

6. NOMENCLATURE DES CORPS CHIMIQUES

6.1. INTRODUCTION

Certains composés chimiques sont désignés par des noms triviaux consacrés par l'usage, et qui ne donnent aucune indication sur la composition chimique des corps en question. C'est le cas de : l'eau (H_2O), l'ammoniac (NH_3), le borax ($Na_2B_4O_7$), la soude caustique ($NaOH$), la chaux vive (CaO), la chaux éteinte $\{Ca(OH)_2\}$, etc.

Étant donné le grand nombre de composés chimiques, l'utilisation des seuls noms triviaux exigerait pour les connaître, un travail de mémorisation considérable. C'est la raison pour laquelle une *nomenclature systématique* a été mise au point. Le but de celle-ci, est d'attribuer aux divers corps, des noms qui fournissent des indications sur la composition chimique et, éventuellement, sur les propriétés chimiques.

Lorsque la nomenclature systématique est basée sur la composition chimique, elle est dite "*nomenclature stœchiométrique*". Lorsque elle a pour critère les propriétés chimiques, on parle de *nomenclature fonctionnelle*. Une fonction désigne un ensemble de propriétés caractéristiques appartenant à un groupe des corps. Ces propriétés peuvent trouver leur origine dans la présence dans cette série des corps, soit d'un même atome, soit d'un enchaînement identique ou comparable d'atomes. Ces atomes ou ces enchaînements d'atomes, sont appelés "*groupements fonctionnels*". En chimie minérale, les fonctions les plus importantes sont : *acide, base, sel, oxyde acide ou anhydride, oxyde basique, amphotère, etc.*

6.2. NOMENCLATURE DES IONS MONOATOMIQUES

Les noms des anions sont obtenus à partir des noms des éléments, en remplaçant la dernière (ou les deux dernières) syllabe(s) par le suffixe "*ure*".

<u>Exemples</u> :	Cl^-	: ion chlorure
	I^-	: ion iodure
	S^{2-}	: ion sulfure (le nom anglais de l'élément est "sulfur")

L'ion O^{2-} fait exception à cette règle, on l'appelle oxyde. Il faut noter également qu'en anglais, le suffixe "*ure*" correspond à "*ide*". Aussi, les ions Cl^- , Br^- , S^{2-} , et I^- , s'appellent respectivement en anglais, chloride, bromide, sulfide et iodide.

Les cations métalliques sont nommés par les noms des éléments.

<u>Exemples</u> :	Na^+	: cation sodium
	Mg^{++}	: cation magnésium.

Lorsque l'atome d'un élément métallique peut donner lieu à deux cations différents, la convention internationale la plus récente, recommande de mentionner le nombre d'oxydation (en chiffre romain) entre parenthèses, après le nom du métal.

<u>Exemples</u> :	Cu^+	: cation cuivre (I)
	Cu^{++}	: cation cuivre (II).

Dans l'usage courant, on a encore conservé l'ancienne habitude de différencier les deux états

d'oxydation, par l'utilisation du suffixe "eux" pour l'étage d'oxydation inférieur, et du suffixe "ique" pour l'étage d'oxydation supérieur.

<u>Exemples</u> :	Cu^+	: cation cuivreux
	Cu^{++}	: cation cuivrique.

Les cations monoatomiques non-métalliques sont nommés à partir des noms des éléments, en remplaçant la dernière (ou les deux dernières) syllabe(s), par le suffixe "onium".

<u>Exemples</u> :	Cl^+	: chloronium
	Br^+	: bromonium.

6.3. NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES

Un corps simple polyatomique est nommé en faisant précéder le nom de l'élément, du préfixe numérique correspondant au nombre d'atomes dans la formule moléculaire. Mais dans le langage courant, les corps simples sont nommés comme les éléments.

<u>Exemples</u> :	H_2	: dihydrogène
	O_2	: dioxygène
	N_2	: diazote
	Cl_2	: dichlore.

6.4. NOMENCLATURE DES COMPOSES BINAIRES

Les composés binaires renferment des atomes de deux éléments différents en proportion bien définie. On peut les classer en deux groupes : d'une part les composés ioniques ou à caractère ionique élevé, renfermant un métal lié à un non-métal, et d'autre part les corps covalents, constitués de deux non-métaux.

6.4.1. Nomenclature stœchiométrique

En règle générale, on désigne un composé binaire par la racine du nom de l'élément le plus électronégatif, affecté de la terminaison "ure". Le nom de l'élément le moins électronégatif suit comme complément déterminatif. C'est une nomenclature stœchiométrique. Cela revient à désigner le composé binaire par le nom de l'anion de l'élément le plus électronégatif, suivi du nom de l'élément le moins électronégatif comme complément déterminatif.

<u>Exemples</u> :	Mg_3N_2	nitruure de magnésium
	CaCl_2	chlorure de calcium
	ZnS	sulfure de zinc
	LiH	hydrure de lithium
	Ag_3P	phosphure d'argent
	Na_2O	oxyde de sodium
	HF	fluorure d'hydrogène

Lorsque deux éléments différents peuvent se combiner pour donner lieu à deux (ou plus) composés binaires différents, la règle générale devient ambiguë. Cela implique que les éléments en question, utilisent un nombre d'oxydation variable. Pour nommer de tels composés, la Commission Internationale de Réforme de la Nomenclature, propose d'indiquer le nombre d'oxydation, par un chiffre romain, placé entre parenthèses après le nom de l'élément qui utilise un nombre d'oxydation variable.

Généralement, il s'agit de l'élément le moins électronégatif, et plus particulièrement de l'élément métallique.

Une manière plus ancienne de désigner ces corps, et qui est encore d'usage à ce jour, consiste à faire figurer, dans le nom du composé, le nom de l'élément le moins électronégatif sous forme adjectivale : l'adjectif est formé de la racine du nom de l'élément en question, affectée de la terminaison "eux", pour désigner le composé où l'élément utilise le nombre d'oxydation le plus bas, et la terminaison "ique" lorsque le nombre d'oxydation est plus élevé.

Les principaux métaux à nombre d'oxydation variable, se trouvent parmi les métaux de transition, dont certains présentent jusqu'à cinq nombres d'oxydation. On en trouve aussi dans les familles principales des éléments : thallium (+1 et +3), plomb et étain (+2 et +4), bismuth (+3 et +5).

<u>Exemples</u> :	FeCl_2	chlorure de fer (II), chlorure ferreux.
	FeCl_3	chlorure de fer (III), chlorure ferrique.
	SnO	oxyde d'étain (II), oxyde stanneux.
	SnO_2	oxyde d'étain (IV), oxyde stannique.
	MnCl_2	chlorure de manganèse (II).
	MnCl_3	chlorure de manganèse (III)
	MnCl_4	chlorure de manganèse (IV).

Il faut noter les métaux de transition qui ne présentent certains nombres d'oxydation élevés que dans des combinaisons avec l'oxygène. Dans le cas du chrome par exemple, on connaît les dérivés chlorés et oxygénés suivants :

CrCl_2	chlorure de chrome (II), chlorure chromeux,
CrCl_3	chlorure de chrome (III), chlorure chromique,
CrO	oxyde de chrome (II),
Cr_2O_3	oxyde de chrome (III),
CrO_3	oxyde de chrome (VI).

Lorsque deux éléments A et B peuvent se combiner pour donner lieu à deux ou (plus) composés différents (A_xB_y), on peut utiliser outre les nombres d'oxydation, les préfixes numériques, afin de différencier leur nomenclature. Les noms établis de la sorte, donnent directement des indications sur les proportions relatives de ces deux éléments dans les composés.

x	y	<u>préfixe</u>
2	1	hémi
1	1	(mono)
2	3	sesqui-
1	2	di-
2	5	hémipenta-
2	7	hémihepta-
1	3	tri-
1	4	tétra-
1	5	penta-

<u>Exemples</u> :	CrO	monoxyde de chrome
	Cr_2O_3	sesquioxyde de chrome
	CrO_3	trioxyde de chrome
	MnO_2	dioxyde de manganèse
	Mn_2O_3	sesquioxyde de manganèse
	MnCl_3	trichlorure de manganèse
	P_2O_3	sesquioxyde de phosphore
	P_2O_5	hémipentaoxyde de phosphore
	Cl_2O	hémioxyde de chlore
	ClO_2	dioxyde de chlore
	ClO_3	trioxyde de chlore

Cl_2O_7	hémiheptoxyde de chlore
NO	monoxyde d'azote
NO_2	dioxyde d'azote
N_2O_3	sesquioxyde d'azote
N_2O_5	hémipentoxyde d'azote
ICl	(mono)chlorure d'iode
ICl_3	trichlorure d'iode.

On note enfin que l'oxygène peut donner lieu à deux types d'oxydes. Dans les oxydes les plus fréquents, le nombre d'oxydation de l'oxygène est -2 , alors que dans les peroxydes, il est -1 . Le préfixe "per" devant le mot oxyde, indique qu'un des atomes a un nombre d'oxydation plus élevé dans cette molécule que dans l'oxyde.

<u>Exemples</u> :	Na_2O (Na—O—Na)	oxyde de sodium
	Na_2O_2 (Na—O—O—Na)	peroxyde de sodium

6.4.2. Nomenclature fonctionnelle

Les fonctions les plus fréquentes au sein des composés binaires sont : fonction acide, fonction oxyde acide ou anhydride, fonction oxyde basique et fonction sel. La fonction acide se manifeste au sein de nombreux composés binaires hydrogénés dans lesquels l'hydrogène est lié à un élément électronégatif, alors que la fonction oxyde acide est caractéristique de certains composés oxygénés des non-métaux. A l'inverse, la fonction oxyde basique est caractéristique de certains composés oxygénés des métaux. La nomenclature fonctionnelle ne concerne que les dérivés hydrogénés et oxygénés acides.

On désigne les dérivés hydrogénés acides par le terme générique "acide" auquel on ajoute un qualificatif caractéristique de la nature du non-métal, avec la terminaison "*hydrique*". Ce sont des *hydracides*.

<u>Exemples</u> :	HF	acide fluorhydrique
	HCl	acide chlorhydrique
	HBr	acide bromhydrique
	HI	acide iodhydrique
	H_2Se	acide sélénhydrique
	H_2S	acide sulfhydrique.

Les autres composés hydrogénés pour lesquels ni la nomenclature stœchiométrique, ni la nomenclature fonctionnelle ne peuvent être utilisées, sont désignés généralement par des noms triviaux consacrés par l'usage courant.

<u>Exemples</u> :	H_2O	eau
	H_2O_2	eau oxygénée
	NH_3	ammoniac
	H_2NNH_2	hydrazine
	PH_3	phosphine
	AsH_3	arsine
	SbH_3	stibine
	CH_4	méthane
	SiH_4	silane
	PH_5	phosphorane
	AsH_5	arsorane
	SbH_5	stiborane.

Les dérivés hydrogénés du carbone et du silicium sont des composés organiques. Leur nomenclature fait l'objet d'une étude séparée.

La nomenclature fonctionnelle utilise le terme "*anhydride*" pour désigner celles des combinaisons oxygénées, qui en réagissant avec l'eau, fournissent un acide. Le terme "anhydride" est suivi d'un qualificatif formé de la racine du nom du non-métal, affecté de la terminaison "*ique*". Lorsqu'il existe deux anhydrides d'un même élément, la terminaison est "*eux*" ou "*ique*" suivant que le nombre d'oxydation est le plus faible ou le plus élevé.

<u>Exemples</u> :	CO ₂	anhydride carbonique
	P ₂ O ₃	anhydride phosphoreux
	P ₂ O ₅	anhydride phosphorique
	SO ₂	anhydride sulfureux
	N ₂ O ₃	anhydride nitreux
	N ₂ O ₅	anhydride nitrique.

Lorsqu'en présence d'eau, un anhydride fournit deux acides, dont l'un comporte le non-métal à un étage d'oxydation plus faible, et l'autre acide comporte le même non-métal à un étage d'oxydation plus élevé, l'anhydride est qualifié d'*anhydride mixte*. On le désigne par le nom stœchiométrique.

<u>Exemples</u> :	ClO ₂	dioxyde de chlore
	ClO ₃	trioxyde de chlore
	NO ₂	dioxyde d'azote.

Lorsqu'il existe plus de deux anhydrides pour un même élément, on utilise en plus des suffixes "*eux*" et "*ique*", le préfixe "*hypo*" avec le suffixe "*eux*", pour désigner l'anhydride où l'élément se trouve au degré d'oxydation le plus faible ; et le préfixe "*per*" avec le suffixe "*ique*", pour désigner l'anhydride où l'élément se trouve à l'étage d'oxydation le plus élevé.

<u>Exemples</u> :	Cl ₂ O	anhydride hypochloreux
	ClO ₂	anhydride mixte
	ClO ₃	anhydride mixte
	Cl ₂ O ₇	anhydride perchlorique.

Les anhydrides mixtes n'ont pas de nomenclature fonctionnelle particulière et gardent les noms stœchiométriques ou les noms triviaux..

Il faut noter qu'il y a des acides auxquels ne correspondent d'anhydride que théoriquement (Cl₂O₃, Cl₂O₅).

6.5. NOMENCLATURE DES COMPOSES TERNAIRES

Les composés chimiques ternaires sont généralement constitués d'une des manières suivantes: un métal (M), l'oxygène, et l'hydrogène (M_xO_yH_z) ; un non-métal (m), l'oxygène, et l'hydrogène (m_xO_yH_z) ; un métal, un non-métal, et l'oxygène (M_xm_yO_z) ; deux métaux différents avec l'oxygène ; deux non-métaux différents avec l'oxygène. Dans beaucoup d'autres composés, l'oxygène est substitué par le soufre.

6.5.1. Composés du type M_xO_yH_z

Une première catégorie de composés formés d'hydrogène, d'oxygène et d'un métal se caractérise par un nombre égal d'atomes d'hydrogène et d'oxygène (y = z). On les nomme "*hydroxydes*". Le métal est lié à l'oxygène, ce dernier étant à son tour lié à l'hydrogène. L'ion HO⁻ s'appelle "*ion hydroxyle*" et constitue la fonction du même nom.

La principale caractéristique des hydroxydes est de se dissocier en solution dans l'eau (= solution aqueuse), en ion métallique et ion hydroxyle. Ce sont des bases.

<u>Exemples</u> :	NaOH	hydroxyde de sodium
	Ca(OH) ₂	hydroxyde de calcium
	Al(OH) ₃	hydroxyde d'aluminium.

Lorsque le métal possède plus d'un nombre d'oxydation conduisant ainsi à des hydroxydes différents, il convient d'utiliser la nomenclature qui fait appel aux chiffres romains entre parenthèses, indiquant le nombre d'oxydation du métal. Lorsque le métal ne présente pas plus de deux degrés d'oxydation, ce qui est pratiquement général, on peut utiliser aussi les suffixes "eux" et "ique".

Exemples :

Fe(OH)_2	hydroxyde de fer (II) ou hydroxyde ferreux
Fe(OH)_3	hydroxyde de fer (III) ou hydroxyde ferrique.

Une deuxième catégorie de composés ternaires formés d'hydrogène, d'oxygène et d'un métal, se caractérisent par un nombre différent d'atomes d'hydrogène et d'oxygène. Le nombre d'atomes d'oxygène est généralement supérieur à celui d'atomes d'hydrogène. Il y a autant des fonctions hydroxydes qu'il y a d'hydrogènes ; les atomes d'oxygènes non liés à l'hydrogène se trouvent liés au métal, soit par une double liaison covalente, soit par une liaison de coordinence. Cette situation survient lorsqu'il s'agit d'une manière générale de certains métaux de transition qui ne forment un hydroxyde que dans des états d'oxydation les plus bas. Aux niveaux d'oxydation les plus élevés, ces métaux forment donc des combinaisons avec l'oxygène et l'hydrogène dans lesquelles ces atomes ne se trouvent pas en nombre égal, et qui possèdent des propriétés totalement différentes de celles des hydroxydes, ce sont des acides.

<u>Exemples</u> :	<u>N.O</u>	<u>Hydroxyde</u>	<u>Acide</u>	<u>Nom</u>
	+2	Mn(OH)_2	-	hydroxyde de manganèse
	+4	-	H_2MnO_3	acide manganoux
	+6	-	H_2MnO_4	acide manganique
	+7	-	HMnO_4	acide permanganique
	+2	Cr(OH)_2	-	hydroxyde de chrome (II)
	+3	Cr(OH)_3	-	hydroxyde de chrome (III)
	+6	-	H_2CrO_4	acide chromique

Lorsque le nombre d'oxydation du métal est élevé, ou lorsque les métaux se situent dans le tableau de classification périodique dans le voisinage des non-métaux, les hydroxydes peuvent présenter selon les conditions, des propriétés basiques ou acides. De tels hydroxydes sont dits "*amphotères*". Les principaux sont : Al(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Cr(OH)_3 , Sn(OH)_2 , Sn(OH)_4 , Pb(OH)_2 , Pb(OH)_4 . En milieu acide, ils se comportent en bases : $\text{Al(OH)}_3 + 3 \text{HCl} \longrightarrow \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$; alors qu'en milieu basique, ils se comportent en acides : $\text{Al(OH)}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{AlO}_2\text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$. La nomenclature ne les discerne pas des autres hydroxydes. Cependant, leurs sels sont nommés comme si ces hydroxydes s'appelaient : acide aluminique, acide zincique, acide stanneux, acide stannique, acide plombeux, acide plombique etc.

Il faut noter que l'hydroxyde de bore B(OH)_3 n'est pas basique, c'est un acide (acide borique).

6.5.2. Composés du type $\text{m}_x\text{O}_y\text{H}_z$

Les composés ternaires formés d'hydrogène, d'oxygène et d'un non-métal ont des propriétés acides. On les nomme "*oxacides*". Lorsque le nombre d'atomes d'oxygène est supérieur à celui d'atomes d'hydrogène, il y a autant de groupes OH qu'il y a d'atomes d'hydrogène ; le reste d'atomes d'oxygène sont liés au non-métal par une liaison covalente double ou dative. Il existe des cas d'exception dans lesquels quelques atomes d'hydrogène sont directement liés au non-métal.

Dans la nomenclature usuelle, les oxacides sont désignés par le terme générique "acide" auquel on ajoute un qualificatif caractéristique de la nature du non-métal et de son degré d'oxydation.

Si le non-métal n'a qu'un degré d'oxydation, on utilise le suffixe "ique".

Exemples :

H_2CO_3	acide carbonique
HCO_2H	acide formique

Si le non-métal utilise deux étages d'oxydation, l'étage supérieur est caractérisé par le suffixe

"ique", et l'étage inférieur par le suffixe "eux".

<u>Exemples :</u>	<u>N.O.</u>	<u>Acide</u>	<u>Nom de l'acide</u>
	+4	H ₂ SO ₃	acide sulfureux
	+6	H ₂ SO ₄	acide sulfurique
	+3	HNO ₂	acide nitreux
	+5	HNO ₃	acide nitrique.

Pour un acide dans lequel l'étage d'oxydation du non-métal est supérieur à celui de l'acide caractérisé par le suffixe "ique", on utilise le préfixe "per" avec le suffixe "ique". De même pour un nombre d'oxydation inférieur à celui de l'acide dont le nom se termine par le suffixe "eux", on utilise le préfixe "hypo" avec le suffixe "eux".

<u>Exemples :</u>	<u>N.O.</u>	<u>Acide</u>	<u>Nom de l'acide</u>
	+1	HClO	acide hypochloreux
	+3	HClO ₂	acide chloreux
	+5	HClO ₃	acide chlorique
	+7	HClO ₄	acide perchlorique
	+1	HIO	acide hypoiodeux
	+3	HIO ₂	acide iodeux
	+5	HIO ₃	acide iodique
	+7	HIO ₄	acide periodique
	+1	H ₃ PO ₂	acide hypophosphoreux
	+3	H ₃ PO ₃	acide phosphoreux
	+5	H ₃ PO ₄	acide phosphorique.

Les ions négatifs dérivés des oxacides sont nommés en substituant le suffixe "ique" ou "eux" du nom de l'acide, respectivement par le suffixe "ate" ou "ite".

<u>Exemples :</u>		
	ClO ⁻	ion hypochlorite
	ClO ₂ ⁻	ion chlorite
	ClO ₃ ⁻	ion chlorate
	ClO ₄ ⁻	ion perchlorate
	IO ⁻	ion hypoiodite
	IO ₂ ⁻	ion iodite
	IO ₃ ⁻	ion iodate
	IO ₄ ⁻	ion periodate
	H ₂ PO ₂ ⁻	ion hypophosphite
	HPO ₃ ²⁻	ion phosphite
	PO ₄ ³⁻	ion phosphate
	SO ₃ ²⁻	ion sulfite

SO_4^{2-}	ion sulfate
NO_2^-	ion nitrite
NO_3^-	ion nitrate
CO_3^{2-}	ion carbonate.

Ceux des ions qui portent encore un hydrogène acide, c'est-à-dire un hydrogène encore lié à l'oxygène, sont nommés de la manière suivante :

- en adjoignant le qualificatif "acide" au nom de l'ion neutre : HSO_4^- = ion sulfate acide;
- à l'aide du préfixe "bi" : HSO_3^- = ion bisulfite ; HCO_3^- = ion bicarbonate ;
- à l'aide des préfixes "hydrogéo-", "dihydrogéo-", etc., qui indiquent le nombre d'atomes d'hydrogène encore présents dans l'ion : H_2PO_4^- = ion dihydrogénophosphate. Cependant, cette façon de désigner les ions porteurs d'hydrogène présente l'inconvénient de ne pas discerner les hydrogènes acides des autres.

Signalons enfin que le préfixe "bi" est également utilisé pour désigner l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, appelé couramment "ion bichromate".

La nomenclature présentée jusqu'ici pour les oxacides cherche à distinguer, à l'aide de préfixes et de suffixes, les acides d'une même série, qui se différencient par le nombre d'oxydation de l'élément non-métallique ou métallique central. Examinons, les cas où un même élément central, peut sans changer de degré d'oxydation, donner lieu à plusieurs acides différents.

<u>Exemples :</u>	HPO_3	acide métaphosphorique
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	acide pyrophosphorique
	H_3PO_4	acide orthophosphorique
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	acide pyrosulfurique
	H_2SO_4	acide orthosulfurique
	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	acide tétraborique
	HBO_2	acide métaborique
	H_3BO_3	acide orthoborique.

Les acides "*méta*" et "*pyro*" sont considérés comme des anhydrides imparfaits, car ils occupent, dans le processus d'hydratation des anhydrides, une position intermédiaire entre l'anhydride de départ et l'acide "*ortho*" qui constitue l'aboutissement de l'hydratation.

<u>Exemples :</u>	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HPO}_3$ (acide méta)
	$2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (acide pyro)
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (acide ortho)
	$2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (acide pyro)
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (acide ortho).

Le préfixe "*peroxo*" (autrefois peroxy) est utilisé dans la nomenclature des molécules qui renferment le lien "-O-O-". On les appelle "*peracides*".

<u>Exemples :</u>	H_2SO_5	acide peroxosulfurique
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	acide peroxodisulfurique
	H_3PO_5	acide peroxophosphorique.

Le préfixe "*thio*" indique qu'un atome de soufre remplace totalement ou en partie un atome

d'oxygène dans une molécule.

<u>Exemples</u> :	$H_2S_2O_3$	acide thiosulfurique
	H_2CS_3	acide trithiocarbonique.

Les acides thioneux et thioniques se caractérisent par la présence de liaisons S-S.

<u>Exemples</u> :	$H_2S_2O_2$	acide dithioneux
	$H_2S_2O_6$	acide dithionique
	$H_2S_4O_6$	acide tétrathionique.

6.5.3. Composés du type $M_xm_yO_z$

Les composés obtenus en remplaçant les atomes d'hydrogène d'un acide par des atomes métalliques sont des *sels*.

On parle de "*sels neutres*" lorsque tous les hydrogènes acides ont été substitués, comme par exemple avec Na_2SO_4 et Na_3PO_4 .

Lorsque le remplacement des atomes d'hydrogène par des atomes métalliques est incomplet, on obtient un *sel acide* (hydrogénosel). C'est le cas par exemple de sels suivants: $NaHSO_4$, $MgHPO_4$.

Si à un des atomes métalliques du sel, se trouve encore attaché un radical hydroxyle, ou un atome d'oxygène, le *sel* est *basique* (hydroxosel). C'est le cas de $Mg(OH)Cl$.

Dans la nomenclature usuelle, le nom d'un sel dérive du nom de l'anion de l'acide (voir 6.5.2.). Le nom du métal est ajouté comme complément déterminatif.

<u>Exemples</u> :	Na_2SO_4	sulfate de sodium
	$NaHSO_4$	bisulfate de sodium (ou sulfate acide de sodium)
	$KClO$	hypochlorite de potassium
	$Na_4P_2O_7$	pyrophosphate de sodium
	$Mg(OH)Cl$	hydroxochlorure de magnésium
	$Ca(NO_3)_2$	nitrate de calcium.

Les sels des acides dont l'atome central est un métal, sont désignés par le nom de l'anion suivi du nom de l'autre métal comme complément déterminatif.

<u>Exemples</u> :	$KMnO_4$	permanganate de potassium (MnO_4^-)
	$Na_2Cr_2O_7$	bichromate de sodium ($Cr_2O_7^{2-}$)
	K_2WO_4	tungstate de potassium (WO_4^{2-})
	$CaMoO_4$	molybdate de calcium (MoO_4^{2-})
	$Ba_3(VO_4)_2$	vanadate de baryum (VO_4^{3-})
	Na_2CrO_4	chromate de sodium (CrO_4^{2-}).

Les sels des hydroxydes ou oxydes amphotères sont désignés comme ci-dessous :

AlO_2^-	ion aluminate [provient de $Al(OH)_3$ amphotère]
AlO_2K	aluminate de sodium
ZnO_2^{2-}	ion zincate [provient de $Zn(OH)_2$]
ZnO_2Na_2	zincate de sodium
SnO_2^{2-}	ion stannite [provient de $Sn(OH)_2$]
SnO_2Ca	stannite de calcium
SnO_3^{2-}	ion stannate [provient de $Sn(OH)_4$]

SnO_3Ba	stannate de baryum
PbO_2^{2-}	ion plombite [provient de $\text{Pb}(\text{OH})_2$]
PbO_2Na_2	plombite de sodium
PbO_3^{2-}	ion plombate [provient de $\text{Pb}(\text{OH})_4$]
PbO_3Mg	plombate de magnésium
CrO_2^-	ion chromite [provient de $\text{Cr}(\text{OH})_3$]
CrO_2K	chromite de potassium
FeO_2^-	ion ferrite [provient de $\text{Fe}(\text{OH})_3$]
FeO_2Na	ferrite de sodium.

6.5.3. Les sels hydratés

Les sels hydratés sont des composés cristallins qui contiennent de l'eau en proportions définies (en masse). Certains sels hydratés portent un nom trivial, mais d'une manière générale, ils sont désignés selon la nomenclature systématique, qui indique le nombre de molécules d'eau contenu dans l'unité de formule.

Exemples :

<u>Formule</u>	<u>Nom commun</u>	<u>Nom systématique</u>
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Vitriol bleu	Pentahydrate sulfate de cuivre (II) ou sulfate de cuivre (II) pentahydraté
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Sel de Glauber	Décahydrate sulfate de sodium ou sulfate de sodium décahydraté
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Alun	Dodécahydrate sulfate de potassium et de sodium
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sels d'Epsom	Héptahydrate sulfate de magnésium ou sulfate de magnésium héptahydraté
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gypse	Dihydrate sulfate de calcium ou sulfate de calcium dihydraté.

6.5.4. Les complexes métalliques et les composés de coordination

Un ion métallique M^{n+} , en solution aqueuse, attire les molécules d'eau, qui sont polaires, et en fixe autour de lui un certain nombre, plus ou moins fortement. C'est le phénomène de solvatation.

Mais certains ions métalliques forment avec l'eau un véritable composé défini, stable, dans lequel l'interaction entre l'ion et chaque molécule d'eau est une véritable liaison chimique. Ainsi, l'ion Cu^{2+} forme dans l'eau un hydrate de formule $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, responsable de la couleur bleue des solutions de sels de cuivre (II). De tels hydrates sont des exemples d'*ions complexes* ou complexes.

D'une manière générale, un ion complexe est le résultat de l'association d'un cation métallique, qui y occupe une position centrale, et d'un certain nombre d'espèces chimiques, moléculaires ou ioniques, liées à lui et appelées *ligands* (ou coordinats).

Beaucoup de métaux, surtout parmi les métaux de transition, peuvent former des complexes.

Les ligands autour d'un ion métallique peuvent ne pas être identiques ; ils peuvent être des

molécules comme H_2O ou NH_3 , ou des anions comme Cl^- , Br^- , CN^- , NO_2^- . Des molécules organiques, parfois très complexes, peuvent jouer le rôle de ligands.

La charge électrique globale d'un ion complexe est égale à la somme algébrique des charges de l'ion métallique central et de celles des ligands, lorsque ceux-ci sont ioniques. Elle est indiquée à l'extérieur des crochets qui encadrent la formule de l'ion complexe. On rappelle généralement, dans cette formule, le nombre d'oxydation de l'ion métallique.

Exemples :

<u>Ion central</u>	<u>Ligand</u>	<u>Complexe</u>
Ag^+	NH_3	$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+$
Hg^{2+}	Cl^-	$[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$
Co^{3+}	NO_2^-	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
Al^{3+}	H_2O ou OH^-	$[\text{Al}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$
Zn^{2+}	CN^-	$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$

L'*indice de coordination* ou *nombre de coordination* est le nombre de liaisons formées par l'ion central avec les ligands. Il dépend entre autres, du rayon de l'ion et de son degré d'oxydation. Les valeurs les plus fréquentes sont : 2, 4 et 6.

Tableau 6.1 : Nombre de coordination de quelques ions métalliques

Cu^+ 2, 4	Ca^{2+} 6	Al^{3+} 4, 6
Ag^+ 2	Fe^{2+} 6	Sc^{3+} 6
Au^+ 2, 4	Co^{2+} 4, 6	Cr^{3+} 6
	Ni^{2+} 4, 6	Fe^{3+} 6
	Cu^{2+} 4, 6	Co^{3+} 6
	Zn^{2+} 4	Au^{3+} 4

Les ions complexes associés à un ion simple de charge opposée (K^+ , Cl^- , ...) constituent des composés ioniques solides cristallisés qu'on appelle "*composés de coordination*".

Exemples: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Lorsque le ligand possède deux ou plusieurs sites donneurs, il peut tenir le rôle de deux ou plusieurs ligands simples. Ce ligand est dit bidenté (deux sites), tridenté (trois sites),... ou polydenté (plusieurs sites). Les complexes formés par des ligands multidentés sont cycliques, on les nomme "*chélates*" (prononcez kélates) ; le processus s'appelle "*chélation*".

Les quelques règles suivantes permettent d'assigner un nom à chaque ion complexe ou composé de coordination :

- l'ion complexe est nommé à partir du (des) nom(s) de ligand(s), suivi du nom de l'atome métallique central;
- le suffixe "o" est utilisé dans les noms des ligands négatifs (chloro, cyano,...);
- une molécule neutre en situation de ligand garde son nom usuel, à l'exception de H_2O et NH_3 qui portent respectivement le nom spécial "aquo" et "ammine";
- les préfixes numériques grecs mono, di, tri, tétra, penta, hexa, placés devant le nom du ligand, indiquent le nombre de fois que celui-ci se retrouve autour d'un atome métallique central; pour

les ligands plus complexes, on utilise les préfixes bis, tris, tétrakis...;

- si plusieurs ligands différents sont présents, ils sont cités dans l'ordre négatif, neutre, quoique les formules soient généralement écrites en commençant avec le ligand neutre : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$;

- si la charge globale du ligand est négative, on attache la terminaison "ate" au nom de l'atome central; dans ce cas parfois, on utilise le nom latin du métal.

<u>Exemples</u> :	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	ion hexacyanoferrate (II)
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	hexacyanoferrate (II) de potassium
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	ion hexammincobalt (III)
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	chlorure d'hexammincobalt (III)
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	ion dichlorotetraammincobalt (III)
	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	ion tétrachlorocuprate (II)
	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	chlorure de chloropentaquochrome (III)
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	ion hexacyanoferrate (III).

6.5.5. Autres composés

Les groupes OH des oxacides peuvent être substitués par des halogènes ou le groupe NH_2 .

Lorsque les groupements OH sont remplacés par des atomes de chlore, on obtient des *chlorures d'acides*. Leur désinence est "yle" comme en chimie organique. Les noms sont formés d'après le radical acide correspondant.

<u>Exemples</u> :	HSO_3Cl	acide chlorosulfonique
	$\text{O}=\text{PCl}_3$	chlorure de phosphoryle (ou oxychlorure de phosphore)
	$\text{O}=\text{SCl}_2$	chlorure de thionyle (=SO : radical thionyle)
	SO_2Cl_2	chlorure de sulfuryle
	O_2NCl	chlorure de nitryle ($-\text{NO}_2$: radical nitryle)
	$\text{O}=\text{NCl}$	chlorure de nitrosyle ($-\text{NO}$: radical nitrosyle).

La substitution du groupe OH d'un oxacide par un groupe NH_2 conduit à un *amide*. La désinence est "amide".

<u>Exemples</u> :	$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$	diamide sulfurique
	$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$	triamide phosphorique
	$\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$	nitramide.

Si tous les groupes OH de l'oxacide sont remplacés par des groupes NH_2 , on utilise la nomenclature en acide...amidique. Les noms abrégés comme sulfamide, acide sulfamique, nitramide, carbamide, acide carbamique, phosphamide..., sont tolérés.

<u>Exemples</u> :	$\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$	acide sulfamidique ou amidosulfurique, acide sulfamique
	$\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$	acide carbamidique ou acide carbamique
	$\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$	nitramide
	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$	carbamide ou urée.

Enfin, il existe des acides composés d'un métal, d'hydrogène, et d'un halogène. Dans certains cas, l'halogène peut être remplacé par l'ion CN^- (cyanure).

<u>Exemples</u> :	H_2PtCl_6	acide chloroplatinique
	PtCl_6^{2-}	ion chloroplatinate
	H_2SnCl_6	acide chlorostannique
	SnCl_6^{2-}	ion chlorostannate
	H_2SiF_6	acide fluorosilicique
	SiF_6^{2-}	ion fluorosilicate
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	ion ferricyanure
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	ion ferrocyanure

6.6. FORMULES DEVELOPPEES DES CORPS COMPOSES

La connaissance des éléments suivants est indispensable dans l'élaboration d'une formule développée (formule de structure) d'un composé chimique : la configuration électronique de la couche externe des atomes constitutifs (structure de Lewis, nombre d'électrons de valence), les valences, le nombre d'oxydation de chaque atome, ainsi que la formule brute. Comme cela a été souligné précédemment, il peut arriver que plusieurs formules de structure soient possibles pour un composé donné. Le choix de la formule correcte se fait alors sur des bases expérimentales.

6.6.1. Composés binaires

Pour les composés binaires biatomiques, l'élaboration de la formule de structure à partir de la formule moléculaire condensée, ne présente aucune difficulté lorsqu'on connaît la valence ainsi que le nombre d'oxydation des deux éléments liés.

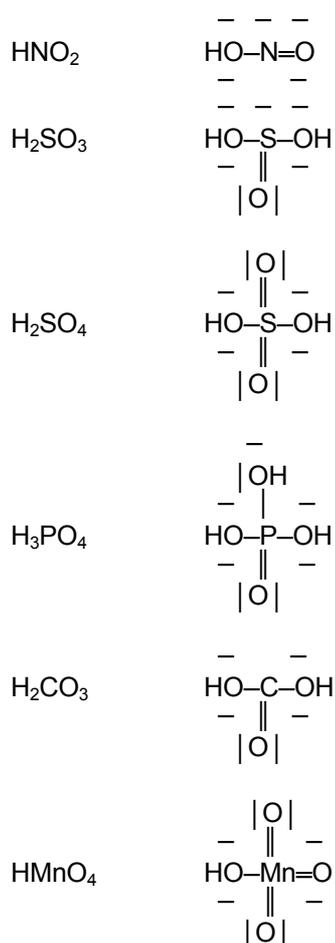
<u>Exemples</u> :	<u>Formule condensée</u>	<u>Formule développée</u>
	HCl	H—Cl
	H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{H}—\text{O}—\text{H} \\ \\ - \end{array}$
	Al ₂ O ₃	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{Al}—\text{O}—\text{Al}=\text{O} \\ \quad \quad \\ - \quad - \quad - \end{array}$
	SO ₃	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ - \end{array}$
	N ₂ O ₃	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{N}—\text{O}—\text{N}=\text{O} \\ \quad \\ - \quad - \end{array}$
	N ₂ O ₅	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{N}—\text{O}—\text{N}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ - \quad - \end{array}$
	P ₂ O ₅	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{P}—\text{O}—\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ - \quad - \end{array}$

Comme on peut l'observer dans la formule de structure de l'anhydride nitrique, deux liaisons doubles autour d'un atome d'azote ne sauraient être envisagées, car cet atome ne peut pas recevoir plus de huit électrons dans sa couche externe. Par conséquent, une liaison sera de nature covalente Π , et l'autre sera une coordinence. Par contre, dans la formule de l'anhydride phosphorique, deux liaisons doubles autour d'un atome de phosphore sont possibles, puisque cet atome a de la place pour recevoir jusqu'à dix huit électrons dans sa couche externe.

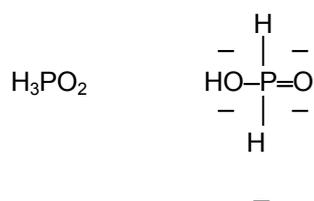
6.6.2. Les oxacides et leurs sels

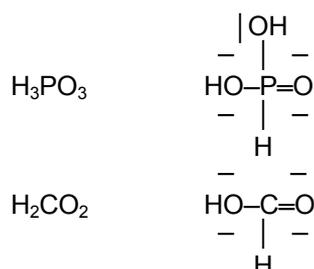
Dans les oxacides, chaque atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène, qui à son tour, est lié à l'élément central par une liaison covalente simple. Les autres atomes d'oxygène sont liés à l'élément central par une double liaison covalente si possible (sinon par coordinence).

Exemples :

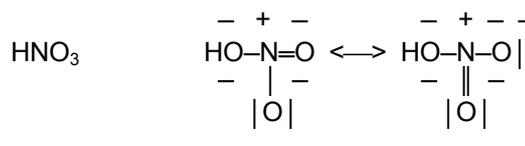


Cependant, lorsque le nombre d'hydrogènes est supérieur à celui d'oxygènes, les hydrogènes excédentaires sont directement liés à l'atome central. De même, si le nombre d'atomes d'hydrogènes est égal à celui des atomes d'oxygènes, un hydrogène est nécessairement lié directement à l'atome central. C'est le cas des oxacides suivants : acide hypophosphoreux, acide phosphoreux et acide formique.





Dans la molécule d'acide nitrique, un des atomes d'oxygène, est lié à l'atome d'azote par coordinence (liaison dative). Deux liaisons doubles sont à exclure, car l'atome d'azote ne peut recevoir plus de huit électrons dans sa couche externe :

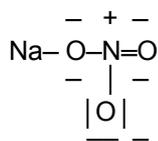


Comme on peut le constater, la véritable structure de la molécule d'acide nitrique est un hybride de résonance entre les deux structures limites ci-dessus représentées. Expérimentalement, on observe que les deux liaisons $\text{N}=\text{O}$ et N^+-O^- sont identiques. Les électrons du doublet π sont délocalisés sur les deux oxygènes et l'azote.

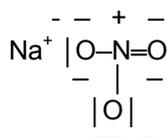
Les formules de structure d'un sel dérive de la formule de l'oxacide d'origine. Il suffit de remplacer la liaison $\text{H}-\text{O}$ par une liaison $\text{M}-\text{O}$.

Exemples : NaNO_3 dérive de HNO_3 et de la base NaOH .

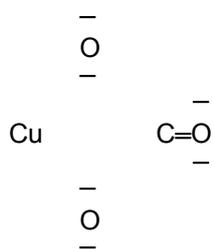
On a :



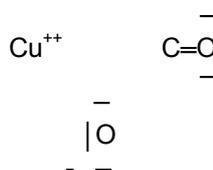
ou



CuCO_3 provient de H_2CO_3 et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, sa formule développée est :



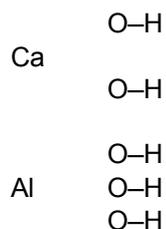
ou



6.6.3. Les hydroxydes et leurs sels

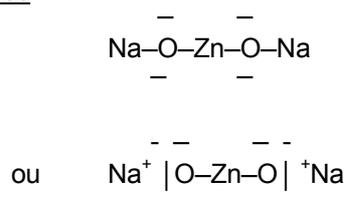
Dans les hydroxydes, amphotères ou pas, les groupes hydroxyles sont liés à l'atome central.

Exemples :

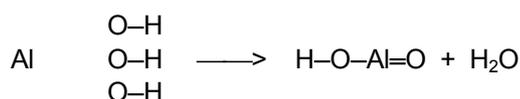


Dans les sels des hydroxydes amphotères, un hydrogène est remplacé par un métal monovalent.

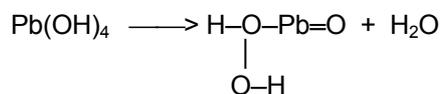
Exemples :



Il faut cependant observer que lorsque l'hydroxyde amphotère comporte plus de deux groupes hydroxyles, il y a déshydratation en milieu basique; l'hydroxyde devient pratiquement un oxyde.

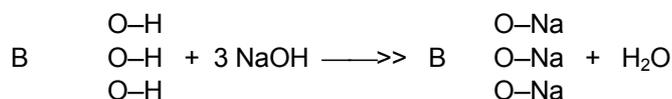


D'où Na-O-Al=O aluminat de sodium (provient de l'acide aluminique !)



D'où $\begin{array}{c} \text{Na-O-Pb=O} \\ | \\ \text{O-Na} \end{array}$ plombate de sodium (provient de l'acide plombique !)

Il y a lieu de remarquer que l'hydroxyde de bore n'est pas amphotère, c'est un acide, appelé "acide borique".



Cet acide s'appelle également "acide orthoborique". Sa déshydratation conduit à un oxyde dit

"acide métaborique" HBO_2 .

7. GEOMETRIE DES MOLECULES

7.1. GENERALITES

Parmi les facteurs qui déterminent l'aptitude de deux molécules à réagir ensemble, il y a entre autre, la disposition relative dans l'espace de leurs atomes respectifs. En effet, la rencontre entre deux espèces chimiques est efficace, c'est-à-dire engendre une réaction chimique, si la disposition spatiale permet le contact intime des sites réactionnels. Car, il n'y a jamais de réaction chimique à distance.

La *stéréochimie* ou l'étude de la disposition spatiale des atomes au sein des molécules, s'avère très utile dans la compréhension des mécanismes des réactions chimiques. Appliquée aux substances solides, cette étude porte le nom de *cristallographie*.

7.2. FACTEURS DETERMINANT LA GEOMETRIE

Dans une molécule diatomique, la connaissance de la distance d qui sépare deux atomes (*longueur de la liaison*) A et B, suffit à définir la géométrie d'une molécule.

Dans une molécule comportant trois atomes A, B et C, il est nécessaire de connaître en outre l'orientation dans l'espace des liaisons, soit l'*angle de valence* θ de l'atome central.

Enfin, lorsque la molécule comporte un enchaînement de quatre atomes A, B, C, D, il faut connaître en plus l'*angle de torsion*, défini par l'angle dièdre des deux plans (ABC et BCD) formés par la liaison centrale et chacune des liaisons latérales.

En résumé, la longueur de liaisons, ainsi que leur orientation autour des atomes, constituent des paramètres incontournables dans l'étude de la géométrie moléculaire.

Les longueurs de liaisons (distances internucléaires) sont déterminées de manière directe et rigoureuse par des méthodes physiques telle que la diffraction des rayons X. Elles peuvent aussi se calculer facilement, avec une assez bonne précision, par addition des rayons de covalence des atomes concernés. L'approximation est d'autant moins bonne que la liaison est plus fortement polarisée. Comme on peut l'observer dans le tableau suivant, les liaisons multiples sont plus courtes que les liaisons simples.

Tableau 7.1 : Longueur de quelques liaisons (en nm)

C–C	0,154	C–N	0,147	C–O	0,143
C=C	0,135	C=N	0,130	C=O	0,122
C≡C	0,120	C≡N	0,116		

Il ressort de ce qui précède, que la modification de la géométrie d'une molécule, peut résulter de la variation de la longueur de liaison ou des angles de valence et de torsion. A cet effet, deux types de changement sont possibles : le changement de configuration et le changement de conformation.

La *configuration* d'une molécule de constitution définie, est la disposition des atomes dans l'espace, sans tenir compte des dispositions qui ne diffèrent que par une rotation autour d'une ou plusieurs liaisons simples. Cette définition ne prend pas en compte les difficultés éventuelles de rotation, en particulier celles qui pourraient résulter d'un empêchement stérique.

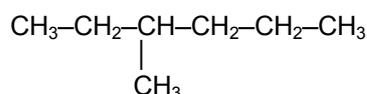
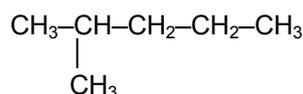
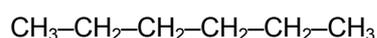
Les *conformations* d'une molécule de configuration définie, sont les diverses dispositions des atomes dans l'espace qui ne diffèrent que par une rotation autour d'une ou plusieurs liaisons simples.

En d'autres termes, pour passer d'une conformation à une autre, il suffit de tourner les atomes autour d'une liaison. Tandis que le passage d'une configuration à une autre, exige la rupture d'une liaison et la formation d'une autre liaison.

D'une manière générale, deux molécules différentes qui répondent à la même formule brute, sont des *isomères*.

Deux ou plusieurs isomères qui ne diffèrent que par leur constitution sont appelés *isomères constitutionnels*.

Exemples :



Deux ou plusieurs isomères qui ne diffèrent que par la disposition de leurs atomes dans l'espace sont appelés "*stéréo isomères*". On en rencontre plusieurs types en chimie. D'une manière générale, on peut les classer en stéréo isomères de configuration (isomères configurationnels) et en stéréo isomères de conformation (isomères conformationnels ou conformères).

Les facteurs suivants sont susceptibles de modifier la géométrie d'une molécule covalente : volume des atomes, moment dipolaire des liaisons, présence de liaisons hydrogène, résonance, etc..

7.3. ORIENTATION DES LIAISONS AUTOUR D'UN ATOME

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre relatif à la liaison chimique, dans le modèle ondulatoire, la théorie d'hybridation des orbitales atomiques permet de prédire les angles formés par les liaisons issues d'un atome dont les orbitales sont hybridées.

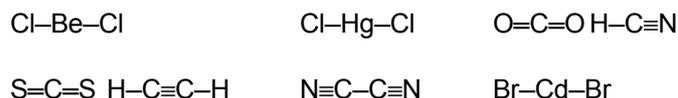
Le modèle de Lewis permet également de prévoir l'orientation des liaisons issues d'un atome, ce en appliquant les règles de Gillespie, fondées sur le modèle de la répulsion des paires électroniques de la couche externe "**VSEPR**" (**V**alence **S**hell **E**lectron **P**airs **R**epulsion).

Il ne s'agit pas d'une nouvelle théorie de la liaison chimique, mais seulement d'un procédé de raisonnement simple et efficace. L'hypothèse du modèle est que tous les doublets (liants et non-liants) sur la couche externe d'un atome, évoluent à la même distance du noyau, comme s'ils se déplaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau serait le centre. Les doublets se repoussent mutuellement, et on admet qu'ils se localisent sur cette sphère, dans des positions qui minimisent ces répulsions, c'est-à-dire des positions où ils sont le plus loin possible les uns des autres. La disposition des liaisons autour de l'atome considéré résultera de cette répulsion. Une liaison covalente qu'elle soit simple ou multiple, représente un seul site de répulsion.

Cas de deux sites de répulsion

Si dans une molécule triatomique, tous les électrons de valence de l'atome central servent à l'unir à deux autres atomes, ils sont répartis en deux sites qui se repoussent ; leur éloignement est le plus grand lorsque les deux atomes se trouvent de part et d'autre de l'atome central. La molécule est linéaire. L'angle de valence est de 180° .

Exemples :



Cas de trois sites de répulsion

En cas de trois sites de répulsion, l'éloignement maximal de ceux-ci est réalisé dans une géométrie plane et trigonale. La molécule se présente sous la forme d'un triangle équilatéral. L'angle de valence est de 120° . Cependant, lorsqu'une des paires électroniques est libre, la molécule prend la forme angulaire V. Les sommets du triangle étant équivalents, le doublet non-liant peut occuper indifféremment un des trois sommets du triangle.

Exemples :

Il faut noter que l'atome d'hydrogène uni à l'oxygène dans l'acide nitrique, ne se trouve pas dans le même plan que les autres atomes de la molécule.

Cas de quatre sites de répulsion

Lorsque l'atome central est entouré d'électrons répartis dans quatre sites de répulsion, ceux-ci sont orientés vers les quatre sommets d'un tétraèdre. C'est cette disposition géométrique qui permet l'éloignement maximal entre les quatre sites de répulsion. Si l'atome central est lié à quatre atomes, l'angle de valence est de $109,4^\circ$.

Exemples :

Lorsque l'une des quatre paires électroniques qui entourent l'atome central est libre, la

molécule présente une structure pyramidale. Les trois liaisons, ainsi que l'axe de l'orbitale contenant la paire libre, sont orientés de manière à former entre eux un angle de $109,4^\circ$.

Exemple :

Si des quatre sites électroniques, deux sont libres, deux liaisons correspondent à deux seulement des quatre directions définies par un tétraèdre, et la molécule a la forme d'un V. Les deux paires libres occupent indifféremment deux sommets de la pyramide.

Exemple :

Cas de cinq sites de répulsion

Lorsque l'atome central est entouré par cinq sites de répulsion, la structure de la molécule est une bipyramide trigonale (à base triangulaire).

Exemple :

Dans la molécule de pentachlorure de phosphore, trois atomes de chlore se trouvent dans un même plan; et les trois liaisons P–Cl forment des angles de 120° . Les deux autres atomes de chlore sont dans un plan perpendiculaire au premier.

Contrairement aux cas du triangle et du tétraèdre dont les sommets sont équivalents, la localisation du (ou des) doublet(s) non-liant(s) n'est pas indifférente lorsqu'il s'agit d'une bipyramide. En effet, dans ce dernier cas, la géométrie de la molécule est différente selon que les doublets non-liants se trouvent en position axiale ou équatoriale.

Dans la bipyramide trigonale, les doublets non-liants occupent donc les directions équatoriales "e", plutôt que les directions axiales "a"

Exemple :

La présence d'un doublet non-liant confère à la molécule la structure d'une pyramide; tandis qu'avec deux doublets non-liants, la géométrie prend une forme en T. Enfin, la présence de trois doublets non-liants conduit à la géométrie linéaire.

Cas de six sites de répulsion

Dans un grand nombre de molécules et d'ions, l'atome central est entouré par six paires électroniques; celles-ci sont responsables de liaisons covalentes ou plus souvent encore de liaisons de coordinence. L'éloignement maximal de ces six sites est réalisé à travers la structure d'un octaèdre régulier où les six sommets sont équidistants du centre. Tous les sommets étant équivalents, la position d'un unique doublet non-liant est donc indifférente. Mais par contre, en cas de deux doublets non-liants, il y a deux façons de les placer : soit adjacents (aux extrémités d'une arête), soit opposés (aux extrémités d'une diagonale). Pour la raison indiquée dans le cas d'une bipyramide trigonale, cette dernière position est préférée.

Exemple :

Tableau 7.2 : Application des règles de Gillespie à divers types de molécules.

Type De molécules AX_mE_n	Nombre total de doublets (m + n)	Figure de répulsion	Nombre de liaisons (m)	Forme des molécules	Exemples
AX_2	2	Droite	2	Linéaire	\underline{BeCl}_2 , \underline{CO}_2
AX_3	3	Triangle équilatéral	3	Triangle V	\underline{BF}_3 , \underline{AlCl}_3 \underline{SO}_2 , \underline{HNO}_2
AX_2E	3				
AX_4	4	Tétraèdre	4	Tétraèdre Pyramide V	\underline{CH}_4 , \underline{NH}_4^+ \underline{NH}_3 , $\underline{H}_2\underline{SO}_3$ $\underline{H}_2\underline{O}$, $\underline{H}_2\underline{S}$
AX_3E	4				
AX_2E_2	4				
AX_5	5	Bipyramide trigonal	5	Bipyramide Pyramide T Linéaire	\underline{PCl}_5 \underline{SF}_4 \underline{ICl}_3 \underline{XeF}_2
AX_4E	5				
AX_3E_2	5				
AX_2E_3	5				
AX_6	6	Octaèdre	6	Octaèdre Pyramide	\underline{SF}_6 \underline{IF}_5
AX_5E	6				

AX_4E_2	6		4	Carré	XeF_4
-----------	---	--	---	-------	---------

N.B : les molécules sont répertoriées sous la formule générale AX_mE_n où A est l'atome central, X le symbole des doublets liants, en nombre m, et E celui des doublets non-liants, en nombre n.

7.4. VALEURS DES ANGLES DE LIAISON

Les règles de Gillespie permettent de déterminer la forme des molécules (linéaire, en V, en T, carrée, etc.). Mais en raison des approximations sur lesquelles ces règles reposent, elles ne permettent pas de prévoir les valeurs exactes des angles de liaisons. En effet, suite à l'influence des facteurs divers (polarisation des liaisons, électronégativités des atomes, résonance, etc.), les angles s'écartent plus ou moins fortement des valeurs théoriques ($109,4^\circ$, 120° , 90° , etc.).

Exemples :

- Le méthane CH_4 , l'ammoniac NH_3 , et l'eau H_2O sont trois molécules qui s'inscrivent dans un tétraèdre. L'angle formé par les liaisons C–H, N–H ou O–H devrait donc être dans les trois cas de $109,4^\circ$. Or seul le méthane, en raison de sa symétrie tétraédrique réelle, est conforme à cette prévision. Pour NH_3 et H_2O l'angle des liaisons vaut respectivement $107,6^\circ$ et $104,5^\circ$. On attribue ces écarts à l'effet répulsif plus fort des doublets non-liants (il y en a un dans NH_3 et deux dans H_2O).
- Le formaldéhyde $H_2C=O$ relève du modèle triangulaire, et les trois liaisons devraient former trois angles de 120° . Or la valeur réelle de l'angle formé par les liaisons C–H est 116° . Cet écart s'explique par le fait que, si une direction est occupée par une liaison multiple, ses deux ou trois doublets exercent sur les autres une répulsion plus forte que celle du doublet unique d'une liaison simple.
- Les angles des liaisons dans NF_3 et NH_3 sont respectivement 102° et $107,6^\circ$, alors que les deux molécules relèvent du modèle pyramidal. Ce fait est attribuable à la forte différence d'électronégativité entre N et F qui engendre une polarisation de la liaison N–F. Dans la molécule de NF_3 , les doublets liants sont éloignés de l'azote, et par conséquent leurs interactions sont affaiblies et les liaisons se rapprochent.
- Dans les cas où les atomes liés à l'atome central ont des volumes différents, comme dans CH_2Cl_2 , les liaisons avec les atomes les plus gros ont tendance à s'ouvrir (angle supérieur à la prévision), et les liaisons avec les atomes plus petits à se fermer.

On retiendra en résumé que la force de répulsion entre doublets électroniques est différente selon qu'il s'agit de doublets liants ou non-liants. En cas de doublets liants, l'ampleur de la répulsion exercée par une liaison multiple est plus importante que celle exercée par une liaison simple. En outre, la force de répulsion dépend aussi de la nature de la liaison avec l'atome central; elle est faible lorsque celui-ci est moins électronégatif que le partenaire (fermeture de l'angle), alors qu'elle est importante lorsque le partenaire est moins électronégatif (ouverture de l'angle). Enfin, les dimensions relatives des atomes liés à l'atome central influent sensiblement sur l'interaction; les atomes plus volumineux ont tendance naturelle à s'éloigner du fait de l'empêchement stérique.

Il faut également observer que les molécules ne sont pas des édifices rigides et statiques. Elles sont le siège en permanence de mouvements périodiques de vibration et d'oscillation des atomes, qui modifient très rapidement les distances et les angles. Les valeurs indiquées correspondent à des positions moyennes d'équilibre.

On observe enfin qu'il y a similitude (voir tableau 7.3) entre la géométrie qui découle de la théorie d'hybridation des orbitales atomiques et celle qui résulte de la théorie de la répulsion électrostatique des paires électroniques de la couche externe d'un atome.

Tableau 7.3 : Sites de répulsion et hybridation des orbitales atomiques

Nombre de sites	Géométrie	Type d'hybridation	Angles de liaisons
2	Linéaire	sp	180°
3	Trigonal plan	sp ²	120°
4	Tétraédrique	sp ³	109,4°
5	Bipyramide trigonal	sp ³ d	120° 90°
6	Octaédrique	sp ³ d ²	90°

7.5. GEOMETRIE DES COMPOSES CRISTALLINS

Dans un cristal ionique, les ions tendent à s'entourer du plus grand nombre possible d'ions de charge opposée. Ce nombre est le *nombre de coordination* de l'ion considéré; il est fonction principalement des dimensions relatives des ions : r^+/r^- .

Dans les composés ioniques du type AB, on rencontre principalement trois structures cristallines dont les exemples représentatifs sont : le sulfure de zinc (ZnS blende), le chlorure de sodium (NaCl) et le chlorure de césium (CsCl).

Dans le sulfure de zinc, le rapport des rayons ioniques vaut 0,40. Dans le cristal, chaque ion Zn^{++} est entouré par quatre ions S^{-2} , situés aux sommets d'un tétraèdre dont l'ion Zn^{++} occupe le centre. De même, chaque ion S^{-2} a un entourage tétraédrique de quatre ions Zn^{++} . Le nombre de coordination est 4.

Dans le chlorure de sodium, le rapport des rayons ioniques vaut 0,52. Dans le cristal, on observe un arrangement octaédrique. Chaque ion est entouré de six ions de signe opposé, placés aux sommets d'un octaèdre régulier.

Enfin, dans le chlorure de césium, le rapport des rayons ioniques est de 0,93; chaque ion est entouré de huit ions de signes opposés situés aux sommets d'un cube.

Tableau 7.4 : Nombre de coordination et rapport r^+/r^-

Nombre de coordination	Type d'arrangement	r^+ / r^-
3	trigonal	0,155 – 0,225
4	tétraédrique	0,225 – 0,414
6	octaédrique	0,414 – 0,732
8	cubique	> 0,732

Pour les composés cristallins, il est possible de déduire la géométrie moléculaire à partir de celle du cristal. En effet, une substance cristalline est un arrangement ordonné de différents atomes, ions ou molécules qui la composent. L'arrangement ordonné de particules (atomes, ions ou molécules) simples dans un ordre défini est appelé *réseau*. Chaque réseau est un empilement tridimensionnel de blocs identiques appelés "*mailles élémentaires*". Les propriétés du cristal, y comprise sa symétrie globale, peuvent être expliquées à partir de la maille élémentaire. La détermination de la symétrie moléculaire à partir de la symétrie du cristal relève du domaine qu'on appelle "*crystallographie*" et fait l'objet d'une étude séparée.

8. FORCES DE COHESION

8.1. MANIFESTATIONS

8.1.1. Etat physique des corps

Comme cela a été souligné dans l'introduction, l'état physique de la matière constitue la manifestation la plus perceptible de l'ampleur des forces de cohésion entre les particules constitutives (atomes, molécules, ions).

Dans les gaz, aucune force de cohésion n'existe en principe, les particules sont libres de tout mouvement, ce qui explique la tendance générale des gaz à l'expansion.

A l'inverse, dans les solides, les forces de cohésion sont tellement élevées, que le mouvement de particules constitutives se limite à la vibration.

Enfin, dans les liquides, les forces de cohésion sont suffisamment élevées pour permettre aux particules constitutives de demeurer ensemble, mais autorisent le mouvement à courte distance.

8.1.2. Propriétés physico-chimiques des corps

Les grandeurs physiques suivantes traduisent généralement l'ampleur des forces de cohésion au sein d'une substance. Il s'agit de la *pression de vapeur*, de la *température d'ébullition*, ainsi que de la *température de fusion*.

En effet, la pression (tension) de vapeur est élevée pour des substances volatiles, c'est-à-dire, qui passent facilement de l'état liquide ou solide à l'état gazeux. Plus la pression de vapeur est élevée, plus facile est la séparation des particules constitutives, et moins grandes sont les forces de cohésion au sein de la substance considérée. Par exemple, l'essence pour automobile, est plus volatile que l'eau; les forces de cohésion au sein de l'eau sont plus importantes que celles dans l'essence.

De même, la température d'ébullition ou la température de fusion traduisent l'énergie nécessaire pour séparer totalement ou partiellement les particules qui constituent le corps. Aussi, une température d'ébullition ou de fusion élevée suppose l'existence des forces de cohésion également élevées. A l'inverse, une température d'ébullition ou de fusion faible correspond à des forces de cohésion également faibles. Par exemple, la température d'ébullition de l'eau est de 100°C, alors que celle de l'alcool éthylique est de 78°C ; on peut en déduire que l'eau est moins volatile que l'alcool.

8.2. FACTEURS DETERMINANT LES FORCES DE COHESION

8.2.1. Forces attractives entre particules constitutives

La cohésion au sein d'une substance, résulte des interactions physiques ou chimiques entre les particules constitutives. La nature ainsi que l'ampleur de ces interactions, dépendent de la nature chimique (atomes, ions, molécules), des propriétés (polarité, polarisabilité, taille, etc.), ainsi que de la disposition dans l'espace de ces particules.

L'ampleur des forces de cohésion se traduit par l'énergie nécessaire pour provoquer un changement d'état physique (passage de l'état solide à l'état liquide, de l'état solide à l'état gazeux, ou de l'état liquide à l'état gazeux), c'est-à-dire, l'énergie nécessaire pour éloigner (séparer) les particules les uns des autres. Le changement d'état correspond également au passage d'un état plus ordonné à un état moins ordonné.

En pratique, l'étudiant doit être capable de prédire l'évolution de la pression de vapeur, de la température d'ébullition ou de la température de fusion des composés, à partir de leur nature et de leurs propriétés (polarité, polarisabilité) respectives.

8.2.2. Polarité des molécules

On peut s'attendre à ce qu'une liaison covalente soit polaire si elle joint deux atomes d'électronégativités différentes. Plus grande est la différence d'électronégativité, plus polaire sera la liaison. Comme on l'a vu au chapitre sur la liaison chimique, la polarité est mesurée par le moment dipolaire μ . Voici à titre d'exemple quelques valeurs de moments dipolaires :

Tableau 8.1 : moments dipolaires (en D) pour quelques liaisons et groupes fonctionnels organiques.

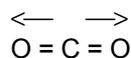
C – H	0,4	C – N	0,22	CH ₃ O	1,3
C – F	1,41	C – O	0,74	NH ₂	1,2
C – Cl	1,46	C = O	2,3	COOH	1,7
C – Br	1,38	C \equiv O	3,5	COCH ₃	2,7
C – I	1,19			NO ₂	3,1
				CN	4,0

La polarisation d'une molécule résulte de la distribution électronique entre les différents atomes composant cette molécule. Pour les molécules diatomiques comme le H – Cl, la polarité de la liaison correspond également à la polarité de la molécule. Il n'en est pas toujours de même avec les molécules contenant plusieurs liaisons inter atomiques. Une molécule poly atomique sera polaire si le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec le centre de gravité des charges négatives. Une telle molécule constitue un dipôle. Un dipôle est souvent représenté par $\text{---}\rightarrow$. Les moments dipolaires des molécules ont été déterminés expérimentalement. Quelques valeurs sont reprises dans le tableau suivant:

Tableau 8.2 : Moments dipolaires (en D) pour quelques composés.

H ₂	0	HF	1,75	CH ₄	0	CH ₃ COCH ₃	2,69
O ₂	0	H ₂ O	1,84	CH ₃ Cl	1,86	CH ₃ CH ₂ OH	1,66
N ₂	0	NH ₃	1,46	CCl ₄	0	CH ₃ OH	2,87
Cl ₂	0	NF ₃	0,24	CO ₂	0	(CH ₃) ₂ N	1,11
Br ₂	0	BF ₃	0	CS ₂	0,06	CH ₃ COOH	1,68

On observe en examinant les valeurs des moments dipolaires rapportés dans le tableau 8.2, que certaines molécules sont apolaires quoique contenant des liaisons polaires. C'est le cas de CO₂ et de CCl₄. La structure symétrique de ces composés fait que le moment dipolaire net (la résultante des moments des liaisons individuelles = somme vectorielle des moments individuels) soit nul. Dans la molécule linéaire CO₂, les moments dipolaires des deux liaisons C=O s'annulent, il en résulte un moment global nul.



Tétrachlorure de carbone

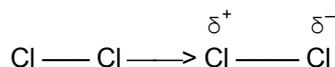
Dioxyde de carbone

Pour la plupart de composés, les moments dipolaires n'ont jamais été mesurés. Pour ces substances, on doit prédire la polarité relative à partir de la structure. Les valeurs d'électronégativités des atomes liés, permettent d'estimer la polarité des liaisons; de même, la connaissance des angles de liaisons permet d'estimer la polarité des molécules, en prenant en compte les électrons non-liants.

8.2.3. La polarisabilité

Rappelons que la polarisabilité est l'aptitude d'une molécule à modifier sa répartition électronique, soit sous l'influence d'un champ électrique, soit sous l'influence d'un réactif chargé. La polarisabilité n'est pas à confondre avec la polarisation qui représente la distribution électronique à l'état isolé.

Ainsi, l'action d'un champ électrique, ou du champ produit par un réactif chargé positivement ou négativement, provoque un déplacement des charges négatives (les électrons), par rapport aux charges positives (les noyaux atomiques).



Cette polarisation de déformation est une conséquence directe de la déformation des orbitales moléculaires et cela se produit aussi bien pour les molécules polaires que pour les molécules non polaires. Si la molécule est polaire, elle tendra à s'orienter dans le sens du champ : il y a en outre polarisation d'orientation.

La polarisabilité des atomes eux-mêmes permet de préciser le caractère plus ou moins ionique d'une liaison.

8.2.4. Géométrie des molécules

Il faut se rappeler que la forme d'une molécule est définie par les éléments suivants : longueur et angle des liaisons, angles de valence. Cette forme influe sensiblement sur l'intensité des forces de cohésion entre molécules. En effet, les interactions sont d'autant plus efficaces que la surface de contact entre molécules est grande. C'est ce qui explique par exemple qu'un hydrocarbure à chaîne linéaire ait toujours un point d'ébullition plus élevé qu'un hydrocarbure ramifié de même masse molaire.

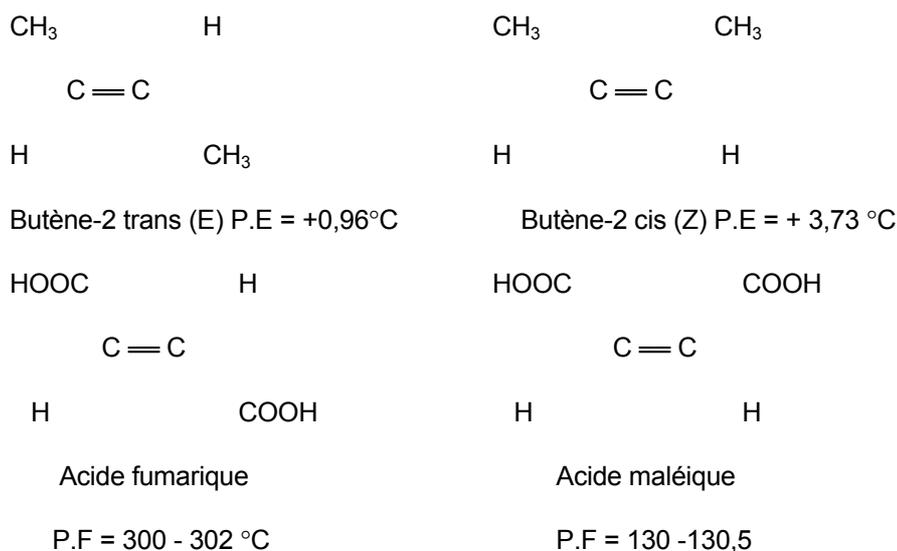
Les propriétés physiques, telles que le point d'ébullition, le point de fusion et la densité, traduisent les forces existantes entre molécules dans l'état liquide ou solide. En raison de la plus grande surface moléculaire, les forces attractives dans le liquide croissent avec la longueur de la chaîne, ce qui donne des points d'ébullition supérieurs et des densités plus grandes. Comme le montre le tableau 8.3, plus la chaîne devient longue plus les différences entre les composés successifs deviennent minimes, comme par exemple les densités.

A l'intérieur d'un groupe d'*isomères de structure* (composés différents par la structure et ayant la même masse molaire), comme par exemple les isomères du pentane, les propriétés physiques varient selon le nombre de ramifications dans la chaîne. Le néopentane est une molécule compacte, presque sphérique, et les forces attractives sont par conséquent très réduites si on les compare à celles qui existent dans le n-pentane.

Tableau 8.3 : Exemples de variation de la température d'ébullition avec la forme des molécules.

Nom	Formule	P.E (0°C)
n-Butane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-0,5
Méthyl-2 propane (isobutane)	(CH ₃) ₂ CHCH ₃	-11,7
n-Pentane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	36
Méthyl-2 butane (isopentane)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	28
Diméthyl-2,2 propane (néopentane)	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₃	9,5
n-Hexane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	69
Méthyl-2 butane (isohexane)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	60
Méthyl-3 pentane	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	63
Diméthyl-2,2 butane	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	50
Diméthyl-2,3 butane	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ (CH ₃) ₂	58

Dans le cas de *stéréo isomères* (isomères qui diffèrent uniquement par la disposition spatiale de leurs atomes, l'enchaînement de ces atomes étant inchangé), on observe que les énantiomères (stéréo-isomères image l'un de l'autre dans un miroir plan) présentent des propriétés scalaires identiques. Les diastéréoisomères présentent des propriétés physiques bien distinctes. Il en est ainsi pour les butène-2 et les acides butènedioïques :



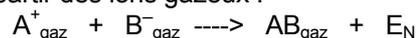
Par ailleurs, on a observé que la régularité du réseau cristallin influe très sensiblement sur le point de fusion des solides. Une température de fusion élevée est une indication d'une grande régularité dans la disposition spatiale des particules du réseau.

8.3. NATURE DES FORCES ATTRACTIVES DANS LES SUBSTANCES

8.3.1. Dans les composés ioniques

Dans les composés ioniques, c'est-à-dire ceux constitués de particules qui sont des ions de charges opposées, la cohésion résulte des forces électrostatiques (attractions coulombiennes). Ces forces sont de forte ampleur, et les composés sont généralement cristallins. C'est le cas par exemple du sel de cuisine NaCl, dont la cohésion résulte de l'attraction entre charges des ions Na^+ et Cl^- , lesquels sont disposés de manière régulière dans l'espace.

On appelle "énergie de neutralisation E_N ", l'énergie libérée lors de la formation d'une mole du composé AB gazeux à partir des ions gazeux :



L'énergie réticulaire U, est l'énergie libérée lorsque les ions gazeux s'unissent pour former une mole du composé AB à l'état cristallin :



L'énergie de neutralisation et l'énergie réticulaire sont des manifestations de l'attraction coulombienne; dans le premier cas, cette attraction s'exerce entre les deux ions présents dans la molécule, dans le second cas, elle s'exerce entre chaque ion et tous les ions qui l'entourent dans le cristal. Ces deux énergies sont reliées entre elles par un facteur constant qui dépend de la structure du réseau cristallin. Pour le sel de cuisine NaCl, on a :

$$U_{\text{NaCl}} = 1,75 \times E_N$$

8.3.2. Dans les composés covalents moléculaires

8.3.2.1. Forces de Van Der Waals

D'une manière générale, il existe des forces d'attraction, qui sont responsables de l'état de la matière. En effet, à l'état gazeux, les molécules se trouvent à une grande distance les unes des autres; les forces intermoléculaires au sein d'une substance gazeuse sont nulles ou négligeables. Par contre, à l'état liquide, les molécules sont très proches les unes des autres; les forces intermoléculaires sont importantes.

On englobe dans l'appellation " forces de Van Der Waals" (physicien hollandais, 1837-1923; Prix Nobel en 1910) trois formes distinctes d'interaction entre molécules au sein de la matière. Il s'agit de : interaction entre deux dipôles permanents (*forces de Keesom*), interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (*forces de Debye*), interaction entre dipôles instantanés (*forces de London*).

Interaction entre deux dipôles permanents

Lorsque deux molécules polaires sont placées l'une en face de l'autre, des forces d'attraction électrostatique se manifestent, le pôle positif de l'une attirant le pôle négatif de l'autre. Ces forces d'attraction se manifestent de proche en proche à travers toute la substance. Les interactions de ce type sont appelées *forces de Keesom*.

Exemples :

Les deux composés suivants bien qu'ayant la même masse molaire (58) ont des points de fusion et d'ébullition très différents, c'est-à-dire que l'énergie nécessaire à séparer

les molécules est très différente.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ fusion : -138°C ; ébullition : $-0,5^\circ\text{C}$.

$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ fusion : -95°C ; ébullition : $+56^\circ\text{C}$.

Ces différences s'expliquent par le fait que la première substance est non polaire (C et H ayant des électronégativités voisines), alors que l'autre est polaire (la forte différence d'électronégativité entre C et O conduit à un moment dipolaire de 2,3D). De ce fait dans cette dernière substance, les molécules tiennent plus fortement ensemble grâce aux fortes interactions entre dipôles permanents.

Interaction entre dipôles permanent et induit

Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique susceptible de déformer le nuage électronique d'une molécule non polaire placée dans son voisinage. Il se crée dans la molécule non polaire une polarisation (séparation des charges électriques) induite qui cesse lorsque la molécule polaire s'éloigne. L'attraction s'exerce ainsi entre le dipôle permanent de la molécule polaire et le dipôle induit de la molécule non polaire. Les deux dipôles s'attirent de la même manière que deux dipôles permanents.

L'importance du dipôle induit dépend non seulement de la grandeur du moment dipolaire de la molécule polaire, mais aussi de la polarisabilité de la molécule non polaire.

Ce type d'interaction porte le nom de *forces de DEBYE* (physicien néerlandais, 1884-1966, Prix Nobel 1936).

Forces de dispersion

Quoique dépourvus de toute polarité, les gaz rares ou l'hydrogène, peuvent devenir liquides, voir solides lorsqu'ils sont refroidis à des températures suffisamment basses. Il doit donc exister entre leurs atomes ou molécules des forces de cohésion. Ces forces s'expliquent par des modifications instantanées dans la répartition électronique des atomes ou molécules. Une telle modification s'accompagne de l'apparition d'un moment dipolaire instantané qui induit des moments dipolaires dans les molécules voisines.

Ces forces d'attraction entre moments dipolaires instantanés et induits sont appelées *forces de dispersion* ou *forces de London*. Elles sont d'autant plus importantes que la taille des atomes est plus grande. En effet, on observe généralement une augmentation de la température d'ébullition des gaz avec la taille; ce qui est normal, puisque la polarisabilité est d'autant plus grande que les électrons dans l'édifice sont plus nombreux et plus éloignés du noyau. Ainsi s'explique le fait que les gaz nobles se condensent d'autant plus facilement que leur nombre atomique augmente; il en est de même des halogènes.

Tableau 8.4 : Température d'ébullition et polarisabilité

A. Gaz nobles

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Z	2	10	18	36	54
Polarisabilité	0,2	0,4	1,62		4,0
$\lambda_{\text{év}}$ (kcal/mole	0,22	0,5	1,59	2,50	3,11

$T_{\text{éb}} \text{ } ^\circ\text{C}$	-269	-246	-186	-152	-108
---	------	------	------	------	------

B. Halogènes

	F—F	Cl—Cl	Br—Br	I—I
$\lambda_{\text{év}}$ (kcal/mole)	0,75	2,44	3,65	4,98
$T_{\text{éb}} \text{ } ^\circ\text{C}$	-188	-35	58	183

Energies dans les interactions de Van der Waals.

Les énergies d'association par les forces de Van der Waals sont plus faibles que celles des liaisons covalentes.

L'intensité des interactions de Debye et de Keesom varient dans le même sens que le moment dipolaire, qui est à leur origine. Tandis que l'interaction de London, est toujours la plus importante; elle varie avec la polarisabilité, qui elle, dépend du volume des atomes. En effet, dans un atome de grand rayon, il y a beaucoup d'électrons loin du noyau, faiblement retenus par celui-ci; et le nuage électronique est plus facilement déformable, ou polarisable.

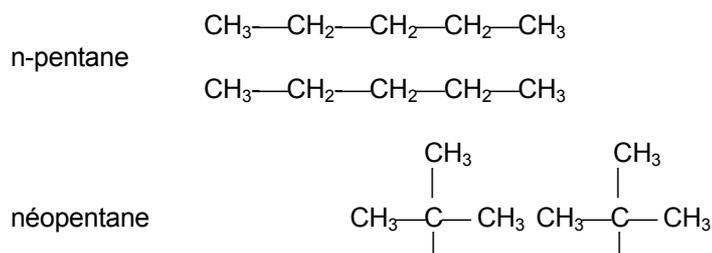
Le tableau ci-après donne pour quelques cas, la valeur de la contribution par chaque type d'interaction à l'énergie d'association par les forces de Van der Waals.

Tableau 8.5 : Quelques valeurs des énergies d'interaction de Van der Waals (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

	μ_D	M	Keesom	Debye	London	Total
Ar	0	40	0	0	8,50	8,50
HCl	1,03	36,5	3,30	1,00	16,80	21,10
HBr	0,78	81	0,68	0,50	21,90	23,08
HI	0,38	128	0,02	0,11	25,83	25,96

D'une manière générale, on peut comparer l'intensité des forces de Van der Waals en se référant aux températures de changement d'état (ébullition et fusion). De manière globale, on retrouve la dépendance apparente des températures de changement d'état, vis-à-vis de la masse molaire. C'est donc une loi générale que, dans une série (les corps simples d'une même colonne dans la classification périodique, les hydrocarbures à chaîne linéaire, etc.), les points de fusion et d'ébullition augmentent régulièrement avec les masses molaires.

Par ailleurs, comme dit ci haut, la forme des molécules influent aussi sur l'intensité des interactions de Van der Waals. La différence de température d'ébullition entre le n-pentane et le néopentane, s'explique par le fait que les molécules du pentane normal étant linéaires, elles peuvent facilement s'aligner les unes contre les autres et avoir ainsi plus de points de contact que dans le cas de molécules de néopentane, qui elles sont pratiquement sphériques.





8.3.2.2. Liaison hydrogène.

La loi ci haut établie selon la quelle les points d'ébullition et les points de fusion varient de manière régulière avec la masse molaire dans une série d'homologues, connaît peu d'exceptions, mais particulièrement frappantes. C'est le cas entre autres des trois séries de composés hydrogénés des sulfurides, azotides et halogènes.

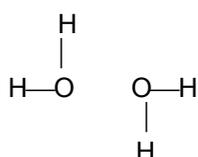
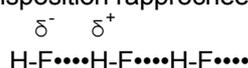
Les trois composés les plus légers (NH_3 , H_2O , et HF), devraient chacun dans leur série, avoir les points de fusion et d'ébullition les plus bas. Comme l'on peut le constater dans le tableau ci-dessous, ce n'est pas le cas.

Tableau 8.6 : Points d'ébullition des composés hydrogénés (en °C, sous la pression de 1 atm).

Azotides	M	T _{éb}	Sulfurides	M	T _{éb}	Halogènes	M	T _{éb}
NH_3	17	-33	H_2O	18	+100	HF	20	+19
PH_3	34	-87	H_2S	34	-61	HCl	36,5	-84
AsH_3	78	-55	H_2Se	81	-42	HBr	81	-67
SbH_3	131	-17	H_2Te	130	-2	HI	128	-35

Cette anomalie n'est pas observée pour les composés hydrogénés des carbonides, où le composé le plus léger de la série à savoir CH_4 , est aussi celui d'entre eux qui possède points de fusion et d'ébullition les plus bas.

Ces faits conduisent à admettre qu'il existe des interactions particulièrement importantes entre les molécules dans lesquelles un atome d'hydrogène est lié par covalence à un atome fortement électronégatif (F, O, N). L'atome d'hydrogène est alors porteur d'une charge partielle positive, et est attiré par l'atome électronégatif d'une autre molécule porteur d'une charge partielle négative. Cette attraction est particulièrement forte du fait des faibles dimensions de l'atome d'hydrogène, qui permettent une disposition rapprochée des atomes en interaction.



Comme ce type d'interaction dipôle-dipôle a toujours lieu par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène, il porte le nom de *liaison hydrogène*, ou de liaison par *pont hydrogène*.

Il faut remarquer que les atomes N, O, et F sont porteurs de doublets non-liants, dont on sait qu'ils sont orientés préférentiellement suivant certaines directions de l'espace. Dans ces directions, les interactions avec l'hydrogène positif s'établissent plus facilement et plus fortement, de sorte que la liaison hydrogène n'est pas omnidirectionnelle, mais dirigée. Dans la glace par exemple, solide cristallin ordonné, chaque oxygène est entouré de deux H liés par covalence et de deux H associés par liaison hydrogène.

Comme l'énergie des liaisons hydrogènes est de l'ordre de 10 à 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, la nécessité de les rompre pour passer de l'état liquide à l'état vapeur, conduit à des chaleurs d'évaporation particulièrement plus élevées pour les substances pourvues de ces liaisons. Il en est de même des chaleurs de fusion. Il faut toutefois remarquer qu'un hydrogène participant à une liaison hydrogène demeure beaucoup plus fortement lié à sa molécule d'origine qu'à la molécule avec laquelle s'établit l'interaction.

Il faut également signaler des liaisons hydrogènes mixtes, du type $\text{N-H} \cdots \text{O}$ ou $\text{O-H} \cdots \text{N}$, et

l'oxygène participant à l'interaction peut être aussi celui d'un groupe C=O.

Outre l'élévation très marquée des points d'ébullition et de fusion, la liaison hydrogène intermoléculaire est responsable d'autres comportements tels que la solubilité mutuelle des composés pouvant présenter des associations mixtes, la viscosité de certains liquides, la dureté de certains solides.

- Exemples :
- L'eau H-O-H et le méthanol CH₃OH sont totalement miscibles à l'état liquide à cause du fait que les molécules d'eau et de méthanol ont la possibilité de s'associer par liaisons hydrogène;
 - Le glycérol, plus couramment appelé glycérine, du fait qu'il possède trois groupes OH dans la même molécule, susceptibles de s'associer par ponts hydrogène, aux groupes présents dans une autre molécule, présente une viscosité beaucoup plus élevée comparativement à l'éthanol par exemple;
 - Le sucrose, est beaucoup plus dur que beaucoup d'autres solides moléculaires, parce que sa molécule présente huit groupes OH.

Dans beaucoup de cas, la liaison hydrogène peut s'établir entre deux parties de la même molécule, dans la mesure où la géométrie de la molécule autorise une proximité suffisante dans l'espace des deux sites concernés. Cette liaison *hydrogène intramoléculaire* peut avoir généralement comme conséquence la diminution des points d'ébullition ou de fusion des substances qui en contiennent.

8.3.3. Dans les solides covalents non-moléculaires.

Dans les solides covalents non métalliques, les atomes constitutifs sont reliés entre eux par des liens de covalence, qui font du cristal une molécule géante. Cette propriété confère au cristal une solidité remarquable qui se traduit par des points de fusion et d'ébullition particulièrement élevés, une dureté et une insolubilité exceptionnelles. Le cas le plus connu est celui des atomes de carbone dans le diamant et le graphite.

Dans le diamant, chaque atome de carbone forme quatre liaisons dirigées suivant les sommets d'un tétraèdre dont il occupe le centre. Il se forme un réseau tridimensionnel d'atomes de carbone liés les uns aux autres.

Par contre, dans le graphite, chaque atome de carbone est entouré de trois autres carbones; ces atomes se groupent en hexagones presque coplanaires se trouvant à 3,40 Å les uns des autres et liés entre elles par des forces faibles de Van der Waals. Cette dernière propriété explique l'exfoliation du graphite, ainsi que sa faible dureté et son aspect tabulaire.

8.3.4. Dans les métaux.

Les métaux sont en général des solides cristallins dont les principales propriétés sont: conductivité électrique, éclat particulier, malléabilité, ductilité, et points de fusion élevés. Ces propriétés posent le problème de la nature des forces de liaison qui maintiennent unis les atomes dans un métal.

Une structure covalente moléculaire (les atomes de cuivre, par exemple pourraient, à priori former des molécules Cu₂) est à exclure. En effet, au sein d'une telle structure, les interactions intermoléculaires sont très faibles et ne pourraient pas expliquer les points de fusion généralement élevés ou la conductivité électrique des métaux.

Une structure ionique ne peut pas non plus être envisagée, car des atomes identiques n'ont aucune raison de devenir des ions de signes contraires, à la suite d'un transfert d'électrons.

Le schéma susceptible de rendre au mieux compte des propriétés des métaux est celui qui repose sur l'idée de la mise en commun de tous les électrons externes entre tous les atomes de l'échantillon de métal, quel que soit son volume. Ce mode de liaison relève du même principe de base que la covalence. On l'appelle "*liaison métallique*".

Dans une structure métallique, les atomes étant peu électronégatifs, libèrent facilement leurs électrons externes et deviennent des ions positifs qui constituent l'ossature du cristal en occupant des positions fixes les uns par rapport aux autres. Les électrons libérés, et constamment en mouvement totalement désordonné, forment un nuage qui se répand dans le cristal et qui baigne les ions. Ce vaste nuage assure la cohésion de l'édifice en "cimentant" les uns aux autres les ions métalliques.

Le modèle de la liaison métallique explique la forte cohésion du cristal. La présence d'électrons en mouvement justifie la conductivité électrique des métaux.

Tableau 8.7 : Les divers types de forces attractives entre les ions ou molécules

Type	Exemples	Valeur typique de $\lambda_{\text{év}}$ en kJ.mol^{-1}
Ion-ion	NaCl, KBr	≈ 100
Dipôle-dipôle	H_2CO , HBr	≈ 20
Liaison hydrogène	H_2O , NH_3	20 - 40
London	Ar, CH_4	5 - 20

9. LA REACTION CHIMIQUE

9.1. GENERALITES

Une réaction chimique est une modification dans la composition et (ou) dans la structure d'une substance chimique. C'est donc un processus au cours duquel des nouvelles substances appelées *produits* sont formées, à partir de substances d'origine appelées *réactants*. Lorsque deux réactants sont appelés à réagir, celui qui est le siège de la modification est souvent qualifié de *substrat*, alors celui qui provoque cette modification est le *réactif*. Dans le langage courant, le terme "réactif" désigne "réactant".

Au niveau moléculaire, une réaction chimique est considérée comme un processus dans lequel une ou plusieurs liaisons chimiques sont rompues et une ou plusieurs liaisons nouvelles sont formées.

Dans la majorité de cas, une réaction s'accompagne d'un ou plusieurs signes visibles tels que: l'apparition d'un corps nouveau, la disparition d'un des réactifs, l'apparition ou le changement de couleur, l'apparition ou le changement d'odeur, la production ou l'absorption d'énergie.

Parfois, les propriétés physiques des produits ne sont pas suffisamment différentes de celles des réactifs pour permettre l'observation à l'œil du déroulement de la réaction chimique. De manière rigoureuse, la formation de nouvelles substances doit être confirmée par une analyse du mélange réactionnel.

Exemples :

- L'addition d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à une solution de chlorure de sodium (NaCl) produit un précipité blanc. Les deux composés sont parfaitement solubles dans l'eau, mais le produit obtenu ne l'est pas. La formation du précipité est une preuve du déroulement de la réaction chimique.
- Lorsqu'une solution diluée de HCl est ajoutée à CaCO_3 solide (marbre), une effervescence se produit. Des bulles de CO_2 se dégagent du mélange. Ce dégagement de gaz est une preuve de la réaction.
- Lorsque deux solutions incolores aqueuses de Na_2SO_3 et H_2SO_4 sont ajoutées à une solution intensément pourpre de KMnO_4 , cette dernière est décolorée ou rendue rose pâle. On sait que la coloration dans une substance est liée à la nature de ses liaisons chimiques. Un changement de couleur signifie donc une altération de ces liaisons, c'est-à-dire une réaction chimique.
- La chaleur libérée en dissolvant une quantité de BaO dans une petite quantité d'eau, suffit à faire bouillir l'eau. Une réaction au cours de laquelle la chaleur est libérée est dite *exothermique*. Certaines réactions procèdent par absorption de la chaleur de

l'environnement. Elles sont dites *endothermiques*.

Il faut signaler qu'une réaction chimique, est un phénomène qui a une certaine durée. La transformation des réactifs en produits peut s'effectuer à des vitesses très variables. A titre d'exemple, la formation du pétrole à partir des végétaux dans l'écorce terrestre a duré des millions d'années. Alors que la décomposition d'un cadavre prend quelques jours.

9.2. LES LOIS PONDERALES

Le chimiste français Antoine Lavoisier (1743–1794) a été le premier à établir avec rigueur qu'au cours d'une réaction chimique *la matière n'est ni créée ni détruite, elle se conserve*. A l'échelle macroscopique, cela signifie que la masse totale des produits formés est égale à la masse totale des réactifs. Ce résultat est connu sous le nom de *Loi de Lavoisier*.

A l'échelle submicroscopique, la théorie atomique rend compte de cette observation. En effet, au cours des réactions chimiques ordinaires, *les atomes n'apparaissent ni ne disparaissent*. Tous les atomes constitutifs des réactifs se retrouvent dans les produits, mais redistribués dans de nouvelles combinaisons.

Le pharmacien et chimiste français Joseph Proust (1754–1826) a quant à lui montré que le rapport entre masses de chaque réactif consommées dans la réaction est constant. En d'autres termes, les réactifs réagissent ensemble dans des proportions non quelconques. Cette observation est connue sous le nom de *Loi de Proust* (ou *loi des proportions définies*).

Par exemple, lorsque l'hydrogène et l'oxygène réagissent pour former de l'eau, les masses d'hydrogène et d'oxygène qui participent à la réaction se trouvent toujours dans le rapport de 1 à 8 :

$$\frac{\text{Masse d'hydrogène consommée}}{\text{Masse d'oxygène consommée}} = 0,125$$

Lorsque des corps se combinent dans plusieurs proportions pour donner des produits différents, *les masses de l'un des constituants s'unissant à une même masse de l'autre sont toujours dans le rapport de nombres entiers simples*. Ce résultat qui a été mis en évidence par le chimiste anglais John Dalton (1766–1844) est connu sous le nom de *loi de Dalton* ou *loi des proportions multiples*.

Par exemple, la réaction du carbone avec l'oxygène conduit à deux produits : le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Les masses d'oxygène s'unissant à une même masse de carbone dans le monoxyde et dans le dioxyde sont dans le rapport de 1 à 2 (du simple au double).

Les lois quantitatives de Lavoisier, Proust et Dalton sont aussi appelées *lois pondérales* de la chimie.

9.3. EQUATIONS CHIMIQUES

9.3.1. Equilibrage des équations chimiques

La représentation symbolique d'une réaction chimique est appelée *équation chimique*.

Dans une équation chimique, les formules des réactifs sont écrites dans le membre de gauche, celles des produits dans le membre de droite. Les deux membres sont joints par une flèche orientée vers la droite indiquant le sens du déroulement de la réaction. Si la réaction inverse peut aussi avoir lieu, on utilise deux flèches de sens opposés. Les conditions dans lesquelles s'effectue la réaction (température, pression, catalyseur, solvant, etc.), peuvent être notées au-dessus ou en dessous de la flèche.

Pour écrire une équation chimique, on peut procéder en trois étapes :

1. On écrit les noms des réactifs et produits. On obtient une équation de mots.
2. On substitue les noms par les formules respectives. On obtient ainsi une équation de squelette.
3. L'équation de squelette est ensuite équilibrée, car on doit retrouver de part et d'autre

de l'équation, le même nombre des mêmes atomes.

Exemple :

Equation de mots : azote + oxygène \longrightarrow oxyde d'azote

Equation de squelette : $N_2 + O_2 \longrightarrow NO$

Equation équilibrée : $N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$

Dans cet exemple, les molécules d'azote (N_2) et d'oxygène (O_2) contiennent chacune deux atomes : une molécule d'oxyde d'azote contient un atome d'azote et un atome d'oxygène. Pour chaque molécule de N_2 et de O_2 entrant en réaction, deux molécules de NO doivent être produites.

L'équilibrage d'une équation chimique consiste à placer des nombres en face de chaque formule, de telle sorte que le nombre total d'atomes de chaque type ne change pas au cours de la réaction chimique. L'absence de nombre signifie le nombre 1. Ces nombres sont appelés "*coefficients stœchiométriques*".

Il n'y a pas de règles déterminées pour équilibrer les équations. Souvent, on procède par tâtonnements. Cependant, le schéma suivant peut être d'une grande utilité dans le processus de l'équilibrage d'une équation chimique :

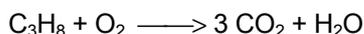
1. Ecrire les formules correctes des réactifs et des produits ; dès qu'une formule est écrite, ne plus la modifier pendant que l'on procède à l'équilibrage.
2. Trouver le composé qui contient le plus grand nombre d'atomes d'un élément autre que l'hydrogène et l'oxygène, et ce en dehors d'ions poly atomiques. Equilibrer le nombre d'atomes de cet élément en plaçant le coefficient approprié devant la formule du composé qui contient le dit élément, dans l'autre membre de l'équation. Il va de soi qu'un coefficient placé devant une formule, multiplie automatiquement chaque atome contenu dans cette formule.
3. Equilibrer les atomes des autres éléments, autres que l'hydrogène et l'oxygène et ce en dehors d'ions poly atomiques. Vérifier si en équilibrant un élément, d'autres ont perdu leur équilibre. Réajuster si nécessaire les coefficients dans les deux membres de l'équation pour achever l'équilibrage.
4. Equilibrer les ions poly atomiques dans chaque membre de l'équation.
5. Equilibrer les atomes d'hydrogène et d'oxygène non compris dans les ions poly atomiques.
6. Vérifier tous les coefficients pour s'assurer qu'ils sont les plus faibles possibles et qu'ils sont des nombres entiers.
7. Vérifier l'équation entière pour s'assurer que tous les atomes ont été équilibrés.

Exemples :

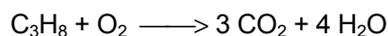
1. Equilibrer l'équation suivante :



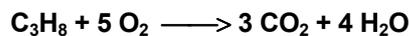
- On se concentre d'abord sur l'équilibrage des atomes de carbone. Comme il y en a trois dans le membre de gauche, on doit placer le coefficient 3 devant CO_2 dans le membre de droite:



- On s'occupe ensuite de l'équilibrage des atomes d'hydrogène :



- On équilibre enfin les atomes d'oxygène :



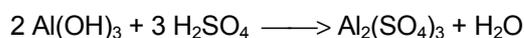
2. Equilibrer l'équation suivante :



- L'équilibrage de Al donne :



- Il reste à équilibrer l'hydrogène, l'oxygène et les ions poly atomiques inchangés. On s'occupe d'abord de ces derniers. L'équilibrage des ions sulfates donne :



- Les six oxygènes dans les deux unités $\text{Al}(\text{OH})_3$ doivent être équilibrés avec l'eau du membre de droite :

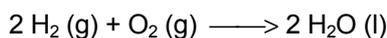


Il faut noter qu'une équation chimique peut être écrite de manière à indiquer l'état physique des réactifs et produits. On utilise à cet effet les symboles suivants :

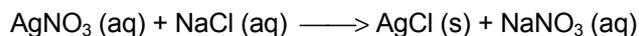
(g) = gaz; (l) = liquide; (s) = solide
(aq) = solution aqueuse (dans l'eau).

Exemples :

La réaction entre l'hydrogène gazeux et l'oxygène gazeux produit de l'eau liquide. On peut écrire :



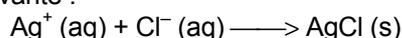
La réaction des solutions aqueuses du nitrate d'argent et du chlorure de sodium peut être représentée par l'équation suivante :



En chimie minérale, les réactions sont généralement effectuées en solution aqueuse, et souvent, il n'est pas nécessaire de le mentionner dans l'équation chimique.

Lorsqu'un produit se dégage du mélange réactionnel sous forme gazeuse, sa formule dans l'équation sera suivie de la flèche ↗ ; s'il s'élimine sous forme de précipité, sa formule sera suivie de la flèche ↘. On indiquera également si la réaction présente un intérêt industriel (Tech), analytique (Anal) ou uniquement au niveau de la synthèse de laboratoire (Labor).

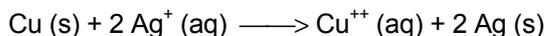
Plusieurs espèces chimiques différentes peuvent être présentes dans une solution. Il est souhaitable pour la bonne compréhension des mécanismes réactionnels, de ne mentionner dans l'équation chimique que les espèces qui participent effectivement à la réaction. Par exemple, dans la réaction dans l'eau entre AgNO_3 et NaNO_3 , qui en solution aqueuse sont dissociés en leurs ions, on peut écrire l'équation ionique suivante :



On peut de même écrire :



Bien que cette dernière équation contienne le même nombre d'atomes de cuivre et d'argent dans les deux membres, elle n'est pas équilibrée du point de vue de la charge électrique. En effet, dans une réaction chimique, la charge électrique ne peut être ni créée ni détruite. En équilibrant cette équation, on obtient :



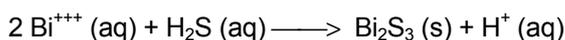
Le concept d'équation ionique est introduit ici simplement pour établir que l'équilibrage de la charge électrique a autant d'importance que l'équilibrage des atomes dans une équation chimique. Cela permet d'ailleurs à l'étudiant, de discerner sans difficulté, les composés ioniques des composés covalents, les molécules dissociées des molécules non-dissociées.

Autre exemple :

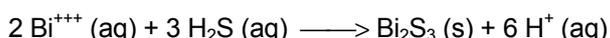


Il faut équilibrer l'équation selon les atomes et selon les charges électriques :

- Equilibrage de Bi :



- Equilibrage de S :



9.3.2. Calculs stœchiométriques à partir des équations chimiques

La stœchiométrie définit les relations pondérales suivant lesquelles les corps se transforment. Un mélange de réactifs est stœchiométrique si les réactifs sont engagés dans les proportions où ils se transforment; dans un mélange non-stœchiométrique, un des réactifs est en excès, l'autre en défaut; c'est le réactif déficitaire qui limitera la transformation globale.

9.3.2.1. Stœchiométrie mole-mole

L'équation chimique est une image à l'échelle macroscopique de la réaction chimique élémentaire. Les coefficients dont sont affectées les formules indiquent le nombre de moles engagées dans la réaction. On peut donc, au moyen de l'équation équilibrée, déterminer le nombre de moles d'un réactif ou d'un produit de la réaction, à partir du nombre de moles d'un autre réactif ou produit.

Exemple :

Combien de moles d'ammoniac peuvent-elles être produites à partir de 9 moles d'hydrogène, selon l'équation suivante ?



Solution :

Les coefficients stœchiométriques de l'équation indiquent que 3 moles d'hydrogène produisent 2 moles d'ammoniac.

Si 3 moles d'hydrogène produisent 2 moles d'ammoniac, 1 mole d'hydrogène produira $\frac{2}{3}$ de mole d'ammoniac;

$$9 \text{ moles d'hydrogène produiront } \frac{2 \times 9}{3} = 6 \text{ moles de NH}_3$$

9.3.2.2. Stœchiométrie mole-masse

Dans ce type de problèmes, il s'agit de déterminer à partir d'une masse connue d'un réactif ou d'un produit, la quantité en moles d'une autre substance impliquée dans la réaction ou vice-versa. Il est recommandé à l'étudiant d'effectuer d'abord tous les calculs en termes de moles, et de convertir seulement à la fin si nécessaire, en termes de masses.

Exemple :

Combien de moles d'oxygène sont-elles requises pour convertir par métabolisme 90,0 g de glucose ($C_6H_{12}O_6$) en dioxyde de carbone ?



Solution :

La masse molaire du glucose est 180. La masse de 90 g représente donc 0,500 mole de glucose.

Ainsi, si la conversion de 1 mole de glucose requiert 6 moles d'oxygène, la conversion de 0,500 mole de glucose nécessitera $6 \times 0,500 = 3,00$ moles de O_2 .

9.3.2.3. Stœchiométrie masse-masse

Il s'agit de pouvoir déterminer en termes de masse toute quantité relative à un réactif ou un produit d'une réaction.

Exemples :

Combien de grammes d'oxygène sont-ils requis pour brûler complètement 57,0 g d'octane ?



Solution :

La masse molaire de l'octane est 114,0. Donc, 57 g d'octane représentent 0,500 mole.

Si la combustion de 2 moles d'octane requiert 25 moles d'oxygène;

celle de 0,500 mole d'octane nécessitera $\frac{0,500 \times 25}{2} = 6,25$ moles de O_2

La masse molaire de O_2 étant de 32,0, 6,25 moles de O_2 représentent 200 g de O_2 .

On peut également effectuer les calculs directement en termes de masse. On aura:

Si la combustion de 228 g d'octane requiert 800 g de O_2 ;

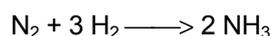
57g nécessiteront $\frac{57 \times 800}{228} = 200$ g de O_2

9.3.3. Détermination du réactif limitant la réaction

Dans certaines réactions, un des réactifs peut être utilisé en excès. Une certaine quantité de ce réactif reste inchangée à la fin de la réaction. Le réactif qui est consommé entièrement est le réactif limitant la réaction. Il existe des cas où le réactif limitant n'est pas indiqué. Dans de tels cas, il faut pouvoir le déterminer par calcul à partir de l'équation équilibrée.

On peut déterminer le réactif limitant la réaction en divisant le nombre de moles de la substance par son coefficient stœchiométrique dans l'équation. Le réactif dont le rapport moles/coefficient stœchiométrique est le plus faible, constitue le réactif qui limite la réaction.

Considérons à titre d'exemple la réaction entre l'azote et l'hydrogène pour produire l'ammoniac, représentée par l'équation équilibrée :



Si 25 moles d'azote et 45 moles d'hydrogène sont disponibles pour la réaction, on peut déterminer le réactif limitant en comparant les rapports moles/coefficient stœchiométrique :

$$\frac{25 \text{ moles de N}_2}{1 \text{ mole de N}_2} = 25 \qquad \frac{45 \text{ moles de H}_2}{3 \text{ moles de H}_2} = 15$$

L'hydrogène, qui présente le rapport le plus faible, est bien le réactif limitant dans cette réaction. On peut le confirmer en calculant la quantité d'azote requise pour réagir avec 45 moles d'hydrogène:

Si 3 moles d'hydrogène réagissent avec 1 mole d'azote, 1 mole d'hydrogène pourra réagir avec 1/3 de mole d'azote;

$$45 \text{ moles d'hydrogène réagiront avec } \frac{1 \times 45}{3} = 15 \text{ moles de N}_2$$

Or, 25 moles d'azote sont disponibles, et les 45 moles d'hydrogène n'ont besoin que de 15 moles d'azote. A la fin de la réaction, 10 moles d'azote n'auront pas été converties. Par conséquent, l'azote étant en excès, l'hydrogène se trouve en défaut et est de ce fait le réactif qui limite la réaction.

9.3.4. Calcul du rendement d'une réaction

A partir des quantités données de réactif, une réaction donne un certain rendement en produits. Lorsque ces quantités sont calculées à partir de l'équation chimique équilibrée, on obtient le *rendement théorique* de la réaction. Cependant, beaucoup de réactions ne produisent pas les quantités estimées théoriquement, soit à cause des réactions secondaires conduisant à d'autres produits, soit que la réaction n'est pas complète, soit à cause des pertes enregistrées lors des manipulations (opérations de séparation et de purification).

Le *rendement actuel* (réel) est donc inférieur au rendement théorique. On l'exprime habituellement en termes de pourcentage (*rendement en pour cent*), en le divisant par le rendement théorique et en multipliant ensuite par 100.

$$\text{Rendement \%} = \frac{\text{rendement actuel}}{\text{rendement théorique}} \times 100$$

9.4. CLASSIFICATION DES PRINCIPALES REACTIONS CHIMIQUES

Le nombre de réactions connues ou potentielles, impliquant les 108 éléments chimiques et environ 7 millions de produits chimiques, est énorme. Afin de permettre une étude systématique des mécanismes qui caractérisent ces réactions, il paraît utile de les classer selon l'aspect que l'on veut étudier.

Ainsi, lorsque la transformation chimique implique plusieurs stades, l'intérêt de l'étude est de situer dans le temps les différents stades de la réaction. On peut ainsi classer les réactions en "*réactions consécutives*" et "*réactions simultanées*".

Lorsque le point d'intérêt est le taux de conversion des réactifs en produits ou de reconversion des produits en réactifs, on distingue les *réactions totales* et les *réactions réversibles*.

On peut s'intéresser aussi au type de modification structurale dont les réactifs sont le siège. On considère dans ce cas les *réactions de combinaison*, les *réactions de décomposition*, les *réactions de substitution simple* et les *réactions de substitution double*.

L'étude de la réaction peut concerner le type de modification fonctionnelle au sein de la structure. C'est le cas des *réactions de neutralisation*.

On peut chercher également à savoir si un élément d'un réactif a changé d'étage d'oxydation au cours de la réaction. On parle ainsi de *réactions simples* et de *réactions d'oxydoréduction*.

Enfin, la vitesse des réactions peut constituer le point d'intérêt de l'étude. Il y a ainsi les *réactions de premier ordre*, *réactions de second ordre*, *réactions de troisième ordre*, *réactions en chaînes*, *réactions équilibrées* et *réactions complexes*.