

**Toute
la PACES
en fiches**

Toute la PACES en fiches

Coordonné par Daniel Fredon
Maître de conférence en mathématiques
appliquées



Conception de la couverture : Dominik Raboin

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2019

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff Cedex
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-077793-8

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

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

Toute la PACES en fiches

coordination : Daniel FREDON

maître de conférences de mathématiques appliquées

avec les contributions de :

Simon BEAUMONT

Professeur agrégé de chimie, Classe préparatoire sainte marie Beaucamps, Professeur de SSH au CAPPEC de Lille.

Jerome CARLETTO

Enseignant en Prépa-PACES

Samir CHERRAK

Formateur à FormaPlus Limoges. Etudiant en 4^e année de pharmacie, filière industrie

Edouard FOUGERE

Docteur en pharmacie

Arnaud GÉA

Enseignant en Prépa-PACES

Elise MARCHE

professeur agrégée de chimie à l'ENCPB-lycée Pierre-Gilles de Gennes.

Michel METROT

agrégé de sciences physiques, inspecteur pédagogique régional.

Laurence SÉBELLIN

docteur en médecine.

Collaboration technique : **Thomas FREDON**, ingénieur techniques de communication, Université de Limoges

Avant-propos

Le livre

Vous avez entre les mains un ouvrage de synthèse pour faciliter vos révisions, d'une part tout au long de l'année car il faut apprendre plusieurs fois pour bien retenir, et aussi à l'approche du concours. Il s'agit donc de fiches de cours synthétiques et souvent visuelles.

Dans chaque UE les auteurs ont choisi les sujets les plus couramment enseignés. Mais, pour vous, c'est votre programme qui est la référence. Il peut donc vous arriver d'avoir à supprimer quelques notions qui figurent dans ce livre et d'en rajouter d'autres. Rassurez-vous : ce ne sera pas fréquent.

Le titre de l'ouvrage n'est pas usurpé : il y a bien toutes les unités obligatoires de l'UE 1 à l'UE 7.

Pour faciliter votre navigation dans ce livre très complet, vous trouverez au début du livre une table des matières générale plutôt succincte, puis des tables plus détaillées au début de chaque UE, et à la fin du livre, une table générale très détaillée.

A la fin de la plupart des fiches, vous trouverez des questions du type Vrai-Faux pour une vérification rapide de votre bonne compréhension.

Mais pour vous entraîner aux QCM qui vous attendent, vous avez à votre disposition : "Toute la PACES en QCM" et "Toute la PACES en concours blancs" par les mêmes auteurs et chez le même éditeur.

Les auteurs

Nous, les auteurs, sommes expérimentés dans l'aide à la préparation au concours PACES. Nous avons donc tout fait pour que ce livre vous soit utile.

Mais nous nous permettons de vous redire cette évidence : votre réussite dépend d'abord de votre travail personnel.

Bon courage !

Le coordinateur Daniel Fredon
daniel.fredon@gmail.com

Table des matières

UE 1 : Atomes ; biomolécules ; génome ; bioénergétique ; métabolisme.	1
Classification périodique	4
A. Chimie générale	5
B. Chimie organique	48
C. Biochimie	98
D. Biologie moléculaire	200
Corrigés des Vrai-Faux	245
UE 2 : La cellule et les tissus.	265
A. Biologie cellulaire	267
B. Histologie	295
C. Embryologie	327
D. Reproduction	349
Corrigés des Vrai-Faux	357
UE 3 : Organisation des appareils et systèmes : aspects fonctionnels et méthodes d'étude.	369
Généralités	372
A. États de la matière	373
B. Électrophysiologie	383
C. Le domaine de l'optique	406
D. Rayonnements	428
E. Circulation des fluides physiologiques	470
F. Transports membranaires	484
G. Equilibre acido-basique	494
Corrigés des Vrai-Faux	510
UE 4 : Évaluation des méthodes d'analyse appliquées aux sciences de la vie et de la santé.	515
A. Outils mathématiques	517
B. Statistique descriptive	523
C. Probabilités	530
D. Statistique inférentielle	545

E. Applications aux sciences de la vie	567
Corrigés des Vrai-Faux	574

UE 5 : Organisation des appareils et systèmes : aspects morphologiques et fonctionnels. 587

1. Généralités en anatomie	589
2. Appareil locomoteur	590
3. Membre supérieur (membre thoracique)	600
4. Membre inférieur (membre pelvien)	610
5. Rachis et tronc	621
6. Appareil digestif	633
7. Appareil cardio-vasculaire	650
8. Appareil respiratoire	664
9. Système nerveux	674
10. Organe des sens	698
11. Appareil urinaires et génital	713
Corrigés des Vrai-Faux	724

UE 6 : Initiation à la connaissance du médicament. 741

1. Pharmacologie du médicament	743
2. Pharmacocinétique	748
3. Pharmacie galénique	755
4. La législation pharmaceutique	764
Corrigés des Vrai-Faux	775

UE 7 : Santé ; société ; humanité. 778

A. Histoire de la médecine et de la pharmacie	779
B. Droit et éthique	784
C. Facteurs de risque et société	808
D. Organisation des systèmes de soins	825

Annexes 839

1. Le code génétique	840
2. Constantes physiques	841
3. Formulaire de biostatistiques	842
4. Formulaire de mathématiques	843

Table générale détaillée 844

UE 1

Atome, biomolécules, génomme, bioénergétique, métabolisme



Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850), chimiste et physicien français, connu pour ses travaux sur la physique des gaz. En chimie, il découvre le bore, le cyanogène et l'acide cyanhydrique. Et n'oubliez pas le « degré Gay-Lussac » qui mesure la concentration en alcool des boissons.

Table de l'UE 1

Classification périodique	4
A. Chimie générale	5
1. L'atome	5
2. Structure des molécules	9
3. Le premier principe de la thermodynamique	12
4. Le deuxième principe de la thermodynamique	17
5. Équilibres acido-basiques	22
6. Équilibres d'oxydo-réduction	32
7. Les piles	35
8. Cinétique chimique	39
B Chimie organique	48
9. Reconnaître et nommer les molécules organiques	48
10. Représentation des molécules organiques	52
11. Isomérie	54
12. Descripteurs stéréochimiques	56
13. Chiralité et activité optique	59
14. Réactivité	62
15. Les alcènes et les alcynes	68
16. Les composés benzéniques	73
17. Les dérivés monohalogénés	76
18. Les Alcools	82
19. Les Amines	85
20. Les dérivés carbonylés	87
21. Les acides carboxyliques et leurs dérivés	92
C. Biochimie	98
22. Monosaccharides et dérivés	98
23. Polysaccharides et dérivés	106
24. Lipides simples	114
25. Lipides complexes	120
26. Cholestérol et dérivés	124
27. Lipides messagers	129
28. Lipides circulants	135
29. Des acides aminés aux protéines	137
30. Hémoprotéines et immunoglobulines	154
31. Enzymologie	163
32. Régulation enzymatique	168
33. Métabolisme du glucose	177
34. Cycle de Krebs et bêta-oxydation	186
35. Métabolisme lié aux acides aminés	191

D. Biologie moléculaire	200
36. Les nucléotides	200
37. L'ADN	209
38. Réplication et réparations	214
39. Le génome humain	222
40. Organisation des gènes	225
41. Les outils et les techniques de biologie moléculaire	226
42. La transcription et son contrôle	229
43. La traduction	229
Corrigés des Vrai-faux	245

document établi par Simon Beaumont et Élise Marche,
à compléter par :

S. Beaumont et E. Marche *Toute l'UE1 en fiches* (deuxième édition), Edisciences

Classification périodique

tableau-periodique.fr

Légende:

- Non-métaux
- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Métaux pauvres
- Métalloïdes
- Halogènes
- Gaz nobles
- Lanthanides
- Actinides

PERIODE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 Hydrogène H	2 Hélium He																	
2	3 Lithium Li	4 Béryllium Be	5 Bore B	6 Carbone C	7 Azote N	8 Oxygène O	9 Fluor F	10 Néon Ne											
3	11 Sodium Na	12 Magnésium Mg	13 Aluminium Al	14 Silicium Si	15 Phosphore P	16 Soufre S	17 Chlore Cl	18 Argon Ar											
4	19 Potassium K	20 Calcium Ca	21 Scandium Sc	22 Titane Ti	23 Vanadium V	24 Chrome Cr	25 Manganèse Mn	26 Fer Fe	27 Cobalt Co	28 Nickel Ni	29 Cuivre Cu	30 Zinc Zn	31 Gallium Ga	32 Germanium Ge	33 Arsenic As	34 Sélénium Se	35 Brome Br	36 Krypton Kr	
5	37 Rubidium Rb	38 Strontium Sr	39 Yttrium Y	40 Zirconium Zr	41 Niobium Nb	42 Molybdène Mo	43 Technétium Tc	44 Ruthénium Ru	45 Rhodium Rh	46 Palladium Pd	47 Argent Ag	48 Cadmium Cd	49 Indium In	50 Étain Sn	51 Antimoine Sb	52 Tellure Te	53 Iode I	54 Xénon Xe	
6	55 Césium Cs	56 Baryum Ba	72 Hafnium Hf	73 Tantale Ta	74 Tungstène W	75 Rhenium Re	76 Osmium Os	77 Iridium Ir	78 Platine Pt	79 Or Au	80 Mercure Hg	81 Thallium Tl	82 Plomb Pb	83 Bismuth Bi	84 Polonium Po	85 Astato At	86 Radon Rn		
7	87 Francium Fr	88 Radium Ra	104 Rutherfordium Rf	105 Dubnium Db	106 Seaborgium Sg	107 Bohrium Bh	108 Hassium Hs	109 Meitnerium Mt	110 Darmstadtium Ds	111 Roentgenium Rg	112 Copernicium Cn	113 Uut Uut	114 Uuq Uuq	115 Uup Uup	116 Uuh Uuh	117 Uus Uus	118 Uuo Uuo		
	57 Lanthane La	58 Cérium Ce	59 Praseodyme Pr	60 Néodyme Nd	61 Prométhium Pm	62 Samarium Sm	63 Europium Eu	64 Gadolinium Gd	65 Terbium Tb	66 Dysprosium Dy	67 Holmium Ho	68 Erbium Er	69 Thulium Tm	70 Ytterbium Yb	71 Lutécium Lu				
	89 Actinium Ac	90 Thorium Th	91 Protactinium Pa	92 Uranium U	93 Neptunium Np	94 Plutonium Pu	95 Américium Am	96 Curium Cm	97 Berkélium Bk	98 Californium Cf	99 Einsteinium Es	100 Fermium Fm	101 Mendélévium Md	102 Nobelium No	103 Lawrencium Lr				

1 L'atome

1. Composition de l'atome

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

• Le **noyau** est constitué de nucléons :

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

• Le **numéro atomique** ou nombre de charges Z est le nombre de protons dans le noyau. Le noyau porte une charge positive $+Z e$.

Le numéro atomique est caractéristique de l'élément chimique : $Z = 6$ correspond au carbone, $Z = 17$ au chlore, $Z = 92$ à l'uranium. . .

On connaît aujourd'hui 118 éléments chimiques dont 94 sont naturels.

• Le **nombre de masse** A est le nombre total de nucléons dans le noyau. Le noyau comporte donc $A - Z$ neutrons.

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

Exemple

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

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

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

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

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

2. Structure électronique des atomes

2.1 Notion d'orbitale atomique

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

• Chaque orbitale atomique est définie par un triplet (n, ℓ, m) unique de nombres quantiques :

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

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

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

• Le nombre de valeurs possibles pour m_ℓ donne le nombre d'orbitales de chaque type.

Exemples

Pour $n = 1$

$\ell = 0$ ce qui correspond à une orbitale de type s.

$m_\ell = 0$. Une seule valeur pour m_ℓ , donc une seule orbitale s, on la note **1s**.

Pour $n = 2$

$\ell = 0$, $m_\ell = 0$, une orbitale s noté **2s**.

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

Pour $n = 3$

$\ell = 0$, $m_\ell = 0$, une orbitale s noté **3s**.

$\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. 3 orbitales p, notés **3p** ($3p_x, 3p_y, 3p_z$).

$\ell = 2$, ce qui correspond à une orbitale de type d. $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. Il y a 5 valeurs pour m_ℓ , donc 5 orbitales d, notées **3d**.

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

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

2.2 Répartition des électrons dans les orbitales

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

➤ **Règle de Pauli.** Deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Dans une orbitale, définie par le triplet (n, ℓ, m_ℓ), les électrons diffèrent forcément par leur nombre de spin. Comme il n'y a que deux valeurs possibles pour m_s ($\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$), il y a au maximum deux électrons par orbitale.

➤ **Règle de Klechkovski.** Elle permet d'établir l'ordre de remplissage des différentes orbitales. Dans l'état fondamental, les orbitales se remplissent par valeur croissante de l'énergie, c'est-à-dire par valeur croissante de $(n + \ell)$ et par valeur croissante de n pour deux valeurs identiques de $(n + \ell)$.

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

Par énergie croissante, on a donc : **1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p...**

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

Exemple

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

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

Exemple

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

3. Formation d'ions monoatomiques

- Les **ions monoatomiques** sont formés à partir de l'atome par perte ou gain d'un ou plusieurs électrons.
- Pour obtenir la structure électronique d'un cation dans son état fondamental, on retire d'abord les électrons appartenant aux orbitales de plus grande valeur de n .

Exemple

La structure électronique du cobalt Co ($Z = 27$) est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$.
La structure électronique de l'ion Co^{2+} est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^7$
et non $s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

Exemple

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

4. Classification périodique des éléments chimiques

4.1 Tableau périodique

En 1869, Mendéléïev élabora une classification basée sur la masse atomique des éléments. L'actuelle classification est assez proche mais les éléments sont classés par numéro atomique croissant. Elle se compose de sept lignes ou périodes et de dix-huit colonnes. Chaque colonne correspond à une famille et contient des éléments ayant la même structure électronique externe, ce qui leur confère des propriétés communes.

Bloc s

- Les éléments de la première colonne constituent la **famille des alcalins**, leur structure électronique est ns^1 , ils tendent donc à former des cations monovalents.
- Les éléments de la deuxième colonne constituent la **famille des alcalino-terreux**, leur structure électronique est ns^2 , ils tendent donc à former des cations bivalents.

Bloc p

- Les éléments de la colonne 13 constituent la **famille du bore**, leur structure électronique est $ns^2 np^1$.
- Les éléments de la colonne 14 constituent la **famille du carbone**, leur structure électronique est $ns^2 np^2$, ils tendent à former quatre liaisons covalentes.
- Les éléments de la colonne 15 constituent la **famille de l'azote**, leur structure électronique est $ns^2 np^3$, ils tendent à former trois liaisons covalentes.
- Les éléments de la colonne 16 constituent la **famille de l'oxygène**, leur structure électronique est $ns^2 np^4$, ils tendent à former deux liaisons covalentes ou des anions bivalents.
- Les éléments de la colonne 17 constituent la **famille des halogènes**, leur structure électronique est $ns^2 np^5$, ils tendent à former une liaison covalente ou des anions monovalents.

8 [A] Chimie générale

• Les éléments de la colonne 18 constituent la **famille des gaz nobles** ou **gaz rares**, leur structure électronique est $ns^2 np^6$: leur couche électronique externe est saturée ce qui leur confère une grande stabilité et une grande inertie. Ils existent sous forme de gaz monoatomiques.

Bloc d

• Les éléments des colonnes 3 à 12 sont les **métaux de transition**. On appelle métaux de transition des éléments possédant des orbitales d partiellement remplies ou pouvant former des cations dont la sous couche d est partiellement remplie.

Bloc f

• Le bloc f est constitué des éléments possédant une sous-couche de plus haute énergie de type f (correspondant au nombre quantique azimutal $\ell = 3$). Ces deux lignes de 14 colonnes sont placées sous le tableau périodique et contiennent les **lanthanides** et les **actinides**.

4.2 Commentaires

On observe, dans la classification, une évolution assez régulière de certaines propriétés des éléments.

➤ Le rayon atomique d'un atome, qui correspond à la moitié de la distance internucléaire d'une molécule diatomique homonucléaire (pour une liaison simple), diminue dans une période et augmente dans une colonne.

➤ L'énergie d'ionisation qui correspond à la réaction



augmente régulièrement de gauche à droite, ce qui traduit la plus grande difficulté à arracher un électron aux atomes les plus à droite.

➤ L'électronégativité mesure l'aptitude d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente. L'électronégativité augmente quand on se déplace de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique.

Le Fluor ($Z = 9$) est l'atome le plus électronégatif. Son électronégativité vaut 4 dans l'échelle de Pauling.

VRAI ou FAUX, là est la question

1 Vrai. Faux.

Le noyau ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ contient 17 neutrons.

2 Vrai. Faux.

Parmi les éléments suivants, c'est l'oxygène qui a le plus d'électrons non appariés : O ($Z = 8$), F ($Z = 9$), Cr^{3+} ($Z = 24$), Br^- ($Z = 35$).

3 Vrai. Faux.

Na ($Z = 11$) appartient à la famille des alcalins.

4 Vrai. Faux.

Mn ($Z = 25$) est un métal de transition.

2 Structure des molécules

1. Formule de Lewis

• La formule de Lewis est une représentation de la structure électronique externe d'un édifice polyatomique. On fait figurer le symbole des éléments composant l'espèce ainsi que tous ses électrons de valence. Un électron seul (célibataire) est représenté par un point, un doublet d'électrons par un trait. Les doublets peuvent être localisés sur un atome (doublets libres ou non liants) ou entre deux atomes (doublets liants).

• Les étapes importantes dans la détermination d'une structure sont les suivantes :

➤ Détermination de la structure électronique de chaque atome

Ceci permet de déterminer le nombre d'électrons de valence apportés par chaque atome.

➤ Préviation de la valence de chaque atome

On appelle **valence** le nombre de liaisons covalentes engagée par un atome. De nombreux atomes tendent à acquérir une structure externe à 8 électrons (2 pour H), c'est la **règle de l'octet** (ou du **duet**). La valence est alors déterminée en faisant la différence entre 8 et le nombre d'électrons périphériques (2 pour H).

Mais ceci n'est pas toujours vrai, en particulier, si les atomes des deux premières lignes ne peuvent jamais engager plus de quatre liaisons, les atomes des lignes suivantes peuvent dépasser l'octet, ce phénomène s'appelle **hypervalence**.

Exemples

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

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

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

➤ Détermination du nombre total d'électrons périphériques dans l'espèce

On fait la somme des électrons de valence apportés par chaque atome.

Attention à ne pas oublier les charges pour les ions.

En divisant ce nombre par 2, on obtient le nombre de doublets qui doivent figurer sur la représentation.

• Lorsque, dans la formule de Lewis, un atome est entouré d'un nombre d'électrons différent du nombre d'électrons externes qu'il possède quand il est libre, il porte une charge formelle que l'on fait figurer à coté du symbole de l'atome.

Exemples

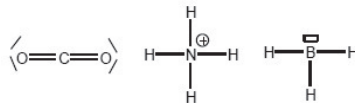
> CO_2 . Pour C, $Z = 6$, $1s^2 2s^2 2p^2$. Il y a 4 électrons de valence.

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

> NH_4^+ . Pour H, $Z = 1$, $1s^1$. Il y a donc 1 électron de valence.

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

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



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

2. Géométrie des molécules

- La géométrie des molécules peut être prévue grâce au modèle VSEPR (*Valence Shell Electronic Pairs Repulsion*).
- Les molécules adoptent une géométrie qui vise à minimiser les interactions entre les doublets liants et non liants. Les électrons composant ces doublets exercent les uns sur les autres des forces électriques répulsives. Les doublets s'organisent donc de manière à s'éloigner le plus possible les un des autres.
- Dans la méthode AXE, on représente l'atome central sous la forme $\text{AX}_\alpha\text{E}_\beta$ où A représente l'atome central, X les atomes liés à l'atome central (et donc α le nombre d'atomes liés à l'atome central) E les doublets non liants (et donc β le nombre de doublets non liants).

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

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

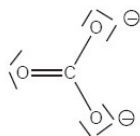
$\alpha + \beta$	$\alpha = 2$	$\alpha = 3$	$\alpha = 4$
2 linéaire			
3 plane trigonale	 molécule coudée	 molécule plane trigonale	
4 tétraédrique	 molécule coudée	 molécule pyramidale	 molécule tétraédrique

- Un doublet non liant occupe un volume supérieur à celui d'un doublet liant, si bien que l'angle entre un doublet liant et un doublet non liant (et a fortiori entre deux doublets non liants) est plus grand que celui entre deux doublets liant.

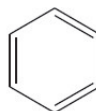
Un doublet non liant repousse davantage les autres doublets. Ceci explique que l'angle entre les liaisons O–H dans H_2O vaille 104° , l'angle entre les liaisons N–H dans NH_3 vaille 107° , l'angle entre les liaisons C–H dans CH_4 vaille 109° .

3. Le phénomène de mésomérie

- Pour certaines molécules ou ions moléculaires, un seul schéma de Lewis ne suffit pas à rendre compte de la structure. C'est le cas pour l'ion carbonate ou pour la molécule de benzène.

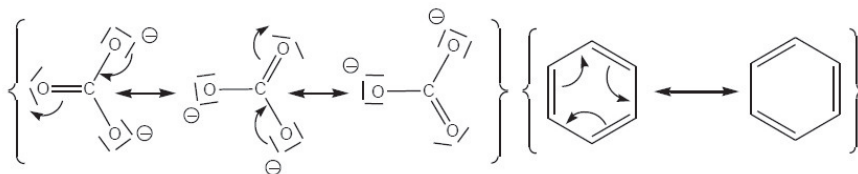


ion carbonate



benzène

- Dans l'ion carbonate, le carbone est à égale distance des trois atomes d'oxygène. Les liaisons entre le carbone et l'oxygène ont une longueur intermédiaire entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double.
- Dans le benzène, les 6 liaisons C–C sont identiques de longueur comprise entre celle d'une simple et celle d'une double.
- Un unique schéma de Lewis n'est pas satisfaisant car ces espèces possèdent des électrons délocalisés. On peut se faire une idée de ce qu'est vraiment la molécule en donnant de celle-ci plusieurs schémas de Lewis; on indique à l'aide de flèches courbes le mouvement fictif d'électrons permettant de passer de l'un à l'autre). Ces schémas s'appellent des **formules mésomères limites**.



VRAI ou FAUX, là est la question

5 Vrai. Faux.

L'azote N peut être hypervalent.

6 Vrai. Faux.

Dans SOCl_2 le soufre est hypervalent.

7 Vrai. Faux.

La molécule d'eau est coudée.

8 Vrai. Faux.

La molécule d'ammoniac a une géométrie plane triangulaire.

9 Vrai. Faux.

La molécule de trichlorure de phosphore POCl_3 a une géométrie tétraédrique.

3 Le premier principe de la thermodynamique

1. Définitions

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

- On appelle **système thermodynamique** le corps ou l'ensemble des corps faisant l'objet de l'étude, tout ce qui ne fait pas partie du système constitue le **milieu extérieur**.
 - Le système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur soit sous forme de chaleur soit sous forme de travail :
- La **chaleur** (Q) est un transfert d'énergie résultant de la différence de température entre le système et le milieu extérieur.

Exemple

Un litre d'eau qui se refroidit de 60°C à 40°C cède de la chaleur au milieu extérieur.

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

➤ Le **travail** (W) est un transfert d'énergie susceptible de déplacer une masse.

Exemple

Un gaz qui se détend en repoussant un piston cède du travail au milieu extérieur.

Ces deux modes de transfert de l'énergie s'expriment en joules (J).

- Par convention, tout ce qui rentre dans le système thermodynamique est compté positivement, tout ce qui en sort est compté négativement.
- L'**énergie interne** U , exprimée en joules, est une grandeur thermodynamique qui représente la somme de toutes les énergies du système. On ne sait pas mesurer l'énergie interne U d'un système mais sa variation ΔU lors d'une transformation.
- Le **premier principe de la thermodynamique** traduit la conservation de l'énergie :

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

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

- L'**énergie interne** est une fonction d'état, c'est-à-dire que sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi. En revanche travail et chaleur dépendent du chemin suivi, ce ne sont pas des fonctions d'état.

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

- L'**enthalpie** H est une fonction d'état définie par $H = U + PV$.

On peut montrer que pour une transformation isobare (se faisant à pression constante), $\Delta H = Q_P$.

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

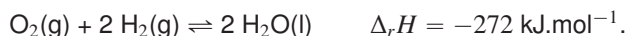
2. Application du premier principe aux réactions chimiques

2.1 Enthalpie de réaction

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

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

Exemple



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

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

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

Si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique, elle dégage de la chaleur dans le milieu extérieur.

Si $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est endothermique, elle consomme de la chaleur.

Si $\Delta_r H^\circ = 0$, la réaction est athermique, il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Exemple

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

Pour le méthane :



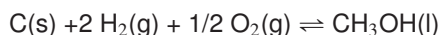
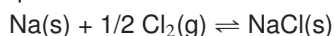
2.2 Réaction de formation

• Pour calculer des enthalpies standards de réaction on utilise souvent la notion de réaction de formation. On appelle **réaction de formation** d'une espèce chimique à la température T, la réaction au cours de laquelle une mole de cette espèce est formée dans son état standard à partir des corps de référence des éléments constituant cette espèce.

• Les corps de références sont les corps simples les plus abondants, pris dans leur état standard à la température T : C(s) pour le carbone, $\text{O}_2(\text{g})$ pour l'oxygène, Na(s) pour le sodium

...

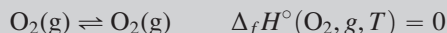
Exemple



Ces réactions ne sont généralement pas des réactions réellement utilisées pour préparer l'espèce considérée.

- L'enthalpie standard d'une réaction de formation s'appelle **enthalpie standard de formation**.

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



2.3 Loi de Hess

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

• On utilise en particulier les enthalpies standard de formation. On peut imaginer que la réaction se déroule en deux étapes :

➤ d'abord les réactifs sont décomposés en les corps de référence correspondant aux éléments chimiques,

➤ puis à partir de ces corps de référence, les produits sont formés.

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

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T).$$

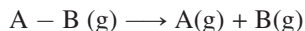
Exemple

Pour la réaction de combustion du méthane :

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

2.4 Enthalpie de dissociation des liaisons covalentes

L'enthalpie du processus :



est appelée **enthalpie standard de dissociation de la liaison A-B**.

On la note $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{A} - \text{B}, \text{g})$ ou plus simplement $D_{\text{A-B}}$.

L'enthalpie de liaison est toujours positive, le processus de rupture est endothermique.

L'enthalpie de dissociation d'une liaison dépend de la molécule dans laquelle la liaison se trouve. Par exemple l'enthalpie de la liaison C-H n'est pas la même dans le méthane que dans le benzène. Cependant, le plus souvent on utilise des enthalpies de liaisons moyennes.

Attention dans certains exercices, on donne l'énergie de liaison souvent notée E_l , c'est une valeur négative. Cela correspond au processus de formation de la liaison à partir des atomes gazeux : $E_l = -D_{\text{A-B}}$.

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

2.5 Détermination d'une enthalpie de réaction à partir des enthalpies de dissociation des liaisons (méthode des cycles de Born-Habber)

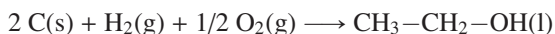
On cherche à exprimer l'enthalpie standard de formation de l'éthanol à partir des données suivantes :

$$D_{H-H}, D_{O-O}, D_{C-H}, D_{C-C}, D_{C-O}, D_{O-H}, \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) \text{ et } \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}, s).$$

Puisque l'enthalpie est une fonction d'état, on peut décomposer la réaction comme une succession de processus pour lesquels l'enthalpie est connue : on considère que la réaction revient à décomposer tous les réactifs en atomes à l'état gazeux puis à partir des atomes gazeux on reconstruit les produits en regardant quelles liaisons sont à former.

Il faut prendre garde à l'état physique des réactifs et produits.

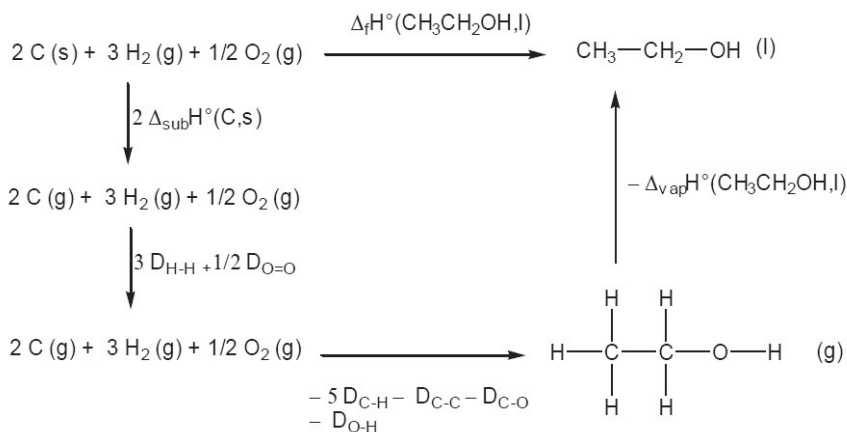
Il faut d'abord écrire la réaction dont on veut exprimer l'enthalpie standard c'est-à-dire la réaction de formation de l'éthanol :



➤ Pour passer tous les produits à l'état atomique gazeux, il faut sublimer 2 mol de carbone, dissocier 3 mol de H_2 et $\frac{1}{2}$ mol de O_2 .

➤ Ensuite on repère les liaisons présente dans l'éthanol : 5 liaisons C-H, une liaison C-C, une C-O, une O-H. Attention par ce processus de formation des liaisons, on obtient l'éthanol gazeux, il faut ensuite le condenser (opération inverse de la vaporisation).

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



On peut écrire :

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) = & 2\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}, s) + 3D_{H-H} + \frac{1}{2}D_{O-O} - 5D_{C-H} - D_{C-C} \\
 & - D_{C-O} - D_{O-H} - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l).
 \end{aligned}$$

VRAI ou FAUX, là est la question**10** Vrai. Faux.

L'enthalpie standard d'une réaction de combustion est toujours positive.

11 Vrai. Faux.

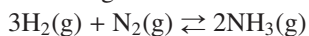
La dissociation d'une liaison est un processus exothermique.

12 Vrai. Faux.

La variation d'enthalpie d'un système lors d'une transformation ne dépend pas du chemin suivi.

13 Vrai. Faux.

La réaction de formation de l'ammoniac gazeux s'écrit :



4 Le deuxième principe de la thermodynamique

L'enthalpie standard de réaction permet de dire si la réaction libère et consomme de la chaleur mais ne permet pas de dire si une réaction est thermodynamique favorable ou non.

1. Fonction entropie

- L'**entropie** est une mesure du désordre de la matière et de l'énergie : lorsque la matière et l'énergie se désorganise, l'entropie augmente.
- Le second principe de la thermodynamique est un principe d'évolution : toute transformation réelle s'effectue avec augmentation du désordre global (système + milieu extérieur) et donc de l'entropie. On dit encore qu'il y a création d'entropie.
- La variation d'entropie pour un système passant de l'état 1 à l'état 2 en échangeant avec le milieu extérieur la chaleur Q est :

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

$\Delta_e S$ est l'entropie échangée avec le milieu extérieur via les transferts de chaleur. $\Delta_e S = Q/T$
 $\Delta_i S$ est l'entropie créée à l'intérieur du système : $\Delta_i S \geq 0$.

- L'entropie est une fonction d'état. Sa variation ne dépend pas du chemin suivi.
- L'**entropie molaire standard** S_m° d'une substance est l'entropie d'une mole de cette substance dans son état standard. D'après le troisième principe de la thermodynamique, l'entropie molaire standard d'un corps pur parfaitement cristallisé à $T = 0$ K est nulle. S_m° (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est une grandeur toujours positive, qui augmente avec la température et d'autant plus élevée que la matière est désorganisée; pour un composé donné : S_m° (gaz) $>$ S_m° (liquide) $>$ S_m° (solide).
- La variation d'entropie accompagnant une réaction chimique est mesurée par l'**entropie standard de réaction** $\Delta_r S^\circ$, c'est la différence d'entropie molaire entre les réactifs et les produits dans leur état standard :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque espèce (positif pour les produits, négatif pour les réactifs).

Exemple

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

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

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

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

2. Enthalpie libre de réaction

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

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

• Pour une transformation se déroulant à pression et température constante et pour laquelle la variation d'enthalpie est ΔH et la variation d'entropie ΔS , la variation d'enthalpie du milieu extérieur est $-\Delta H$ et par conséquent la variation d'entropie du milieu extérieur est $-\Delta H/T$.

La variation totale d'entropie est alors $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H/T$. Pour que la transformation soit spontanée, il faut que cette grandeur soit positive :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H/T > 0 \iff \Delta H - T\Delta S < 0.$$

• On définit la variation d'enthalpie libre ΔG par : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. La transformation est spontanée si $\Delta G < 0$.

L'**enthalpie libre** G (ou **énergie de Gibbs**) d'un système est donc définie par :

$$G = H - TS.$$

• La variation d'enthalpie libre accompagnant une réaction chimique est appelée **enthalpie libre de réaction**. Si la réaction s'effectue dans les conditions standard, on parle d'**enthalpie libre standard de réaction**.

• Pour une réaction chimique pour laquelle l'enthalpie standard de réaction est $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$, on définit l'enthalpie libre standard de réaction par :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

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

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque espèce (positif pour les produits, négatif pour les réactifs).

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

➤ Si $\Delta_r G^\circ < 0$, la réaction est **exergonique**, elle se fait spontanément.

➤ Si $\Delta_r G^\circ > 0$, la réaction est **endergonique**, elle ne peut pas se faire spontanément.

3. Les équilibres chimiques

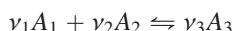
• L'enthalpie libre standard de réaction, définie en terme de réactifs et de produits purs ne permet pas de prévoir le sens d'évolution d'un mélange arbitraire de réactifs et de produits, ni la composition du système à l'équilibre. Pour cela, on a besoin de l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$.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

• Pour exprimer $\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$, on utilise l'enthalpie libre molaire G_{mi} d'un composé A_i :

$$G_{mi} = G_{mi}^\circ + RT \cdot \ln a_i \quad \text{où } a_i \text{ est l'activité du composé } A_i.$$

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

- Lors de la réaction :



l'enthalpie libre de réaction peut s'écrire :

$$\Delta_r G = \nu_3 G_{m3} - \nu_1 G_{m1} - \nu_2 G_{m2}$$

$$\Delta_r G = \nu_3 G_{m3}^\circ - \nu_1 G_{m1}^\circ - \nu_2 G_{m2}^\circ + RT \ln \frac{a_3}{a_1 a_2}$$

$Q_R = a_3/a_1 a_2$ est le quotient de réaction :

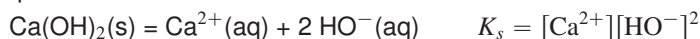
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_R$$

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

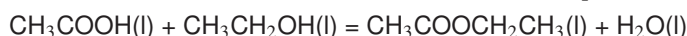
- La **loi d'action de masse** ou **loi de Guldberg et Waage** définit K comme étant une relation entre les activités à l'équilibre des espèces intervenant dans la réaction.

Pour la réaction $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3$
$$K = \frac{a_3^{eq}}{a_1^{eq} a_2^{eq}}$$

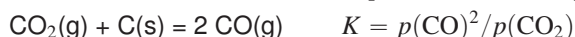
Exemples



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



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



- La composition du système évolue dans le sens de diminution de l'enthalpie. À l'équilibre, le système n'évolue plus. Le quotient de réaction Q_R est égal à la constante d'équilibre K et $\Delta_r G$ est nulle.

On a donc $0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$ soit $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$.

- Cette importante relation de la thermodynamique permet de calculer K à partir de $\Delta_r G^\circ$.
 - Si $\Delta_r G^\circ < 0$, $K > 1$, la réaction est spontanée dans le sens direct.
 - Si $\Delta_r G^\circ > 0$, $K < 1$, la réaction est non spontanée dans le sens direct.

En combinant les deux expressions $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, on peut écrire $\ln K = -\Delta_r H^\circ/RT + \Delta_r S^\circ/R$.

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

4. Lois de déplacement des équilibres chimiques

- La valeur de $\Delta_r G^\circ$ permet de prévoir si une réaction est spontanée, elle permet de calculer la constante d'équilibre de la réaction et donc de déterminer la composition du système à l'équilibre. Il est maintenant intéressant de savoir s'il est possible de modifier la composition d'un système à l'équilibre ou plus exactement de déplacer l'équilibre.
- La modification de l'un des paramètres de l'équilibre (température, pression, concentration ...) peut entraîner un déplacement de l'équilibre dans un sens ou dans un autre. Le **principe de Le Chatelier** ou **principe de modération** permet de prévoir ce déplacement. Il s'énonce de la façon suivante :

Toute modification d'un paramètre de l'équilibre entraîne une évolution du système qui tend à minimiser les effets de cette modification. On dit aussi que l'évolution du système modère la modification imposée.

• Effet de la température

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

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

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

➤ Cette équation, appelée **loi de Van't Hoff** montre que :

si $\Delta_r H^\circ > 0$, pour $T' > T$ on a $\ln K(T') > \ln K(T)$. Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de formation des produits, puisque K augmente.

Si $\Delta_r H^\circ < 0$, pour $T' > T$ on a $\ln K(T') < \ln K(T)$. Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de formation des réactifs, puisque K diminue.

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

Exemple

Pour la réaction : $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

on a : $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -107 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

• Effet de la pression

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

Exemple

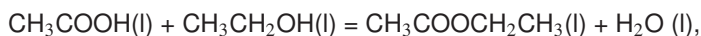
Pour la réaction : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$, une augmentation de la pression favorise la réaction dans le sens qui consomme des espèces gazeuses donc dans le sens de formation de l'ammoniac (on passe de 4 à 2 mol de gaz).

• Effet de la concentration

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

Exemple

Pour la réaction



en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation (grâce par exemple à l'utilisation d'un Dean Stark), on déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'eau et donc de l'ester

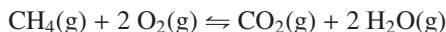
VRAI ou FAUX, là est la question

14 Vrai. Faux.

La réaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ pour laquelle $\Delta_r H^\circ = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 161 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, est spontanée si $T < 833 \text{ }^\circ\text{C}$.

15 Vrai. Faux.

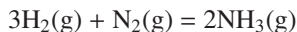
L'équilibre de combustion du méthane :



est déplacé dans le sens direct lorsqu'on augmente la température.

16 Vrai. Faux.

Pour la réaction de formation de l'ammoniac :



une augmentation de la pression déplace la réaction dans le sens direct.

5 Équilibres acido-basiques

1. Définitions

• Au sens de Bronsted, un **acide** est une espèce susceptible de libérer un proton H^+ , une **base** est une espèce susceptible de capter un proton H^+ . Ces deux définitions sont complémentaires, à tout acide AH correspond une base A^- . On dit que AH et A^- sont **conjugués** et qu'ils forment un couple acide/base.

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

Exemple

H_2S peut céder deux protons, c'est un diacide, S^{2-} peut capter deux protons, c'est une dibase.

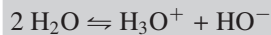
• Un **ampholyte** est une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

Exemple

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

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

➤ Même en l'absence d'espèce acide ou basique, il existe un transfert de proton entre molécule d'eau, selon l'équilibre :



appelé **autoprotolyse de l'eau**. Cet équilibre est caractérisé par une constante $K_e = [H_3O^+][HO^-]$. À $25^\circ C$, $K_e = 10^{-14}$.

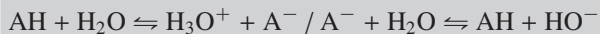
➤ À l'équilibre, quelque soit le pH de la solution, on a :



d'où $[H_3O^+] = K_e/[HO^-]$ et $[HO^-] = K_e/[H_3O^+]$.

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

• Une espèce acide ou basique introduite dans l'eau réagit avec l'eau :



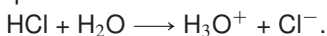
➤ Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton.

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

➤ Dans l'eau, on distingue souvent les **acides forts** et **bases fortes** qui réagissent totalement avec l'eau et les **acides faibles** et **bases faibles** qui réagissent partiellement avec l'eau.

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

Exemple



HCl est complètement déprotoné en solution aqueuse.