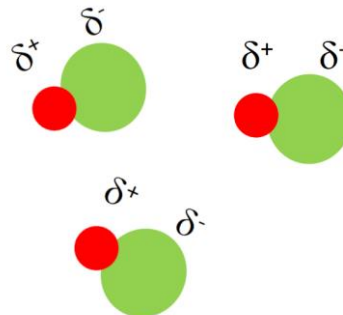
### 12.4 Interaction dipôle permanent $\leftrightarrow$ dipôle permanent (interaction de Keesom)

Le dipôle permanent d'une molécule présente une dissymétrie dans sa répartition de charge.

Il faut calculer le moment dipolaire.

Cela va induire une réorientation des molécules voisines (supposées de même nature) de manière à ce que l'extrémité positive d'un dipôle attire l'extrémité négative de l'autre, et à ce que les parties chargées de même signe se repoussent.

Cet effet est atténué à haute température à cause de l'effet de désorganisation dû à l'augmentation de l'énergie cinétique moyenne.



La diminution de la distance entre molécules engendre une plus grande organisation.

Exemple :

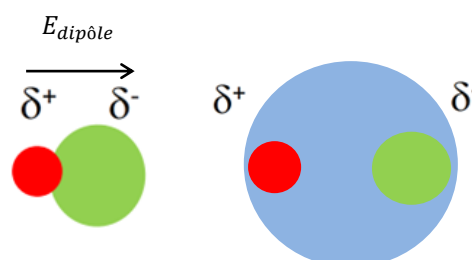
Augmentation de la concentration, de la pression en phase gazeuse.

### 12.5 Interaction dipôle permanent $\leftrightarrow$ dipôle induit (interaction de Debye)

Les forces dipôle permanent-dipôle permanent peuvent aussi être décrites en terme de champ électrique.

Une molécule polaire crée un champ électrique dans son voisinage qui va perturber la répartition de charges des molécules voisines, y compris les molécules non polaires.

Une molécule non polaire suffisamment proche d'une molécule polaire subit une polarisation induite. Ils vont interagir.



Moment dipolaire induit dans la molécule  
initialement non polaire si la distance est faible



### 12.6 Interaction de dispersion (interaction de London)

Les interactions de type dipôle permanent-dipôle permanent et dipôle permanent-dipôle induit ne peuvent pas être à l'origine de la cohésion des gaz rares (monoatomiques) ou de  $H_2$  dans leur phases condensées.

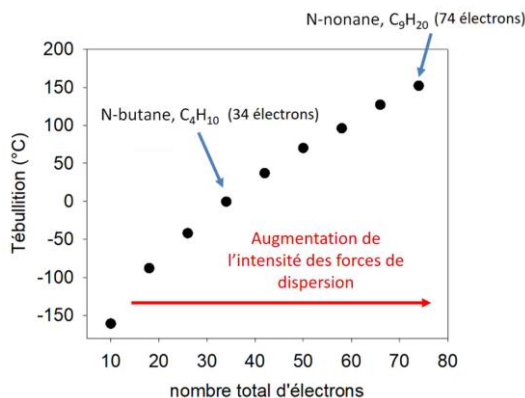
Elles concernent les molécules polaires et apolaires.

En fait les molécules non polaires ou les atomes isolés n'ont pas de moment dipolaire en moyenne, mais pendant un intervalle de temps très bref (ps, ns), les fluctuations de la densité électronique créent un **dipôle instantané**.

Ce dipôle instantané va induire une corrélation électronique dans une molécule voisine.

Ce type d'interaction correspond à une **force de dispersion**, elle dépend :

- Nombre d'électrons

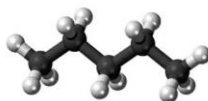


Elle entraîne une température de fusion et d'ébullition élevées qui dépend de :

- nombre d'électrons ;
- masse molaire ;
- forme de la molécule : l'air de contact est différente.

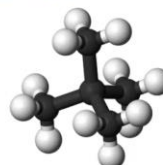
*N veut dire qu'on a une chaîne linéaire.*

n-pentane,  $C_5H_{12}$



Teb= 36.1 °C

2,2-dimethylpropane (neopentane),  $C_5H_{12}$



Teb= 9.5 °C

### 12.7 Ordre de grandeur

(1) Même les molécules polaires comme HCl.

(2) 100 kJ/mol

*Si  $\mu_d = 0$  alors il n'y a pas de dipôle permanent donc*

$E_0 \text{ Keesom} = 0$   
 $E_0 \text{ London} = 0$

Généralement, les **interactions de dispersion sont prédominantes** pour toutes les molécules<sup>(1)</sup>. Les interactions de Van der Waals sont plus faibles que celles des liaisons covalentes<sup>(2)</sup>.

	$\mu_d$ [Debye]	M [g/mol]	$E_0$ Keesom [kJ/mol]	$E_0$ Debye [kJ/mol]	$E_0$ London [kJ/mol]	$E_{tot}$ [kJ/mol]
Ar	0 <sup>(3)</sup>	40,0	0 <sup>(3)</sup>	0 <sup>(3)</sup>	8,5	8,5
HCl	1,0	36,5	3,3	1,0	16,8	21,1
HBr	0,78	81,0	0,7	0,5	21,9	23,1

### 12.8 Liaison hydrogène

Les liaisons hydrogène interviennent si :

- un atome H est lié de façon covalente à un atome X très électronégatif (F, O, N) ;
- ET un atome Y possédant une paire d'électrons non liants se rapproche de H.

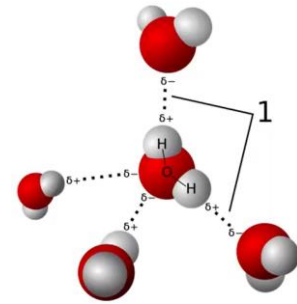
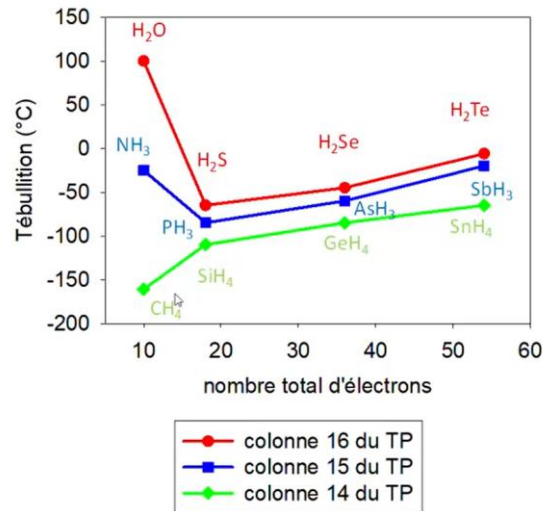


Donneur de liaison H

Accepteur de liaison H

L'énergie d'interaction  $E_0$  est maximale quand les 3 atomes sont alignés.

Exemple :



La  $T_{\text{ébullition}}$  devrait augmenter de façon monotone avec le nombre d'électrons.

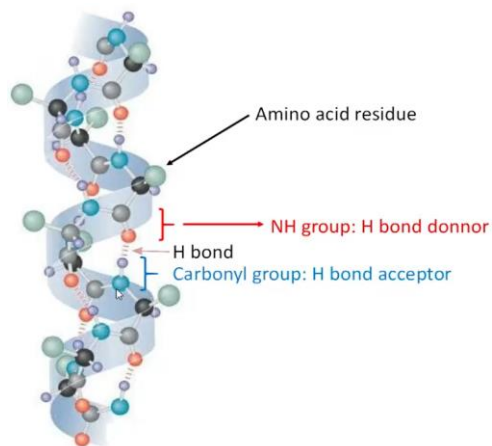
$NH_3$  et  $H_2O$  présentent des températures de fusion anormalement élevées car renforcées par la liaison hydrogène.

L'eau glacée a 4 liaisons hydrogène.

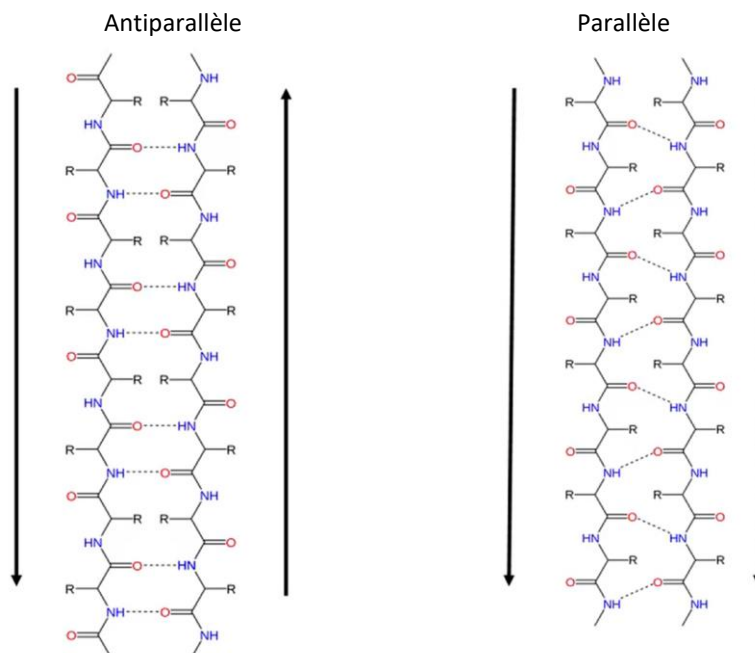
L'eau liquide a 2 liaisons hydrogène, d'où  $T_{\text{ébullition}}$  élevée.

On trouve énormément de liaisons hydrogène dans l'ADN ou les AA des protéines.

Hélice  $\alpha$



Feuillet  $\beta$

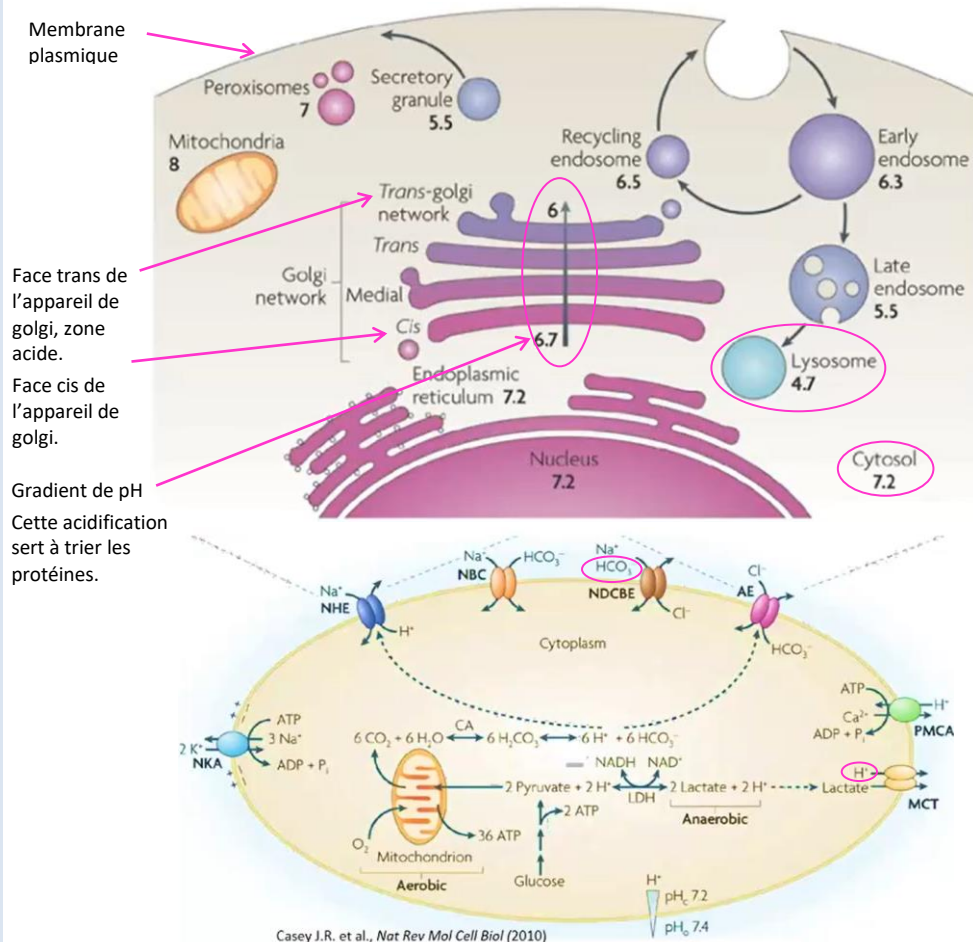


## 13 Equilibre acido-basique in vivo

### 13.1 pH dans l'organisme

#### Liquides intracellulaires

Dans une cellule, les pH sont différents selon les compartiments délimités par des membranes.



Représentations simplifiées des transports ioniques impliqués dans la **régulation du pH intracellulaire**.

Des protéines permettent le passage des ions au travers de la membrane.

Des mécanismes similaires à ceux employés par la cellule pour maintenir son pH intracellulaire sont utilisés par les cellules épithéliales du tractus gastro-intestinal pour acidifier ou alcaliniser le fluide extracellulaire présent dans la lumière des organes selon le segment considéré.

#### Liquides extracellulaires

- Plasma<sup>(1)</sup> : 7,38-7,42 pH ;
- Liquide interstitiel : 7,38-7,42 pH ;
- Liquide du tractus gastro-intestinal : 1,5-3,5 pH ;
- Urine 4,5-8,0 pH ;
- Liquide céphalo-spinal 7,3-7,4 Ph.

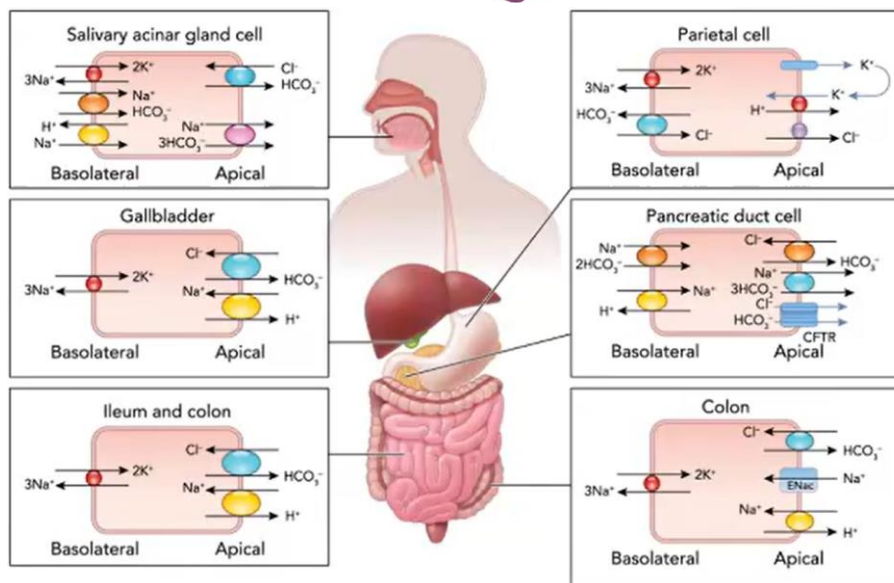
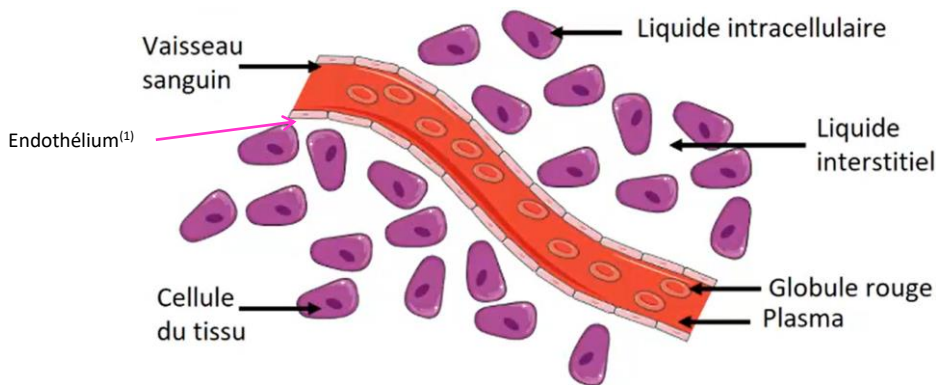
(1) Le pH du sang est le pH du plasma.

En biochimie humaine, le pH neutre est 7,4, contrairement à en chimie où il est de 7.

Soit  $38 \text{ nM} \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 41,7 \text{ nM}$

(1) endo, dans thêlé, mamelon

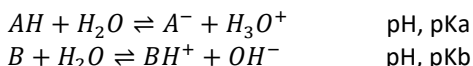
Couche de cellules épithéliales qui tapisse l'intérieur des parois du cœur et des vaisseaux.



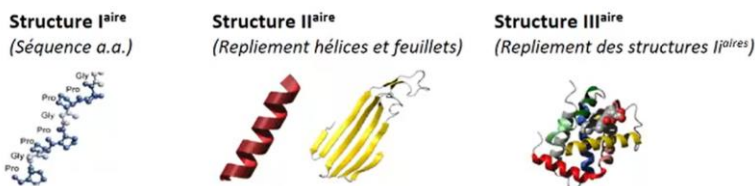
Seifter J.L. & H.-Y. Chang 2017, Physiology, (2017)

Transports ioniques impliqués dans la **régulation du pH des fluides extracellulaires** dans les différents segments du tractus gastro-intestinal.

L'**état de protonation**<sup>(2)</sup> d'une molécule dépend de la valeur du pH de la solution aqueuse et de son pKa (ou pKb).



Il joue sur la structure de la molécule.



Le **pH** influe sur

- l'**activité enzymatique**, car la protéine peut être active ou inactive ;
- l'**interaction protéine-protéine** ou **protéine-ligand** ;
- l'**excitabilité cellulaire** : neurone, cardiomyocytes...

Le **pH** assure un **fonctionnement** optimal des **protéines** donc de la **cellule** et donc des **organes**.

## 14 Homéostasie du pH

### 14.1 Régulation de l'homéostasie du pH

(1) ose, action de faire..

(2) émie, présence de substance dans le sang

(3) Le catabolisme est l'ensemble des réactions de dégradations moléculaires de l'organisme considéré.

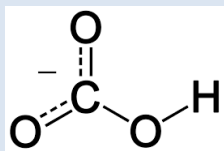
(4) Le métabolisme est l'ensemble des réactions chimiques qui se déroulent dans l'organisme.

(5) Le  $CO_2$  est donc considéré comme une entité acide. Puisqu'il génère un proton.

Il peut être éliminé par les poumons, contrairement aux acides fixes.

(6) Car les chaînes latérales des aa sont ionisables.

(7) Acide carbonique/bicarbonate.



On distingue les **pathologies** de déséquilibre acido-basique :

- **acidose**<sup>(1)</sup> : acidémie<sup>(2)</sup>  $pH < 7,38$  ;
- **alcalose** : alcalémie  $pH > 7,42$ .

Ces maladies ont des causes pulmonaires, rénales, métaboliques, intoxication/introgène...

Et ont des conséquences pulmonaires, rénales, métaboliques, cardiovasculaires, nerveuses...

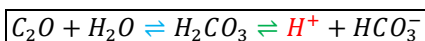
Les **molécules acides** peuvent avoir des origines :

- **exogène** : alimentation ;
- **endogène** : catabolisme<sup>(3)</sup>, et métabolisme<sup>(4)</sup>.
  - o acides minéraux (a phosphoriques, sulfuriques) ;
  - o acide organique (a lactique, corps cétonique) ;
  - o  $CO_2$  (phosphorylation oxydative. **acides volatil**<sup>(5)</sup> : élimination pulmonaire

Les **molécules basiques** ( $HCO_3^-$ ) peuvent avoir des origines :

- **exogène** : limités ;
- **endogène** : limités.

#### Réaction d'anhydrase carbonique



Enzyme qui accélère : anhydrase carbonique (AC)

Cette réaction est spontanée mais lente.

Il y a donc un **excès permanent d'acides** dans l'organisme qu'il faut éliminer.

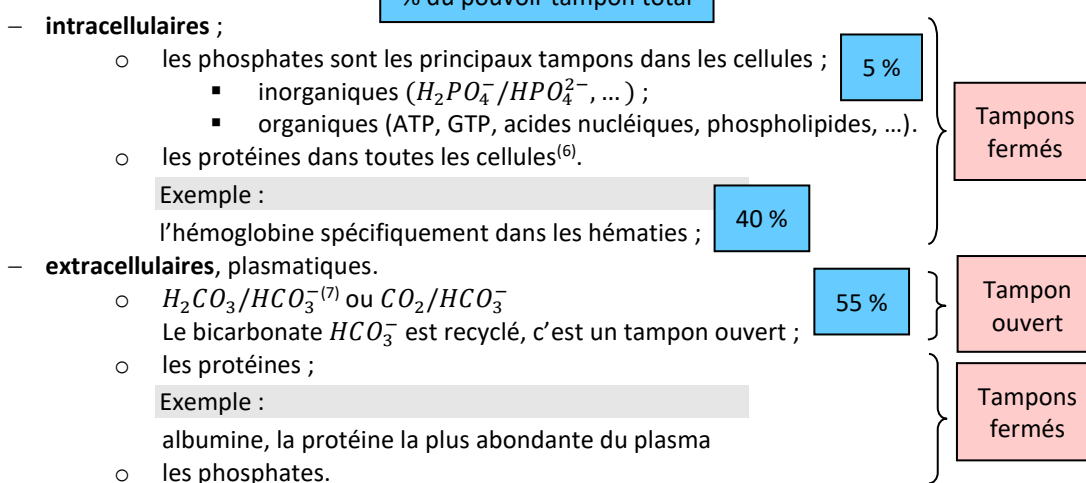
#### Système tampons

Le corps produit en continue des acides. Le pH est maintenue constant avec des tampons. Un tampon est un couple acide/base qui accepte ou donne des protons.

Les tampons peuvent être :

- **fermés** : saturable donc effet limité. Le pouvoir du tampon est proportionnel à la concentration des espèces constituant les couples acide-base ;
- **ouverts** : insaturable donc effet continu. Les espèces constituant les couples acide-base son régénérables.

On distingue les tampons :



## 14.2 Régulations pulmonaire et rénale

L'**homéostasie du pH** est assurée par :

- les **tampons** ;
- la **régulation de l'élimination des acides**.

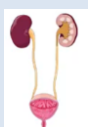
Ces 2 processus fonctionnent ensemble mais avec des temporalités différentes.

**Etape 1 :** les **systèmes tampon** sont les **premiers** à prendre en charge une variation du pH. Ils ont une action **instantanée**.

**Etape 2 :** la **ventilation pulmonaire** prend **rapidement le relais** pour permettre aux tampons ouverts de continuer à fonctionner. Elle permet de corriger  $\approx 75\%$  du trouble homéostasique du pH en éliminant plus ou moins de  $CO_2$ .

**Etape 3 :** la **fonction rénale** est la **dernière** à entrer en jeu. Elle permet de corriger les  $\approx 25\%$  restants du déséquilibre acido-basique en modulant l'élimination des  $H_3O^+$  et la réabsorption ou l'excrétion des  $HCO_3^-$ .

Composante métabolique :



Composante respiratoire :



L'équation d'Henderson Hasselbach appliqué à l'équation :

$$pH = pKa + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = pKa + \log \frac{[HCO_3^-]}{\alpha \cdot P_{aCO_2}} = 6,1 + \log \frac{24 \text{ mmol/L}}{0,03 \text{ mmol/L/mmHg} \cdot 40 \text{ mmHg}}$$

$$= 6,1 + \log \frac{24 \cdot 10^{-3}}{0,03 \cdot 40 \cdot 10^{-3}} = 6,1 + \log \frac{24}{0,03 \cdot 40} \approx 7,40$$

(1) *kapnos, vapeur, fumée.*

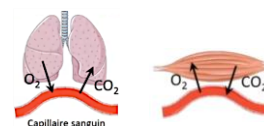
$P_{aCO_2}$  est la pression partielle du  $CO_2$  dans le sang artériel, ou capnie<sup>(1)</sup>.

### Hémoglobine

L'**hémoglobine Hb** est une protéine riche en **fer** qui se trouve exclusivement dans les **globules rouges**<sup>(2)</sup> et qui donne au sang sa couleur rouge.

L'hémoglobine assure :

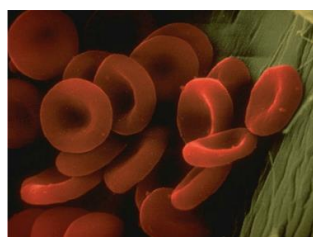
- **transport**  $O_2$  et  $CO_2$  dans le corps ;
- **échange** entre les **poumons** et les **tissus**.



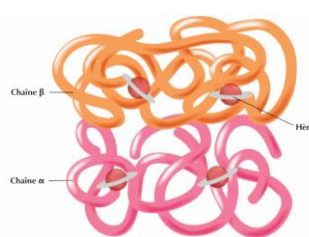
(2) Ou *hématies* ou *érythrocytes*.

Elle est formée de 4 sous-unités, les globines ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ), chacune possédant un groupement hème au centre duquel se trouve un ion  $Fe^{2+}$  capable de lier l'oxygène. Il y a donc  $4 O_2/Hb$ .

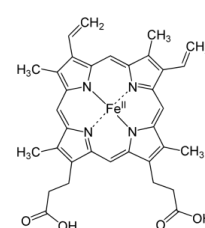
Elle lie le  $CO_2$  au niveau des groupement  $NH_2$  terminaux des globines. Elle fixe d'autant mieux le  $CO_2$  qu'elle lie moins de molécules d' $O_2$ .



Globules rouges



Hémoglobine



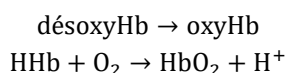
Groupement hème

Les échanges gazeux se font au niveau des capillaires pulmonaires.

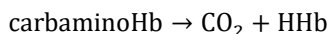
### Réaction

Dans les capillaires pulmonaires :

Fixation de  $O_2$  :

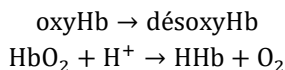


Libération du CO<sub>2</sub> :

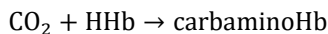


Dans les capillaires tissulaires :

Libération de O<sub>2</sub> :

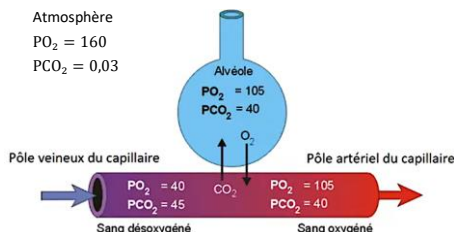


Fixation de CO<sub>2</sub> :



### Pression

Les gaz diffusent d'un compartiment à un autre en suivant le **gradient décroissant de pressions partielles**.

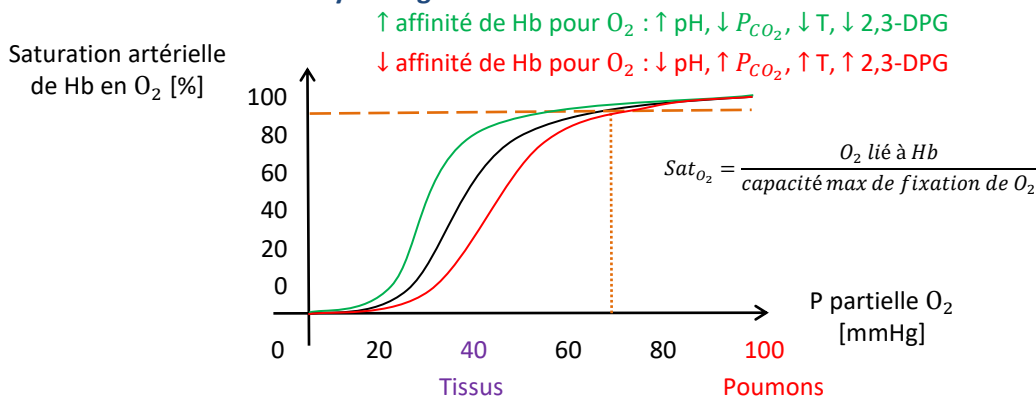


### Transport

Forme de transport	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Dissoute dans le sang [%]	2	5
Liée à Hb [%]	98	25
Combinée sous forme HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [%]	0	70

La forme de O<sub>2</sub> dissoute est la seule forme utilisable par l'organisme. La majorité de O<sub>2</sub> est donc sous forme de réserve quand il est lié à Hb.

### Courbe de dissociation de l'oxyhémoglobine



O<sub>2</sub> est libéré dans les tissus quand la pression partielle est faible.

**L'effet Bohr** : l'acidification (pH, CO<sub>2</sub>) diminue l'affinité de Hb pour O<sub>2</sub>.

Quand un muscle travaille, le pH s'acidifie, T augmente, le CO<sub>2</sub> augmente.

### Tampon hémoglobine

Le tampon Hb est uniquement dans les hématies. En captant ou en cédant des H<sup>+</sup> permet au tampon bicarbonate de fonctionner.

La production de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, et donc l'élimination du CO<sub>2</sub>, dépend du pouvoir tampon de Hb qui accepte ou cède des protons.  
**Les échanges gazeux influencent le pH**, et réciproquement, l'oxygénation des tissus et l'élimination du CO<sub>2</sub> sont influencées par le pH.

On parle de tampon ouvert aux 2 pôles (poumons, reins).

(1) 2,3-DPG diphosphoglycérate qui joue un rôle dans la glycolyse.

**Interactions tampon bicarbonate – tampon hémoglobine – gaz du sang**

<p>Le muscle génère du <math>CO_2</math>.          Le <math>CO_2</math> diffuse selon le gradient de pression partielle <b>vers l'hématie</b>.          Le <math>CO_2</math> réagit avec l'eau et produit grâce à l'anhydrase carbonique des protons et des bicarbonates <math>HCO_3^-</math>.          Il y a une <b>acidification</b> du cytosol, on accumule des protons.          La <math>\downarrow</math> pH entraîne <math>\downarrow</math> l'affinité Hb.          La fixation des protons à <math>HbO_2</math> entraîne le relargage de <math>O_2</math>.  <math>HbO_2</math> sert de tampon pH en absorbant <math>H^+</math>. La réaction est déplacée<sup>(1)</sup>. Hb permet à la réaction d'anhydrase carbonique de continuer.  <math>O_2</math> se diffuse vers le tissu.  <math>Hb</math> a une meilleure affinité pour le <math>CO_2</math> que <math>Hb</math>.          Les bicarbonates <math>HCO_3^-</math> s'accumulent. Ils sont éliminés dans le plasma au travers d'un transporteur, un antiport<sup>(2)</sup>. Il y a une entrée de <math>Cl</math>.</p>	<p>Les alvéoles éliminent le <math>CO_2</math>.          Le <math>CO_2</math> dissout diffuse selon le gradient de pression partielle <b>vers l'alvéole</b>.          La réaction est déplacée vers la formation de <math>CO_2</math>.          Il y a une <b>alcalinisation</b> du cytosol, on élimine des protons.</p>

(1) Principe de Le Chatelier.

(2) Effet Hamburger.

**Ventilation pulmonaire et homéostasie du pH**

Le caractère ouvert du tampon  $CO_2/HCO_3^-$  réside dans le fait que ces constituants peuvent être éliminés de l'organisme, éliminant ainsi l'acidité de l'organisme et assurant la stabilité du pH.

Un des moyens d'éliminer l'acidité passe par la **ventilation pulmonaire**.

L'organisme est capable de détecter les variations de pH et de  $CO_2$  pour adapter la ventilation aux besoins d'élimination du  $CO_2$ .

<p>Chémorécepteurs<sup>(3)</sup> périphériques :          détection des variations de pH, <math>P_{aO_2}</math>, <math>P_{aCO_2}</math></p>	<p>Chémorécepteurs centraux :          détection des variations de <math>P_{aCO_2}</math></p>

(3) chémo, chimie



Les centres respiratoires bulbaires, informés par les chémorécepteurs centraux et périphériques, permettent d'adapter la fréquence et l'amplitude des mouvements respiratoires.

La **fonction pulmonaire** est capable de s'adapter pour **corriger** l'équilibre acido-basique et assurer l'**homéostasie du pH**.

Inversement, une **dysfonction pulmonaire**, quelle soit d'origine pulmonaire ou extra-pulmonaire, peut-être à l'origine de **troubles de l'équilibre acido-basique**.

### Fonction rénale et homéostasie du pH

La **fonction rénale** permet elle aussi d'éliminer l'acidité hors de l'organisme et de **maintenir l'efficacité du tampon  $CO_2/HCO_3^-$** .

Les néphrons des reins sont vascularisés.

Les **glomérules** filtrent le sang, les protéines sont bloquées.

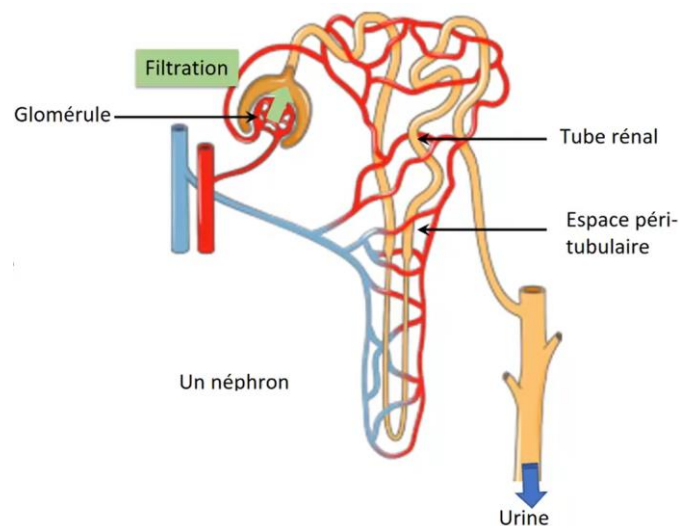
Puis, certains éléments sont :

- **excrétés** : le soluté du cytoplasme des cellules du tube rénal vers la lumière du tube rénal ;
- **réabsorbés** : La réabsorption est l'inverse de l'excrétion.

Plusieurs processus de transports sont mises en jeu (passifs, actifs primaires et secondaires).

Segments spécifiques du tube rénal.

**L'élimination** : le soluté se retrouve dans l'**urine** finale pour être évacué hors de l'organisme lors de la miction. L'urine permet d'**éliminer l'acidité** en dehors de l'organisme.



En fonction des besoins d'alcalinisation ou d'acidification de l'organisme, la fonction rénale permet :

- excréter des protons qui seront éliminés :
  - sous forme complexée à  $NH_3 \rightarrow NH_4^+$  (principale forme d'excrétion) ;
  - sous forme complexée à  $HPO_4^{2-} \rightarrow H_2PO_4^-$  ;
  - sous forme libre.
- réabsorber des protons ;
- excréter des  $HCO_3^-$  ;
- réabsorber des  $HCO_3^-$ .

En cas de baisse du pH sanguin, les reins excrètent des protons et réabsorbent des  $HCO_3^-$ .

En cas d'augmentation du pH sanguin, les reins réabsorbent des protons et excrètent des  $HCO_3^-$ .

La réabsorption des  $HCO_3^-$  permet de régénérer le tampon  $CO_2/HCO_3^-$ .

### 14.3 Troubles de l'équilibre acido-basique

On distingue 2 types de troubles de l'équilibre acido-basique (TEAB) :

- **Acidose** : apparition d'un excès de  $H_3O^+$ , **diminution du pH** ;
- **Alcalose** : apparition d'un déficit de  $H_3O^+$ , **augmentation du pH**.

Le pH a une composante métabolique et une composante respiratoire, donc le trouble peut être métabolique ou respiratoire.

(1) mais il existe des troubles mixtes, métaboliques et respiratoires.

(2) hypo, en-dessous oxy, oxygène

hypoxie, manque d'oxygène

	Trouble			
	Acidose		Alcalose	
	Métabolique <sup>(1)</sup>	Respiratoire <sup>(1)</sup>	Métabolique	Respiratoire
	$\uparrow H_3O^+$ donc $\downarrow$ pH $\downarrow$ AC $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\downarrow$ AC $\downarrow HCO_3^-$	$\uparrow PCO_2$ $\downarrow$ AC $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\downarrow$ AC $\uparrow HCO_3^-$ $\uparrow H_3O^+$ et donc $\downarrow$ pH	$\downarrow H_3O^+$ donc $\uparrow$ pH $\downarrow$ AC $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\downarrow$ AC $\uparrow HCO_3^-$	$\downarrow PCO_2$ $\downarrow$ AC $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\downarrow$ AC $\downarrow HCO_3^-$ $\downarrow H_3O^+$ et donc $\uparrow$ pH
Exemples d'origines	- diarrhées aiguës (perte de $HCO_3^-$ ) ; - acidose lactique.	Hypoventilation : - crise d'asthme aiguë ; - surdosage opiacés.	- vomissements ; - diurétiques.	Hyperventilation : - crise de spasmophilie ; - hypoxie <sup>(2)</sup> .
Correction	Respiratoires : Hyperventilation - excrétion rénale de $H^+$ ; - réabsorption rénale de $HCO_3^-$ .	Rénales : - excrétion de $H^+$ ; - réabsorption de $HCO_3^-$ .	Respiratoires : Hypoventilation - excrétion rénale de $HCO_3^-$ ; - réabsorption rénale de protons.	Rénales : - excrétion de $HCO_3^-$ ; - réabsorption de $H^+$ .

Exemple :

Acidose métabolique :

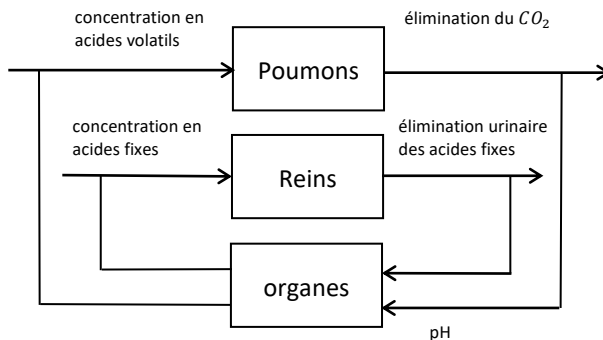
Acidose lactique : un effort prolongée peut causer un trouble du pH en accumulant de l'acide lactique.

Diabète de type I : acidocétose diabétique.

Intoxication à polyéthylène glycol (antigel).

	ACIDOSES		ALCALOSES	
	MÉTABOLIQUE	RESPIRATOIRE	MÉTABOLIQUE	RESPIRATOIRE
<b>pH</b>	< 7,35		> 7,45	
<b>[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	< 24 mmol·L <sup>-1</sup>		> 24 mmol·L <sup>-1</sup>	
<b>pCO<sub>2</sub></b>		Hypercapnie >> 40 mmHg		Hypocapnie << 40 mmHg
<b>Causes</b>	<b>Acidose lactique</b> avec hypoxie (fermentation cellulaire par défaut d’approvisionnement en O <sub>2</sub> ) <b>Acidocétose du diabétique</b> <b>Fuite de bicarbonates par diarrhée</b> <b>Défaut de réabsorption rénale (insuffisance rénale)</b> Surcharge en <b>acides exogènes</b> (intoxication, médicaments : aspirine)	<b>Diminution de la pO<sub>2</sub></b> (air confiné, altitude,...) <b>Hypoventilation = diminution de la ventilation pulmonaire</b> (traumatisme thoracique, épanchement pleural, bronchite chronique obstructive, asthme, insuffisance respiratoire, œdème aigu du poumon, mucoviscidose)	<b>Pertes d’acides par vomissements</b> <b>Excès de bicarbonates</b> (problèmes de réanimation) <b>Hyperaldostérionisme</b> (au niveau rénal, augmentation de la réabsorption du Na <sup>+</sup> et augmentation de la sécrétion de K <sup>+</sup> et H <sup>+</sup> ⇒ augmentation du pH sanguin).	Rare. Apparition transitoire à l’arrêt d’une activité physique. <b>Hypocapnie secondaire à une hyperventilation</b> (stress, asthme, altitude) Problème de réanimation Ingestion de toxiques Stress
<b>Compensation</b>	Diminution de la pCO <sub>2</sub> par hyperventilation	Augmentation des bicarbonates par système tampon	Limitée (hypercapnie par hypoventilation)	Augmentation de l’excrétion rénale des bicarbonates

### 14.4 Régulation du pH



### 14.5 Diagramme de Davenport

**Le diagramme de Davenport est un graphe utilisé pour suivre l'évolution de l'état acido-basique d'un patient.**  
 C'est une représentation graphique combinant les **3 paramètres** de l'équation d'Henderson Hasselbach : **pH**, **[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]**, **[PaCO<sub>2</sub>]**.

Il permet :

- d'analyser les TEAB ;
- Anticiper et de suivre leur compensation.

**Acidose : on se déplace vers des pH faibles.**  
**Alcalose : on se déplace vers des pH élevés.**

Si on change d'isobare, le trouble est d'origine respiratoire.  
 Si on ne change pas isobare, le trouble est d'origine métabolique.

Les isobares sont d'équations :

$$pH = pKa + \log \frac{[HCO_3^-]}{\alpha \cdot P_{aco_2}} \Rightarrow [HCO_3^-] = \alpha \cdot P_{aco_2} 10^{pH-pKa} = 0,03 \cdot 40 \cdot 10^{pH-6,1}$$

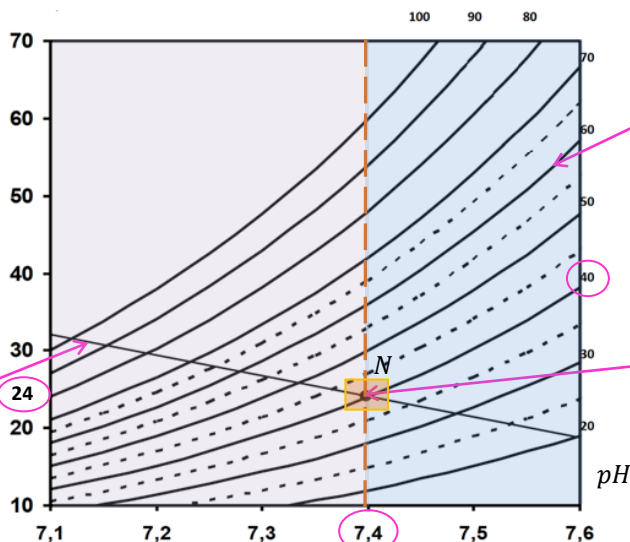
La droite normale d'équilibration est d'équation :

$$[HCO_3^-] = -\beta pH + b \Rightarrow$$

$[HCO_3^-]_{plasma}$  en [mmol/L]      Acidose      Alcalose       $[P_{aco_2}]$  en [mmHg]

(1) Norme, cad de l'état normal du patient.

Droite normale<sup>(1)</sup> d'équilibration (DNE)



Isobare de  $[P_{aco_2}]$

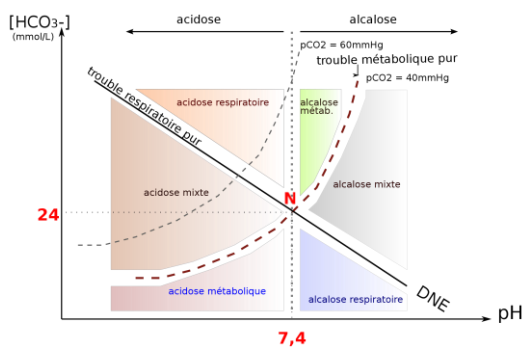
Point normal :  
 $pH = 7,4 \pm 0,2$   
 $[HCO_3^-] = 24 \pm 2 \text{ mmol/L}$   
 $[P_{aco_2}] = 40 \pm 4 \text{ mmHg}$

Hypoventilation  
 $CO_2$  élevée

Vomissement  
 perte d'acides

Hyperventilation  
 $CO_2$  faible

Diahrée  
 perte de bases



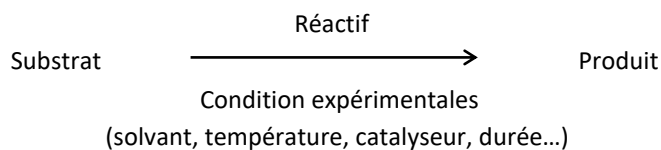
## 15 Réactivité des molécules organiques

### 15.1 Notation des réactions chimiques

#### Différentes flèches

- **flèche réactionnelle** : équation bilan de la réaction ;
- ↷ **flèche mécanistique**, déplacement de **2 électrons** ;
- ↶ **flèche mécanistique**, déplacement de **1 électron** ;
- ⇌ **équilibre**, la réaction peut revenir en arrière : besoin de déplacer un équilibre vers les produits ;
- ↔ **mésomérie** ;
- ⇒ **flèche de rétrosynthèse** : synthèse à l'envers va du produit final au produit de départ.

#### Réaction



**Substrat** : composé qui subit la réaction.

**Réactif** : composé chimique utilisé pour faire la réaction.

**Produit** : composé obtenu après la réaction.

**Solvant** : liquide dans lequel est solubilisé le substrat, permet de réaliser la réaction en phase liquide.

**Catalyseur** : réactif qui permet d'accélérer la réaction, il ne participe pas à la composition du produit.

La réaction doit être équilibrée : électroneutralité du système<sup>(1)</sup>.

(1) Souvent les contre-ions n'intervenant pas n'apparaissent pas.

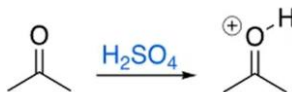
#### Type de réactifs

La réaction dépend de la nature des réactifs :

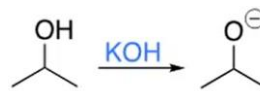
On distingue :

##### – acides/bases :

- **acide de Brønsted** : donneur de proton (ex :  $H_2SO_4$ ) ;
- **base de Brønsted** : accepteur de proton (ex :  $KOH$ ) ;
- **acide de Lewis** : accepteur de doublets électroniques (ex :  $\square AlCl_3$ ) ;
- **base de Lewis** : donneur de doublets électroniques (ex :  $|NH_3$ ).



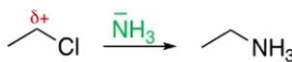
Acide → protonation



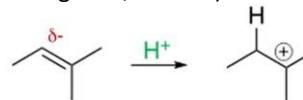
Base → déprotonation

##### – nucléophile/électrophile :

- **nucléophile** : espèce riche en  $e^-$  (neutre ou chargée  $-$ , ex :  $|NH_3$ ) ;
- **électrophile** : pauvre en  $e^-$  (neutre ou chargée  $+$ , ex :  $H^+$ ).



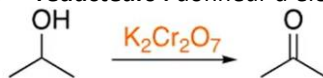
Nucléophile → attaque nucléophile



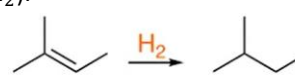
Electrophile → attaque électrophile

##### – oxydants/réducteurs :

- **oxydants** : accepteur d'électrons (ex :  $K_2Cr_2O_7$ ) ;
- **réducteurs** : donneur d'électrons (ex :  $H_2$ ).



Oxydant → oxydation



Réducteur → réduction

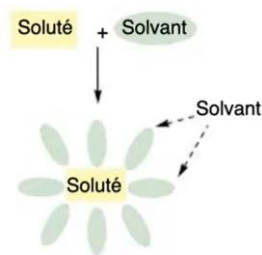
## Solvant

Le solvant permet de solubiliser le substrat.

Les composés sont solvatés, ce qui stabilise les espèces formées mais diminue leur réactivités (car moins accessible).

On distingue :

- **solvants polaires** : solubilisation des substrats hydrophiles ;
  - o **protiques**<sup>(1)</sup> :  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $RR'NH_2$ ,  $RCOOH$  ;
  - o **aprotiques** :  $ACN$ ,  $DMF$ ,  $DMSO$
- **solvants apolaires** : solubilisation des substrats hydrophobes.
  - o **étheroxydes** :  $Et_2O$ ,  $THF$  ;
  - o **hydrocarbures/halogénés** : Alcanes, toluène/ $CHCl_3$ ,  $DCM$ .



(1) protique, proton, ils peuvent céder un proton. Un proton labile est un proton cédable facilement.

eau, alcool, amine, acide carboxylique

acétonitrile, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde

étherdiéthylique, tétrahydrofurane

le toluène est du méthylbenzène, chloroforme, dichlorométhane

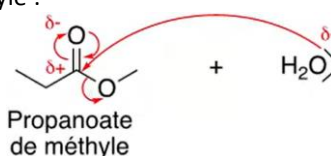
## Mécanisme réactionnel

Par convention, le sens de l'attaque est :

La flèche mécanistique précise le point de départ (doublet non liant ou liaison multiple), et d'arrivée des électrons (formation d'une nouvelle liaison).

### Exemple

Hydrolyse du propanoate de méthyle :



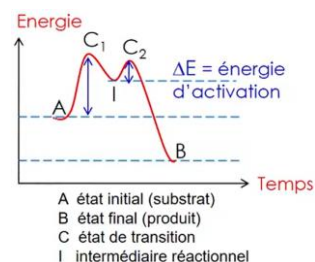
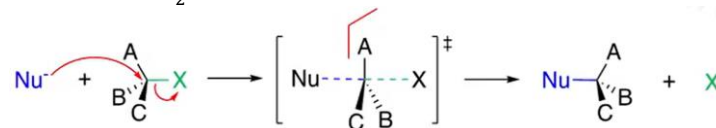
## Etat de transition

On parle d'état de transition pour une formation et rupture simultanées des liaisons.

Correspond à un état énergétique max instable entre l'état initial et l'état final.

### Exemple :

Réaction de  $SN_2$  :



On écrit entre [ ] un composé non isolé et non isolable.

## Intermédiaire réactionnel

On appelle intermédiaire réactionnel, l'espèce chimique qui se forme entre 2 étapes d'une réaction.

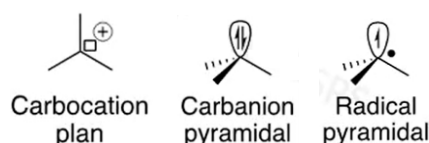
On distingue :

- **carbocation** : ion avec une charge + sur  $C^+$  ;
- **carbanion** : ion avec une charge - sur  $C^-$  ;
- **radical** : un seul électron sur le  $C^\bullet$ .

## Géométrie des intermédiaire

Carbocation : plan ;

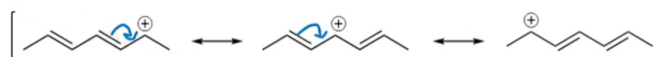
Carbanion et radical : pyramidal.



## Stabilité des intermédiaires

Les intermédiaires sont stabilisés par :

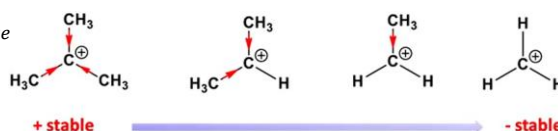
- effets mésomères ;
- effets inductifs ;



Ordre de stabilité :

Carbocation/radical<sup>(2)</sup> :  $III^{aire} > II^{aire} > I^{aire}$

Carbanion :  $I^{aire} > II^{aire} > III^{aire}$



(2) Plus un carbocation est substitué, plus il est stable.

Les électrons se rapprochent du carbocation ce qui diminue sa charge +.

### Rupture homolytique

Lors de la rupture symétrique de la liaison covalente, chaque atome conserve l' $e^-$  qu'il avait apporté pour former la liaison.

Formation de radicaux :



### Rupture hétérolytique

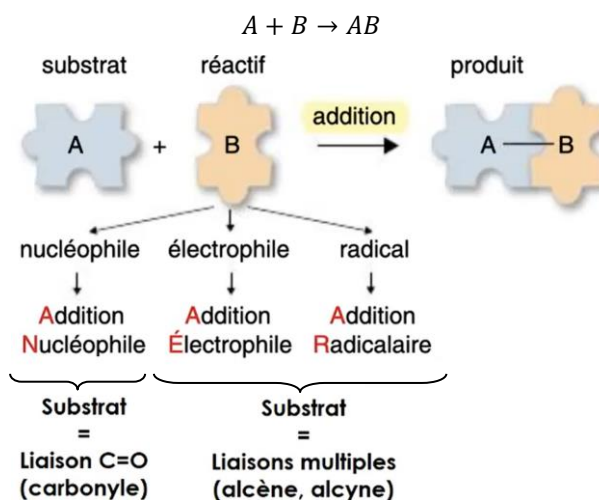
Lors de la rupture dissymétrique de la liaison covalente, l'atome de plus électronégatif garde les  $e^-$  de la liaison.

Formation de carbocations ou carbanions :



## 15.2 Additions

L'addition est une réaction de combinaison.



Nucléophile : riche en électron.

Électrophile : pauvre en électron.

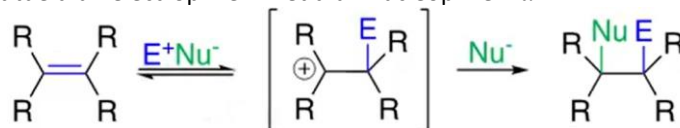
Radicalaire : 1 seul électron.

## 15.3 Addition électrophile sur une liaison multiple

### Addition électrophile sur un alcène

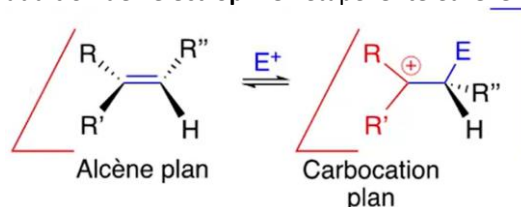
L'**addition électrophile**<sup>(1)</sup> est aussi appelée **addition ionique**.

Le réactif est constitué d'un électrophile  $E^+$  et d'un nucléophile  $Nu^-$ .

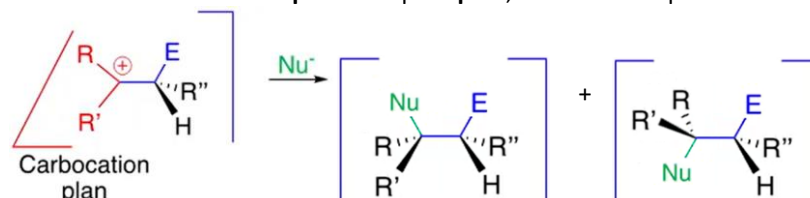


Étapes de la réaction :

- **addition de l'électrophile** : étape **lente** et **réversible**, formation du carbocation ;



- **addition du nucléophile** : étape **rapide**, formation du produit finale.

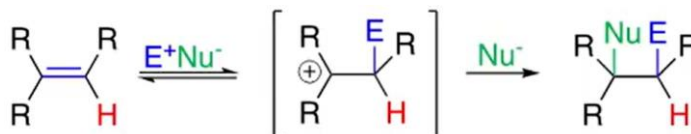


(1) On l'appelle addition électrophile car l'électrophile réagit en premier.

Le carbocation est plan, le  $Nu^-$  attaque des 2 cotés du plan. On forme donc des diastéréoisomères ou des énantiomères.

### Cas des alcènes dissymétriques

**Règle de Markovnikov** : Le  $E^+$  se fixe sur le carbone le moins substitué pour former le carbocation le plus stable.



Exemple :

#### Additions ioniques

##### Addition d'hydracides $HX$ :

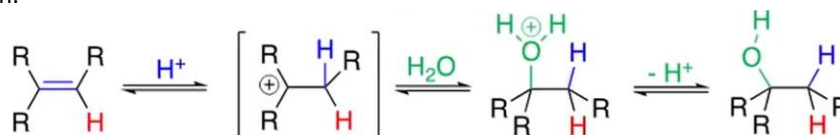
Réactivités :  $HI > HBr > HCl > HF$



On obtient un mélange racémique (cad énantiomère 50/50).

##### Hydratation :

$H_2O$  est nucléophile car riche en électron. Il y a besoin d'un catalyseur  $H^+$  pour former le carbocation.



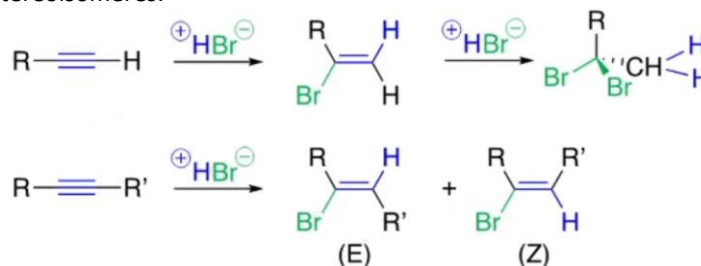
Problème : La réaction est réversible, en milieu acide  $OH$  part facilement selon un mécanisme d'élimination.

Choix de l'acide : contre-ion non nucléophile (ex :  $H_2SO_4$ ).

#### Addition électrophile sur un alcyne

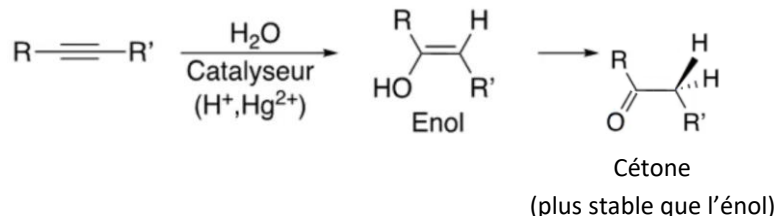
##### Addition d'hydracides $HX$

Possibilité d'ajouter 2 équivalents d'hydracides<sup>(1)</sup> (effet Markovnikov). Avec 1 seul équivalent formation de diastéréoisomères.



##### Hydratation

$H_2O$  peut réagir avec un alcyne (qui est moins réactif), il se forme un énol (alcène qui porte un alcool) instable puis une cétone. On ne peut pas catalyser la réaction avec  $H^+$  mais avec du  $Hg$ .



(1) Un peu de  $HBr$  donne un mélange d'alcènes, du  $HBr$  en excès on peut faire 2 additions.



## 15.4 Addition radicalaire sur une liaison multiple

### Addition radicalaire

#### Réaction sur des alcènes

Formation du radical le plus stable.



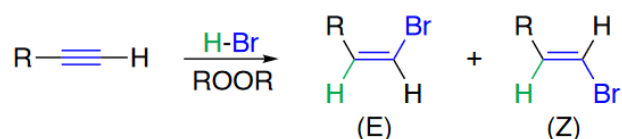
Les radicaux ont la même stabilité que les carbocations.

**Effet Kharash** (ou anti-Markovnikov) :

Le Br se fixe en premier sur le C le moins substitué, il se forme un radical plus **stable**.

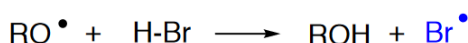
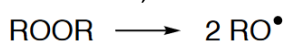
#### Réaction sur les alcynes

S'il y a 1 seule addition, il se forme des diastéréoisomères.

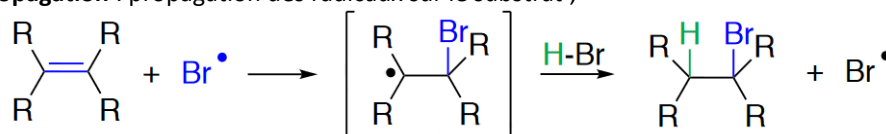


Il y a 3 étapes :

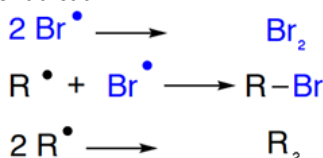
- **Initiation** : formation des radicaux ;



- **Propagation** : propagation des radicaux sur le substrat ;



- **Terminaison** : disparition des radicaux.



## 15.5 Addition nucléophile sur une double liaison C=O

### Addition nucléophile sur un carbonyle

Le réactif est un nucléophile riche en  $e^-$  (– ou  $\delta^-$ ).

L'attaque a lieu sur un électrophile (+ ou  $\delta^+$ ).

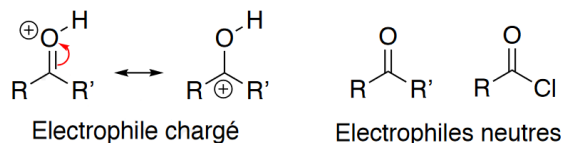
#### Nucléophile

Les électrons peuvent être portés par un C ou un hétéroatome :

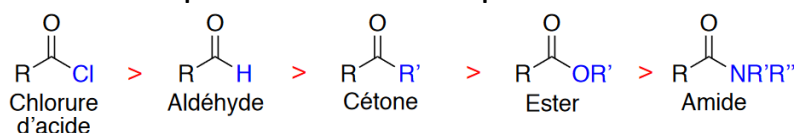
- nucléophiles chargés (ex : carbanion,  $\text{RO}^-$ ) ;
- nucléophiles neutres (ex :  $\text{ROH}$ ,  $\text{RNH}_2$ ).

#### Electrophile

Peut être chargé ou neutre :

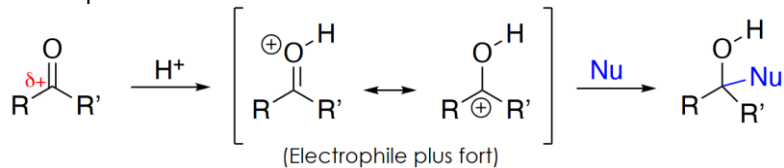


#### Ordre de réactivité des électrophiles vis-à-vis d'un nucléophile



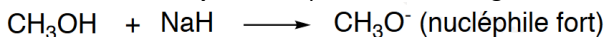
**Avec catalyse acide**

**Renforcement de la réactivité de l'électrophile :** on passe d'une charge  $\delta +$  à une charge  $+$ . Il se forme un carbocation par mésomérie.



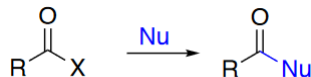
**Avec catalyse basique**

**Renforcement de la réactivité du nucléophile :** on passe d'une charge  $\delta -$  à une charge  $-$ .



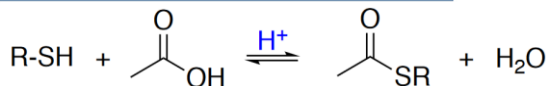
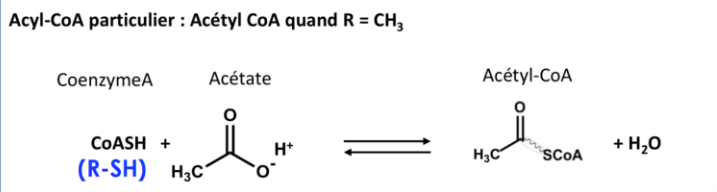
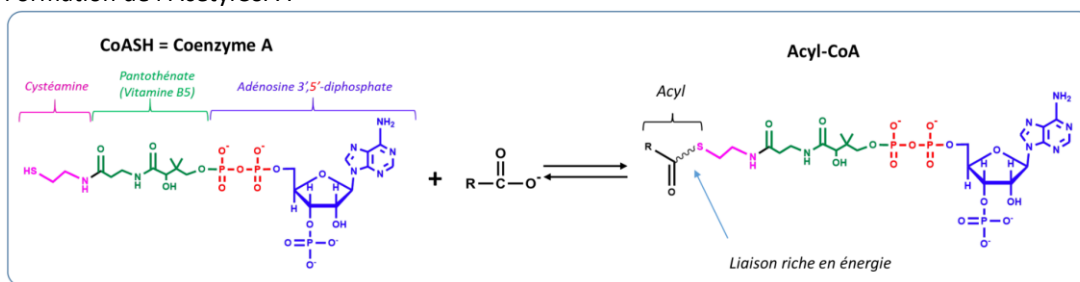
Cas particulier : addition/élimination (SN sur le carbonyle)

Pas de catalyse, présence d'un bon groupe partant (RO, Cl)

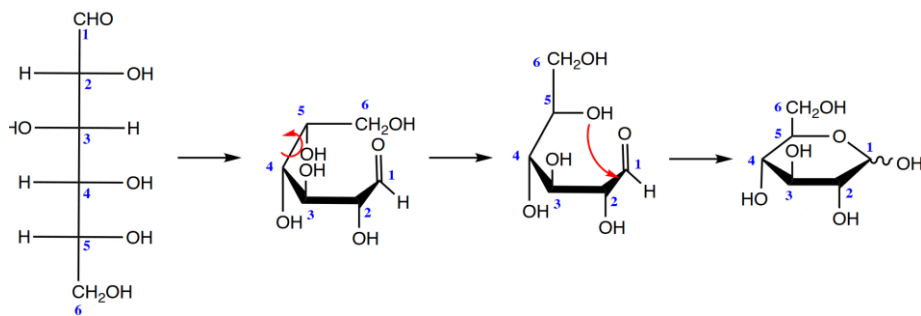
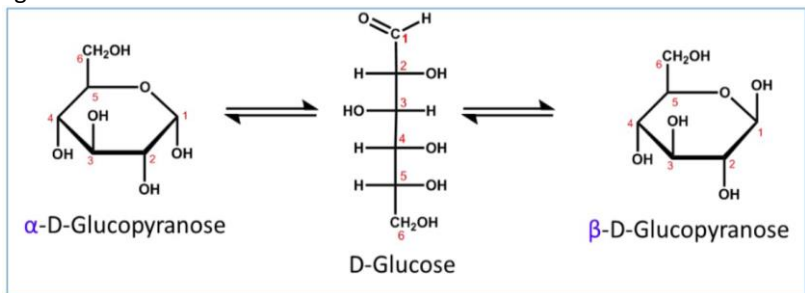


Exemples d'addition en biologie :

Formation de l'AcétylCoA :



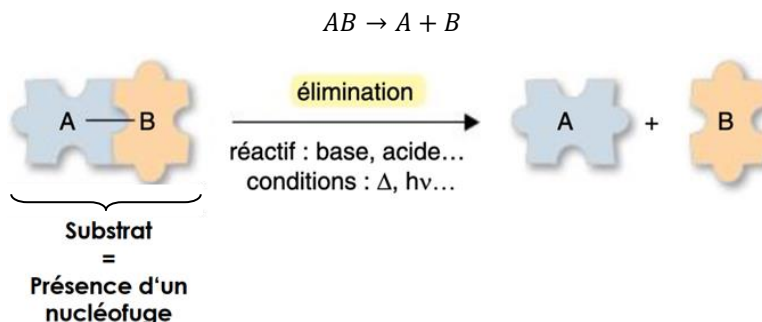
Cyclisation du glucose :



## 15.6 Substitutions et éliminations

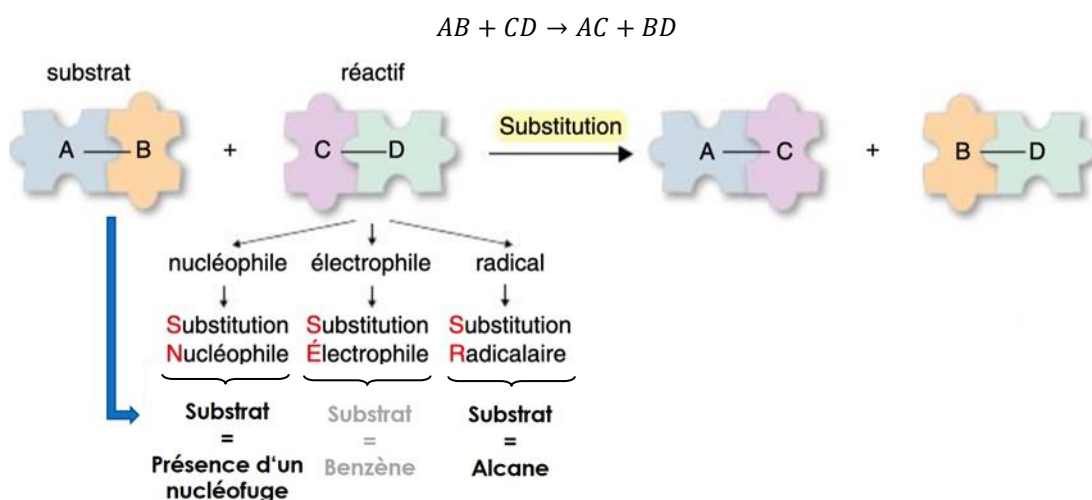
### Réaction d'élimination

L'élimination est une réaction de décomposition.



### Réaction de substitution

La substitution est une réaction de déplacement double.



## 15.7 Substitution radicalaire

(1) Les alcanes sont peu réactifs mais on peut faire une substitution.

(2) La lumière.

(3) Peroxyde.

C'est une réaction d'halogénéation des alcanes<sup>(1)</sup>.  
On substitue un H par un X.

### Conditions expérimentales

Formation de radicaux par  $h\nu^{(2)}$  ou  $ROOR^{(3)}$ .

### Réactifs

Ne fonctionne qu'avec  $Br$  et  $Cl$  :

- $Br$  : peu réactif mais assez sélectif.
- $Cl$  : très réactif, peu sélectif.

(réaction incontrôlée avec  $F$ , pas de réaction avec  $I$ )

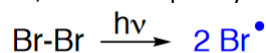
Réactivité relative	$CH_3 - H$	Carbone primaire $RCH_2 - H$	Carbone secondaire $RR'CH - H$	Carbone tertiaire $RR'R''C - H$
Vitesse de réaction avec $Cl \cdot$	0,004	1 (vitesse relative de référence)	4	5
Vitesse de réaction avec $Br \cdot$	0,002	1 (vitesse relative de référence)	80	1700

Le brome réagit rapidement sur les carbone tertiaires.

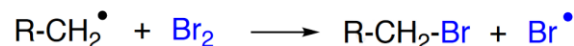
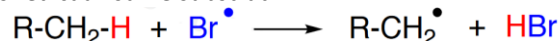
Il y a 3 étapes :

- **Initiation** : formation des radicaux ;

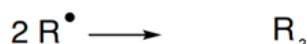
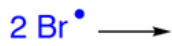
Décomposition de  $X_2$ , en présence de  $h\nu$ , chaleur ou peroxyde



- **Propagation** : des radicaux sur le substrat :



- **Terminaison** : disparition des radicaux :



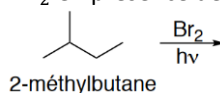
Exemple :

### Application à une molécule substituée

Méthodologie :

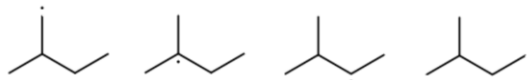
- Identifier les familles de protons différents ;
- Ecrire les radicaux intermédiaires correspondant ;
- Ecrire la structure des produits formés.

Soit la réaction du  $\text{Br}_2$  en présence de lumière sur le 2-méthylbutane

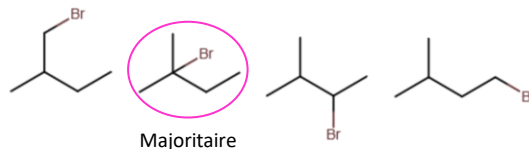


Il y a 4 familles.

Radicaux intermédiaires :



Structure des produits formés :

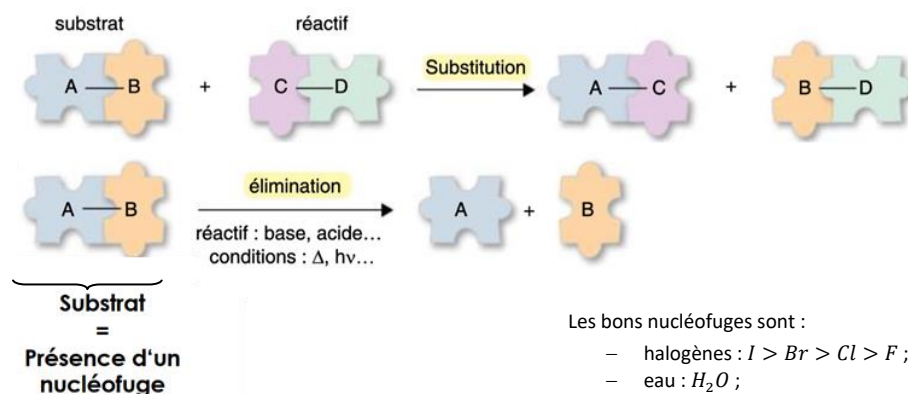


### Produit majoritaire

Correspond au produit dont le radical est majoritaire, c'est-à-dire au radical le plus stable.

Rappel ordre de priorité :  $III > II > I$

## 15.8 Substitution Nucléophile (SN) et Elimination (E)



Le nucléofuge est le groupe partant.

Entre la SN et l'E il y a le même substrat mais des produits différents.

SN : remplacement d'un atome par un autre

E : perte d'une partie de la molécule

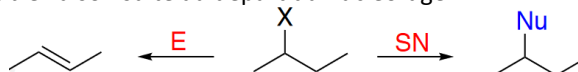
Il y a compétition entre les deux réactions.

## Réactifs et produits

### Produits formés

SN : remplacement du nucléofuge par le nucléophile

E : formation d'une double liaison suite au départ du nucléofuge



### Réactifs

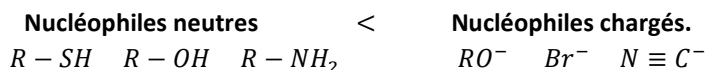
SN : nucléophile

E : base de Brønsted ( $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $tBuOK$ )

### Nucléophiles

Espèce riche en  $e^-$  (doublet non liant ou liaison  $\pi$ )

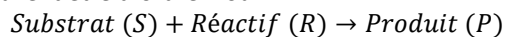
Peut être chargé ou neutre.



## Ordre

### Vitesse de réaction

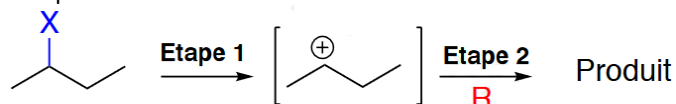
Les réactions de SN et E peuvent être d'ordre 1 ou 2.



#### Ordre 1

La vitesse de la réaction ne dépend que du substrat :  $v = k[S]$

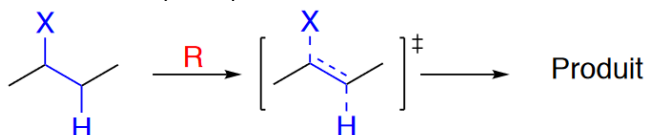
Il y a 2 étapes, on passe par un intermédiaire réactionnel : le carbocation.



#### Ordre 2

La vitesse de la réaction dépend du substrat et du réactif :  $v = k[S][R]$

Il y a 1 seule étape « concertée » On passe par un état de transition

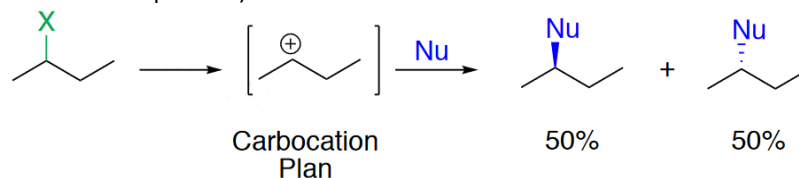


## Mécanisme de réaction SN1

### Réaction en 2 étapes

- 1ère étape : formation du carbocation; étape lente (limitante)
- 2ème étape : attaque du nucléophile rapide

(vitesse de formation de l'intermédiaire réactionnel plus lente que sa vitesse de disparition)



### Sélectivité de la réaction

Passage par un carbocation plan

⇒ attaque du nucléophile des 2 faces du plan de façon équiprobable

⇒ obtention des 2 énantiomères en quantités équivalentes

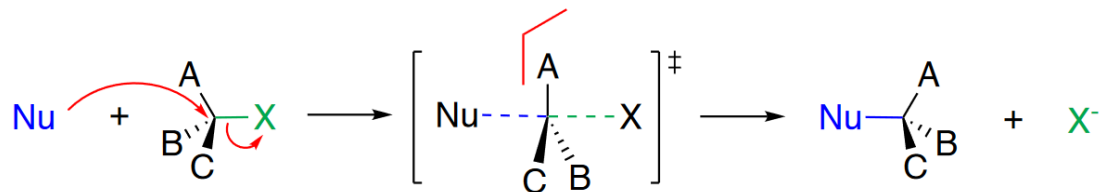
(= mélange racémique)

### Mécanisme de réaction SN2

#### Réaction en 1 étape

Réaction en une étape concertée : arrivée du nucléophile et départ du nucléofuge en même temps

Passage par un état de transition

**Sélectivité de la réaction**

Addition en anti du nucléofuge

⇒ inversion de la configuration relative = « inversion de Walden »

**mais pas forcément de la configuration absolue**

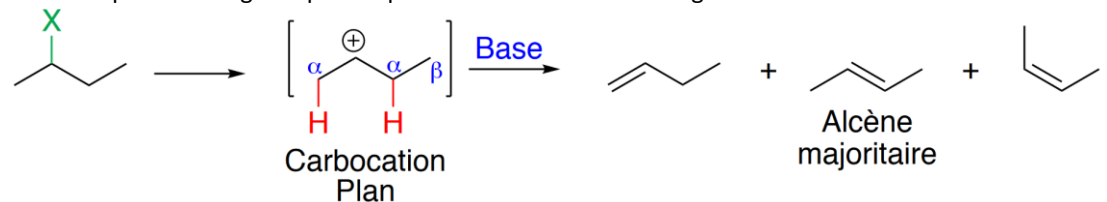
Configuration relative = position des atomes les uns par rapport aux autres dans l'espace

Configuration absolue = R/S

**Mécanisme de E1****Réaction en 2 étapes**

1ère étape : formation du carbocation; étape lente (limitante)

2ème étape : arrachage du proton par la base en  $\alpha$  du nucléofuge

**Sélectivité de la réaction**

Arrachage d'un proton en  $\alpha$  du carbocation

⇒ autant de produits possibles de que H différents en  $\alpha$

Libre rotation C-C ⇒ possibilité de former les isomères E et Z

**Produit majoritaire**

Alcène le + substitué (règle de Zaïtsev) et de configuration E

**Mécanisme de E2****Réaction en 1 étape**

Réaction concertée : rupture des liaisons CH et CX en parallèle de la formation de la double liaison C=C

Passage par un état de transition

**Sélectivité de la réaction**

Arrachage du H en anti du nucléofuge

⇒ nécessité d'avoir la bonne configuration du carbone en  $\alpha$  pour que la réaction ait lieu

Lorsque plusieurs produits peuvent être obtenus, obtention majoritaire du composé le + substitué

## 16 Liens

Pour faire des schémas de molécules.

<https://www.fishersci.fr/fr/en/search/chemical/substructure.html>