

PASS **TOUT EN FICHES**

BIOCHIMIE,
BIOLOGIE MOLÉCULAIRE,
CHIMIE ORGANIQUE



**L'essentiel du programme
en 132 fiches**

Des QCM de révision corrigés

**12 fiches méthodes
sur les savoir-faire à maîtriser**

Simon Beaumont
Élise Marche

EDISCIENCE

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, 2018, 2021 pour la nouvelle présentation

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-082897-5

© Dunod 2011 pour la 1^{re} édition

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.

Table des matières

Chimie générale

[Atomistique]

Fiche cours	1	L'atome	2
Fiche cours	2	Structure électronique des atomes	5
Fiche cours	3	Classification périodique des éléments chimiques	9
Fiche cours	4	Structure des molécules	11
Fiche QCM	5	QCM	14

[Thermodynamique]

Fiche cours	6	Le premier principe de la thermodynamique	15
Fiche cours	7	Application du premier principe aux réactions chimiques	17
Fiche méthode	8	Cycles de Born-Haber	20
Fiche cours	9	Enthalpie libre standard de réaction	22
Fiche cours	10	Les équilibres chimiques	25
Fiche QCM	11	QCM	29

[Chimie des solution aqueuses]

Fiche cours	12	Acides et bases	31
Fiche cours	13	Réactions acides bases	35
Fiche cours	14	Potentiel Hydrogène (pH)	38
Fiche cours	15	Calculs de pH	40
Fiche méthode	16	Calculer le pH d'une solution aqueuse	44
Fiche cours	17	Équilibres de complexation	47
Fiche cours	18	Équilibres de solubilité	49
Fiche QCM	19	QCM	52
Fiche cours	20	Équilibres d'oxydo-réduction	54
Fiche méthode	21	Équilibrer l'équation bilan d'une réaction d'oxydo-réduction	57
Fiche cours	22	Les piles	59
Fiche cours	23	Loi de Nernst	62
Fiche méthode	24	Titrages	64
Fiche QCM	25	QCM	67

[Cinétique]

Fiche cours	26	Vitesse de réaction	70
Fiche cours	27	Ordre de réaction	72
Fiche cours	28	Autres facteurs cinétiques	76
Fiche cours	29	Mécanismes réactionnels	78
Fiche QCM	30	QCM	80

Chimie organique

[Structure des molécules organiques]

Fiche cours	31	Nomenclature des molécules organiques	84
Fiche méthode	32	Nommer une molécule avec la nomenclature systématique	87
Fiche cours	33	Représentation des molécules organiques	89
Fiche cours	34	Isomérisation	92
Fiche QCM	35	QCM	95
Fiche cours	36	Configuration absolue d'un carbone asymétrique	98
Fiche méthode	37	Lire la configuration absolue d'un carbone asymétrique	101
Fiche cours	38	Chiralité et activité optique	103
Fiche cours	39	Stéréoisomérisation de configuration	106
Fiche méthode	40	Représentation du cyclohexane en conformation chaise	109
Fiche QCM	41	QCM	112

[Réactivité]

Fiche cours	42	Théorie de l'hybridation	114
Fiche cours	43	Effets électroniques	116
Fiche méthode	44	Écrire un mécanisme réactionnel	119
Fiche cours	45	Intermédiaires réactionnels	121
Fiche QCM	46	QCM	123

[Hydrocarbure]

Fiche cours	47	Alcènes	125
Fiche méthode	48	Notion de régiosélectivité et de stéréospécificité	128
Fiche cours	49	Alcynes	131
Fiche cours	50	Composés benzéniques	133
Fiche QCM	51	QCM	137

[Groupements avec hétéroatome]

Fiche cours	52	Dérivés monohalogénés – réactions de substitutions nucléophiles	139
Fiche cours	53	Dérivés monohalogénés – réactions d'élimination	142
Fiche cours	54	Organomagnésiens	145
Fiche cours	55	Alcools	147
Fiche cours	56	Amines	151
Fiche cours	57	Additions nucléophiles sur les dérivés carbonyles	154
Fiche cours	58	Réactions d'aldolisation et céto-lisation	158
Fiche méthode	59	Tests de reconnaissance des groupes fonctionnels	161
Fiche cours	60	Acides carboxyliques et dérivés d'acide	164
Fiche cours	61	Esters	167
Fiche cours	62	Autres réactions des dérivés d'acides	170
Fiche QCM	63	QCM	172

Biochimie

[Les glucides]

Fiche cours	64	Étude des monosaccharides	176
Fiche méthode	65	Comprendre et lire la représentation de Fischer d'un sucre	179
Fiche cours	66	Cyclisation des monosaccharides	180
Fiche méthode	67	Représentation de Haworth et anomérie	182
Fiche cours	68	Les dérivés des sucres	183
Fiche cours	69	Les disaccharides	186
Fiche cours	70	Les polysaccharides homoglycannes	188
Fiche QCM	71	Les glycosaminoglycannes (GAG) et protéoglycannes	189
Fiche cours	72	Les glycoprotéines et glycolipides	192
Fiche QCM	73	QCM	194

[Les lipides]

Fiche cours	74	Les acides gras	199
Fiche méthode	75	Principaux acides gras saturés et insaturés	202
Fiche cours	76	Les triglycérides	203
Fiche cours	77	Le tissu adipeux	205
Fiche cours	78	Les glycérophospholipides (GPL)	207
Fiche cours	79	Les dérivés des glycérophospholipides	210
Fiche cours	80	Les sphingolipides	212
Fiche cours	81	Le cholestérol	215
Fiche cours	82	Les sels biliaires et hormones stéroïdiennes	218
Fiche cours	83	Les lipides messagers dérivés du phosphatidylinositol	220
Fiche cours	84	Les lipides messagers, les eicosanoïdes	222
Fiche cours	85	Les lipides circulants	226
Fiche QCM	86	QCM	229

[Les protéines]

Fiche cours	87	Les acides aminés	235
Fiche cours	88	Les dérivés des acides aminés	238
Fiche cours	89	Les peptides	242
Fiche cours	90	Structure tridimensionnelle des protéines	247
Fiche cours	91	Les hémoprotéines	251
Fiche cours	92	Les immunoglobulines	257
Fiche QCM	93	QCM	263

[Enzymologie]

Fiche cours	94	Fonctionnement des enzymes	268
Fiche cours	95	Étude cinétique des enzymes	270
Fiche cours	96	Les effecteurs	274
Fiche cours	97	Régulation enzymatique	278
Fiche cours	98	Les enzymes allostériques	281
Fiche QCM	99	QCM	287

[Métabolisme]

Fiche cours	100	La glycolyse	293
Fiche cours	101	La néoglucogénèse	296
Fiche cours	102	Le métabolisme du glycogène	300
Fiche cours	103	Le cycle de Krebs	303
Fiche cours	104	La lipolyse et la β -oxydation	307
Fiche cours	105	Métabolisme des acides aminés	310
Fiche cours	106	Métabolisme de quelques acides aminés	312
Fiche cours	107	Élimination de l'azote	319
Fiche QCM	108	QCM	321

Biologie moléculaire

[Structure et métabolisme des acides nucléiques]

Fiche cours	109	La structure des nucléotides	328
Fiche cours	110	Métabolisme des nucléotides puriques	334
Fiche cours	111	Métabolisme des nucléotides pyrimidiques	338
Fiche QCM	112	QCM	340

[Structure et réplication de l'ADN]

Fiche cours	113	Structures de l'ADN	343
Fiche cours	114	Structure de chromatine	348
Fiche cours	115	La réplication	350
Fiche QCM	116	QCM	353

[Événements sur l'ADN et techniques d'analyse]

Fiche cours	117	Lésions de l'ADN	357
Fiche cours	118	Réparations de l'ADN	360
Fiche cours	119	Instabilité de l'ADN	364
Fiche cours	120	Le génome humain	367
Fiche cours	121	Organisation des gènes	370
Fiche cours	122	Les outils et les techniques de biologie moléculaire	372
Fiche QCM	123	QCM	375

[De l'ADN à l'ARN : la transcription et sa régulation]

Fiche cours	124	La transcription	378
Fiche cours	125	La régulation de la transcription – contrôle du site promoteur	382
Fiche cours	126	Contrôle de la transcription – événements sur l'ADN	384
Fiche cours	127	Le contrôle de la transcription – événements sur l'ARNm	386

[De l'ARN aux protéines : la traduction et sa régulation]

Fiche QCM	128	QCM	388
Fiche cours	129	La traduction – Le code génétique	392
Fiche cours	130	La traduction – Les différents ARN intervenants	395
Fiche cours	131	La traduction – Étapes du mécanisme	399
Fiche QCM	132	QCM	402

Index	408
-----------------	-----

[Chimie générale]



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.
La structure de l'atome est lacunaire. Le noyau, dont le diamètre est de l'ordre de 10^{-15} m, concentre l'essentiel de la masse. Les électrons, ponctuels, et dont la masse est pratiquement négligeable, gravitent dans un volume de rayon de l'ordre de grandeur d'un Angström (10^{-10} m).
- Le noyau est constitué de nucléons :
 - les protons chargés positivement ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ 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 $+Ze$. 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 environ 130 éléments chimiques dont environ 90 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

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

- La masse molaire atomique moyenne d'un élément s'obtient en faisant la moyenne des masses atomiques des différents isotopes, affectée de leur abondance isotopique.

Exemple

Dans la nature, le chlore 35 est présent à 75 % et le chlore de 37 à 25 %, la masse molaire moyenne du chlore est $0,75 \times 35 + 0,25 \times 37 = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 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.

[ATTENTION]

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.

- Les ions monoatomiques sont formés à partir de l'atome par perte ou gain d'un ou plusieurs électrons.

Exemple

L'atome de chlore contient 17 protons, il est neutre et contient donc 17 électrons.

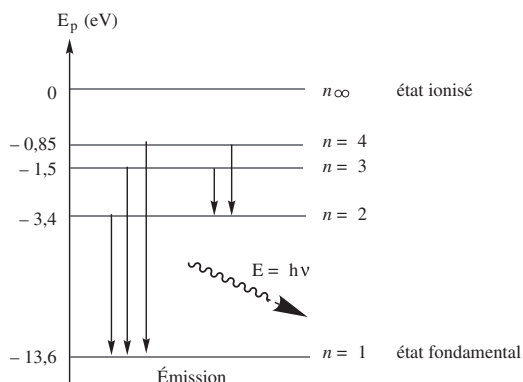
L'ion chlorure Cl^- est obtenu à partir de l'atome de chlore par gain d'un électron. Il possède 18 électrons alors que son noyau contient toujours 17 protons, il porte une charge négative.

- 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. Modèle de Bohr de l'atome

- La description de l'atome ne relève pas de la mécanique classique mais de la mécanique quantique, théorie mise en place à partir du début du XX^e siècle afin d'expliquer certaines expériences et en particulier les spectres d'absorption et d'émission des atomes.
- On constate en particulier que le spectre d'émission d'un atome est un spectre ne présentant que quelques raies, les atomes ne sont donc susceptibles d'émettre que certaines radiations de longueur d'onde particulière. Il en résulte que l'énergie de l'atome ne peut pas prendre n'importe quelle valeur : l'énergie est quantifiée.
- Dans le modèle de Bohr, l'électron décrit une orbite circulaire centrée sur le noyau immobile. Ces orbites possèdent des niveaux d'énergie discrets. Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie de ces orbites est donnée par la relation : $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$ eV où n est un entier strictement positif.

- Ce modèle permet d'expliquer le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.



- Dans une lampe à décharge, les atomes sont excités, c'est-à-dire que l'électron occupe une orbite d'énergie élevée. L'électron peut passer spontanément à une orbite d'énergie inférieure, l'atome émet alors une radiation dont l'énergie est exactement égale à la différence d'énergie entre les deux orbites. On voit sur le schéma que seules quelques transitions sont possibles, ce qui explique que le spectre d'émission ne comporte que quelques raies.
- Pour calculer les longueurs d'onde émises on utilise la relation $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ où ΔE est la différence d'énergie entre les deux orbites, généralement exprimées en eV avec $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ est la constante de Plank, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde de la radiation.

Exemples

Lorsque l'électron passe du niveau $n = 4$ au niveau $n = 1$, on a $\Delta E = 10,2 \text{ eV} = 1,63 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Or $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ soit $\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 1,63 \cdot 10^{-18} = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

Lorsque l'électron passe du niveau $n = 3$ au niveau $n = 2$, on a $\Delta E = 1,9 \text{ eV} = 3,04 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Or $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ soit $\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 3,04 \cdot 10^{-19} = 6,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

1. Notion d'orbitale atomique

- Le nombre n définit une couche électronique mais ne suffit pas à lui seul à définir l'état quantique d'un électron dans un atome. Il faut pour cela 4 paramètres appelés 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 $-l$ et $+l$.
 - m_s est le nombre de spin. Il vaut $1/2$ ou $-1/2$.
- 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.) définies par le triplet (n, l, m_l) .

On considère en fait que les électrons occupent préférentiellement certaines régions de l'espace autour du noyau. Une orbitale est un volume de l'espace où la probabilité de trouver un électron est de 95 %.
- Le nombre l définit la forme de l'orbitale, à chaque valeur de l , correspond un type d'orbitale (s, p, d, f, \dots).
- Le nombre de valeurs possibles pour m_l donne le nombre d'orbitales de chaque type.

Exemples

Pour $n = 1$:

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

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

Pour $n = 2$:

$l = 0$, $m_l = 0$, une orbitale s noté $2s$.

$l = 1$ ce qui correspond à une orbitale de type p .

$m_l = -1, 0, 1$. Il y a 3 valeurs pour m_l , donc 3 orbitales p , notés $2p$ ($2p_x, 2p_y, 2p_z$).

Pour $n = 3$:

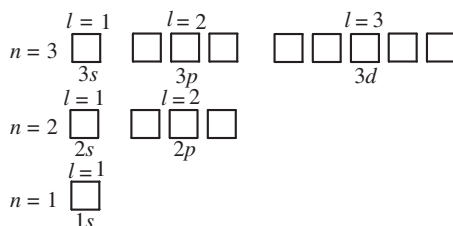
$l = 0, m_l = 0$, une orbitale s noté $3s$.

$l = 1, m_l = -1, 0, 1$. 3 orbitales p , notés $3p$ ($3p_x, 3p_y, 3p_z$).

$l = 2$, ce qui correspond à une orbitale de type d .

$m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. 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.



[IMPORTANT]

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

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 :

a. 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 ($1/2$ et $-1/2$), il y a au maximum deux électrons par orbitale.

b. 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 $(n + l)$ et par valeur croissante de n pour deux valeurs identiques de $(n + l)$.

$n \backslash l$ ($n+l$)	0	1	2	3	4
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	⑨ 5g
6	⑥ 6s				

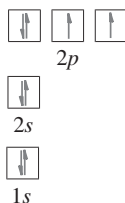
Par énergie croissante, on a donc : 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 5s 4d 5p...

c. 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.

Exemples

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 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$.

- Un ion monoatomique s'obtient à partir de l'atome par gain ou perte d'électron.
- 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 .

Exemples

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 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

Classification périodique des éléments chimiques

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 :

- 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.
- Les éléments des colonnes 3 à 12 sont les métaux de transition.
- 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.
- 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, les gaz nobles de grand numéro atomique peuvent se combiner avec des éléments électro-négatifs (XeF_4).

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 $M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$ 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.

[IMPORTANT]

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

Structure des molécules

1. Formule de Lewis

- La formule de Lewis est une représentation de la structure électronique externe d'une molécule. 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 (doublet libre ou non liant) ou entre deux atomes (doublet liant).
- 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.
 - Prévion de la valence de chaque atome. On appelle valence le nombre de liaisons covalentes engagées par un atome. Pour de nombreux atomes, elle est déterminée en faisant la différence entre 8 et le nombre d'électrons périphériques (2 et le nombre d'électrons périphériques pour l'hydrogène) ; mais cette méthode est loin d'être infaillible. En particulier, si les atomes des deux premières lignes ne peuvent jamais engager plus de quatre liaisons, ce n'est pas le cas des atomes des lignes suivantes, ce phénomène s'appelle hypervalence.

Exemples

Pour l'hydrogène $Z = 1$, la structure électronique est $1s^1$, il y a 1 électron périphérique, la 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 liants). Mais le soufre peut également engager 6 liaisons covalentes.

[ATTENTION]

On détermine le nombre total d'électrons périphériques dans l'espèce en faisant la somme de ceux apportés par chaque atome. Attention à ne pas oublier les charges pour les ions (on enlève un électron par charge +, on ajoute un électron par charge -). En divisant ce nombre par 2, on obtient le nombre de doublets qui doivent figurer sur la représentation.

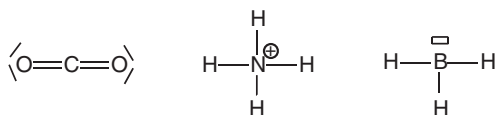
- Lorsque, dans la formule de Lewis, un atome est entouré d'un nombre d'électrons différent du nombre d'électrons externes qu'il possède, il porte une charge formelle que l'on fait figurer à côté du symbole de l'atome.

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 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, soit 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.



[IMPORTANT]

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 de Gillespie ou modèle VSEPR (*Valence Shell Electronic Pairs Repulsion*, ce qui signifie en français : Répulsion des Paires Électroniques de la Couche de Valence).
- Cette théorie permet en effet d'expliquer la géométrie des molécules en visant à minimiser les interactions entre les doublets liants et non liants.

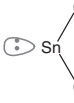


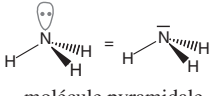

Les électrons composant ces doublets exercent les uns sur les autres des forces électriques répulsives. Les doublets sont disposés autour de chaque atome de façon à minimiser les valeurs de ces forces. Ils s'organisent donc de manière à s'éloigner le plus possible les uns des autres.

- Dans la méthode AXE, on représente la molécule sous la forme $AX_{\alpha}E_{\beta}$ où A représente l'atome central, X les atomes liés à l'atome central (α le nombre d'atomes liés à l'atome central) et E les doublets non liants (β le nombre de doublets non liants).

[IMPORTANT]

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

- La géométrie adoptée par les doublets autour de l'atome central dépend de la valeur $\alpha + \beta$, la forme 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 :

$\alpha + \beta$ \ α	2	3	4
2 géométrie linéaire	$\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ molécule linéaire		
3 géométrie plane trigonale	 molécule coudée	 molécule plane trigonale	
4 géométrie tétraédrique	 molécule coudée	 molécule pyramidale à base triangulaire	 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 liants. 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_3 107° et l'angle entre les liaisons C-H dans CH_4 109° .

Énoncés

- Quel élément a le plus d'électrons non appariés ?
 a. O ($Z = 8$). b. F ($Z = 9$).
 c. Cr^{3+} ($Z = 24$). d. Br^- ($Z = 35$).
- Quels éléments possèdent une orbitale f partiellement remplie ?
 a. Rh ($Z = 45$). b. Os ($Z = 76$) c. Yb^{2+} ($Z = 70$).
 d. Nd^{3+} ($Z = 60$) e. Gd^{3+} ($Z = 64$).
- Choisir les molécules dont l'atome central obéit à la règle de l'octet.
 a. H_2O . b. BH_3 . c. NH_4^+ .
 d. SOCl_2 . e. PCl_5 . f. AlCl_3 .
- D'après le modèle VSEPR, l'ion ammonium a le même type de géométrie que :
 a. HCHO . b. H_3O^+ . c. HCN .
 d. NH_3 . e. CH_4 . f. PCl_3 .

Corrigés

- Bonne réponse : **c**.
 Pour O : 2 ; pour F : 1 ; pour Cr^{3+} : 3 ; pour Br^- : 0.
- Bonnes réponses : **d** et **e**.
 Les seuls éléments susceptibles d'avoir une couche f partiellement remplie sont les lanthanides ($Z = 57$ à 70) et les actinides (89 à 102). Yb^{2+} a la configuration $6s^0 4f^{14}$, sa couche f est complète.
- Bonnes réponses : **a**, **c** et **d**.
 BH_3 et AlCl_3 possèdent une lacune électronique, dans PCl_5 , P est hypervalent.
- Bonne réponse : **e**. NH_4^+ est AX_4E_0 .

Le premier principe de la thermodynamique

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 la variation d'énergie interne ΔU lors d'une transformation.
- Le premier principe de la thermodynamique traduit la conservation de l'énergie :

[Premier principe]

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.

[IMPORTANT]

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 $H = U + PV$. Elle s'exprime en J.

[IMPORTANT]

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 parfaits, 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.

Application du premier principe aux réactions chimiques

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



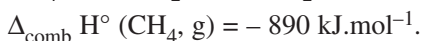
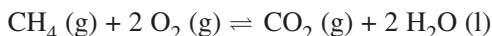
Cela signifie que, lors de la réaction entre deux moles de H_2 et une mole de O_2 , pour former deux moles de H_2O , l'enthalpie du système diminue de 572 kJ. Si la réaction se fait à pression constante, c'est la chaleur qui est dégagée dans le milieu extérieur.

- 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 à 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.

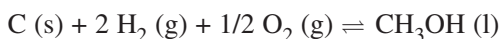
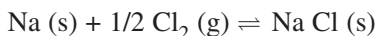
Pour le méthane :



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

Exemple



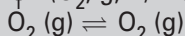
[IMPORTANT]

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.

[IMPORTANT]

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur dans son état standard est nulle : $\Delta_f H^\circ (\text{O}_2, \text{g}, T) = 0$



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 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 v_i ($v_i > 0$ pour les produits, $v_i < 0$ pour les réactifs).

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

Exemple

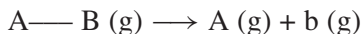
Pour la réaction de combustion du méthane :

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

Remarque : $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) = 0$

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 $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{A–B}, g)$ 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 $D_{\text{A–B}} > 0$.

Cycles de Born-Haber

Il s'agit de déterminer une enthalpie de réaction à partir des enthalpies de dissociation des liaisons.

Énoncé

Exprimer l'enthalpie standard de formation de l'éthanol à partir des données suivantes : $D_{\text{H-H}}$, $D_{\text{O=O}}$, $D_{\text{C-H}}$, $D_{\text{C-C}}$, $D_{\text{C-O}}$, $D_{\text{O-H}}$, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l$) et $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ (C, s).

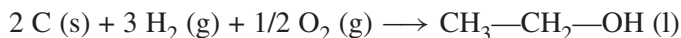
Corrigé

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.

[ATTENTION]

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 :



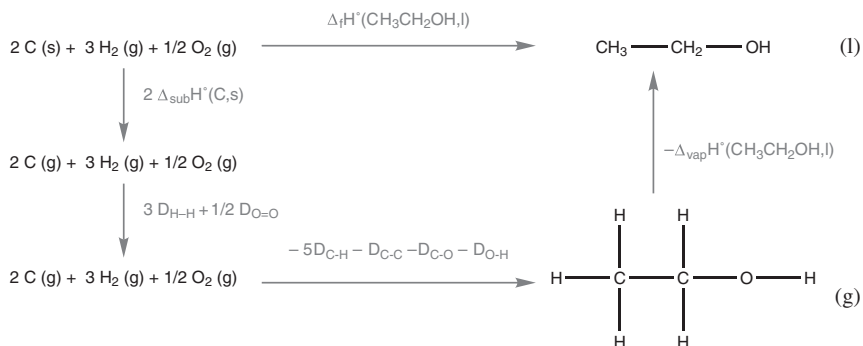
Pour passer tous les produits à l'état atomique gazeux, il faut sublimer de 2 mol de carbone, dissocier 3 mol de H_2 et 1/2 mol de O_2 .

Ensuite on repère les liaisons présentes 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 : $\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) = 2 \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{C}, s) + 3 D_{\text{H-H}} + 1/2 D_{\text{O=O}} - 5 D_{\text{C-H}} - D_{\text{C-C}} - D_{\text{C-O}} - D_{\text{O-H}} - \Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l)$.

Enthalpie libre standard de réaction

- L'enthalpie standard de réaction permet de dire si la réaction libère ou 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 désorganisent, 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 $T = 0 \text{ K}$ 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 :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ$$

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

Exemple

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

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

[ATTENTION]

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

[IMPORTANT]

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.

[IMPORTANT]

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. $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H/T > 0$ si $\Delta H - T \Delta S < 0$.
- On définit la variation d'enthalpie libre ΔG , telle que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. 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 ender ou exergonique 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.
- Les cas de figure que l'on peut rencontrer sont les suivants :
 - Si $\Delta_r H^\circ < 0$ et $\Delta_r S^\circ > 0$, quelle que soit la température $\Delta_r G^\circ$ est négatif et la réaction est spontanée.
 - Si $\Delta_r H^\circ > 0$ et $\Delta_r S^\circ < 0$, quelle que soit la température $\Delta_r G^\circ$ est positif et la réaction est non spontanée.
 - Si $\Delta_r H^\circ < 0$ et $\Delta_r S^\circ < 0$, $\Delta_r G^\circ$ est négatif et la réaction spontanée, si $T < |\Delta_r H^\circ|/|\Delta_r S^\circ|$.
 - Si $\Delta_r H^\circ > 0$ et $\Delta_r S^\circ > 0$, $\Delta_r G^\circ$ est négatif et la réaction spontanée, si $T > |\Delta_r H^\circ|/|\Delta_r S^\circ|$.

Les équilibres chimiques

1. Les réactions à l'équilibre

- 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 . On peut montrer que $G_{mi} = G_{mi}^\circ + RT \ln a_i$, où a_i 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	$G_{mi}^\circ + RT \ln P_i$
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 .	$G_{mi}^\circ + RT \ln c_i$

- Lors de la réaction $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3$, l'enthalpie libre de réaction peut s'écrire :

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

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

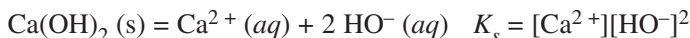
$Q_R = a_3/a_1 a_2$ est le quotient de réaction.

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

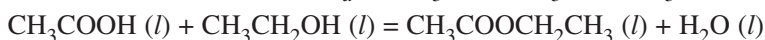
On peut maintenant donner la réaction entre $\Delta_r G^\circ$ et la constante d'équilibre K .

- 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 $v_1 A_1 + v_2 A_2 \rightleftharpoons v_3 A_3$ $K = a_3^{\text{eq}}/a_1^{\text{eq}}a_2^{\text{eq}}$

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.

[IMPORTANT]

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 $\Delta_r S^\circ/R$.

2. Lois de déplacement des équilibres chimiques

- La valeur de $\Delta_r G^\circ$ permet de prévoir si une réaction est spontanée, 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.

[IMPORTANT]

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.

a. 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 $T' > T$, $\ln K(T') > \ln K(T)$, 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 $T' > T$, $\ln K(T') < \ln K(T)$, une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de formation des réactifs, puisque K diminue.

[IMPORTANT]

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, $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{NO}(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$, $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -107 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

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