

chimie



notions fondamentales SII

Table des matières

1 Caractérisation de la matière 9

- 1.1 Méthodes simples de différenciation des substances 10
- 1.2 Les états de la matière 13
- 1.3 Températures de fusion et d'ébullition 14
- 1.4 Solubilité 15
- 1.5 Masse volumique 16
- 1.6 Combinaisons de propriétés et profil d'une substance 18
- 1.7 Classes de substances 19
- 1.8 Corps purs et mélanges 20
- 1.9 Contrôle et approfondissement 22
Concepts importants

2 Méthodes de séparation 25

- 2.1 Du sel gemme au sel de cuisine 26
- 2.2 De l'eau potable à partir d'eau de mer 27
- 2.3 De l'eau potable à partir d'eau de surface 28
- 2.4 Autres méthodes de séparation 30
- 2.5 Complément : méthodes de séparation chromatographiques 31
- 2.6 Contrôle et approfondissement 33
Concepts importants

3 Modèle particulaire et états d'agrégation de la matière 35

- 3.1 La matière est constituée de particules 36
- 3.2 Le mouvement des particules 37
- 3.3 Modèle particulaire et états d'agrégation de la matière 38
- 3.4 Contrôle et approfondissement 41
Concepts importants

4 La réaction chimique 43

- 4.1 Les corps se transforment 44
- 4.2 Corps simples et corps composés 45
- 4.3 La réaction chimique et le modèle particulaire 46
- 4.4 La réaction chimique et l'énergie 46
- 4.5 Complément : air, oxygène et combustion 48
- 4.6 Complément : eau et hydrogène 52
- 4.7 Contrôle et approfondissement 55
Concepts importants

5 Relations quantitatives 59

- 5.1 La loi de conservation de la masse 60
- 5.2 La loi des proportions constantes 60
- 5.3 Les atomes et leurs masses 62
- 5.4 Formules chimiques 64
- 5.5 Formulation d'une équation chimique 67
- 5.6 Nombre de particules et quantité de matière 67
- 5.7 Equation chimique et calculs stœchiométriques 69
- 5.8 Comportement des gaz – La loi de Gay-Lussac 70
- 5.9 Les molécules – La loi d'Avogadro 72
- 5.10 Détermination des masses des particules de gaz 74
- 5.11 Complément : données concernant la composition des mélanges 75
- 5.12 Contrôle et approfondissement 77
Concepts importants

6 Classification périodique des éléments et structure de l'atome 79

- 6.1 Parenté chimique des éléments 80
- 6.2 Groupes d'éléments et classification périodique des éléments 86
- 6.3 Charge électrique et force électrique 87
- 6.4 Les constituants de l'atome 89
- 6.5 Le modèle nucléaire de Rutherford 90
- 6.6 Le noyau atomique – Les isotopes 92
- 6.7 La radioactivité 95
- 6.8 Le modèle en couches de l'enveloppe électronique 97
- 6.9 Structure de l'atome et classification périodique des éléments 101
- 6.10 Contrôle et approfondissement 103
Concepts importants

7 Molécules et substances moléculaires 107

- 7.1 La liaison covalente 108
- 7.2 La géométrie des molécules 111
- 7.3 La liaison covalente polarisée 113
- 7.4 Les molécules polaires 114
- 7.5 Les forces intermoléculaires 116
- 7.6 L'eau – Structure moléculaire et propriétés 118
- 7.7 Complément : les réseaux atomiques 121
- 7.8 Contrôle et approfondissement 124
Concepts importants

8 Les métaux 127

- 8.1 La classe des métaux 128
- 8.2 Propriétés et utilisations de quelques métaux importants 128
- 8.3 La liaison métallique et les propriétés des métaux 130
- 8.4 Les propriétés chimiques des métaux 132
- 8.5 Les alliages 132
- 8.6 Contrôle et approfondissement 132
Concepts importants

9 Sels 135

- 9.1 Le chlorure de sodium – un sel important 136
- 9.2 Ions en solution et sels fondus 139
- 9.3 La formation de sels à partir de métaux et de non-métaux 142
- 9.4 Structure et propriétés des sels 146
- 9.5 Formules et nomenclature des sels 150
- 9.6 La dissolution des sels 151
- 9.7 Hydrates de sels 153
- 9.8 Réactions de précipitation 154
- 9.9 Complément : transitions entre la liaison ionique et la liaison covalente 155
- 9.10 Contrôle et approfondissement 157
Concepts importants

10 Energie et réactions chimiques 159

- 10.1 Energie et transformations d'énergie 160
- 10.2 Energie et réactions chimiques 162
- 10.3 L'enthalpie de réaction 163
- 10.4 Complément : calcul d'enthalpies de réaction 166
- 10.5 Enthalpies de liaison et enthalpies de réaction 168
- 10.6 Pouvoir calorifique des combustibles et valeurs énergétiques des aliments 170
- 10.7 Complément : l'hydrogène dans les techniques énergétiques 171
- 10.8 Entropie – la force motrice des réactions chimiques 173
- 10.9 Contrôle et approfondissement 177
Concepts importants

11 Vitesse de réaction 179

- 11.1 Importance de la vitesse de réaction 180
- 11.2 Mesure et définition de la vitesse de réaction 181
- 11.3 Vitesse de réaction et concentration 182
- 11.4 Vitesse de réaction et état de division d'un réactif 184
- 11.5 Vitesse de réaction et température 186
- 11.6 Catalyse 188
- 11.7 Contrôle et approfondissement 192
Concepts importants

12 L'équilibre chimique 193

- 12.1 Etat d'équilibre chimique 194
- 12.2 La loi d'action de masse 195
- 12.3 Facteurs influençant l'équilibre chimique 197
- 12.4 La synthèse de l'acide sulfurique 201
- 12.5 La synthèse de l'ammoniac 204
- 12.6 Complément : les engrais 206
- 12.7 Contrôle et approfondissement 210
Concepts importants

13 Réactions acido-basiques 211

- 13.1 Solutions acides et basiques 212
- 13.2 Complément : évolution historique du concept acido-basique 213
- 13.3 Réaction acido-basique 215
- 13.4 Acides forts et acides faibles 218
- 13.5 Echelle des couples acide-base 220
- 13.6 Neutralisation 222
- 13.7 Titrage acide-base 224
- 13.8 Complément : titrage conductimétrique 226
- 13.9 L'autoprotolyse de l'eau 227
- 13.10 Le pH 229
- 13.11 Calculs simples de pH 231
- 13.12 Réactions acido-basiques en solutions salines 232
- 13.13 Indicateurs 234
- 13.14 Solutions tampons 235
- 13.15 Complément : l'acide carbonique, les carbonates et la dureté de l'eau 237
- 13.16 Contrôle et approfondissement 241
Concepts importants

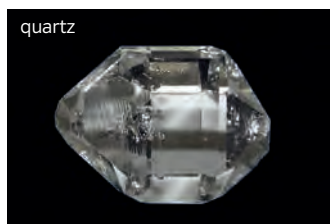
- 14 Réactions d'oxydoréduction et électrochimie 243**
 - 14.1 Les réactions d'oxydoréduction : des transferts d'électrons 244
 - 14.2 Le nombre d'oxydation 246
 - 14.3 Complément : la production de métaux à partir des oxydes métalliques 248
 - 14.4 La classification des couples redox 255
 - 14.5 Réactions des métaux avec des acides et des solutions acides 258
 - 14.6 Du courant électrique à partir de réactions d'oxydoréduction 260
 - 14.7 Piles et accumulateurs 264
 - 14.8 Piles à combustible 270
 - 14.9 L'électrolyse 272
 - 14.10 Complément : aspects quantitatifs de l'électrolyse 273
 - 14.11 Corrosion et protection contre la corrosion 274
 - 14.12 L'aluminium 278
 - 14.13 Contrôle et approfondissement 282
 - Concepts importants
- 15 Les hydrocarbures 285**
 - 15.1 Chimie organique – chimie des composés du carbone 286
 - 15.2 Complément : le charbon 288
 - 15.3 Gaz naturel et pétrole – formation, gisements et extraction 290
 - 15.4 Méthane – composant principal de beaucoup de mélanges gazeux naturels 291
 - 15.5 La série homologue des alcanes 293
 - 15.6 Nomenclature systématique des alcanes 296
 - 15.7 Propriétés physiques des alcanes 297
 - 15.8 Les réactions des alcanes 302
 - 15.9 La substitution radicalaire 305
 - 15.10 Complément : les halogénures d'alkyle 306
 - 15.11 Les cyclanes (ou cycloalcanes) 307
 - 15.12 Les alcènes 308
 - 15.13 L'addition électrophile 310
 - 15.14 La polymérisation : des matières plastiques à partir d'alcènes 312
 - 15.15 Complément : structure et propriétés des matières plastiques 314
 - 15.16 L'isomérisation des alcènes 316
 - 15.17 Les alcynes 318
 - 15.18 Le benzène – un hydrocarbure très particulier 320
 - 15.19 Complément : pétrochimie 323
 - 15.20 Contrôle et approfondissement 325
 - Concepts importants
- 16 Composés organiques de l'oxygène 327**
 - 16.1 L'éthanol, un alcool important 328
 - 16.2 La série homologue des alcools 331
 - 16.3 Les polyalcools 334
 - 16.4 L'oxydation des alcools 335
 - 16.5 Aldéhydes et cétones 336
 - 16.6 Vinaigre et acide acétique 339
 - 16.7 Acides carboxyliques 342
 - 16.8 Les esters obtenus à partir d'alcools et d'acides carboxyliques 344
 - 16.9 Complément : la polycondensation 348
 - 16.10 Contrôle et approfondissement 351
 - Concepts importants



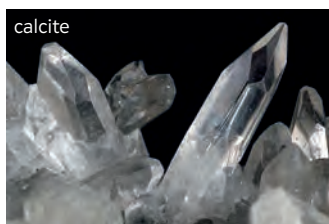
1 Même forme, substances différentes.



2 Même substance, formes différentes.



quartz



calcite



sel de cuisine



gypse

3 Diverses formes de cristaux.



4 Test de l'odeur en s'éventant avec la main.

1.1 | Méthodes simples de différenciation des substances

Tous les objets sont constitués de substances. Nous sommes confrontés chaque jour à un nombre important d'objets. Ces derniers ont une forme ou une apparence propres. Des objets de forme ronde sont représentés dans la > fig. 1. Ils sont constitués de matériaux différents. Ces matériaux sont appelés substances en chimie. Pour comparaison, la > fig. 2 montre des objets qui ont tous une forme différente, mais qui sont faits de la même substance.

Pour la description précise d'un objet, il est nécessaire d'indiquer aussi bien la ou les substances qui le composent que sa forme : on parle d'une boule de verre, d'un fil de cuivre, d'une assiette en porcelaine. Les substances peuvent être des *solides*, mais aussi des *liquides* (comme l'eau ou l'essence) ou des *gaz* (comme l'oxygène ou le gaz naturel). Si on compare différentes substances entre elles, on remarque qu'elles ont des propriétés différentes. Ces **propriétés de la matière** sont indépendantes de la forme ou de la taille de la portion de matière en question.

On distingue deux types de propriétés de la matière. Si on peut étudier la propriété de la matière sans que cela ne provoque une modification de la matière étudiée, alors on parle de **propriété physique**. Si, au contraire, l'étude de cette propriété provoque une transformation de la substance en une autre substance, alors il s'agit d'une **propriété chimique**. Aussi bien les propriétés physiques que chimiques dépendent de conditions extérieures telles que pression atmosphérique, température, présence d'autres substances, etc.

Les paragraphes suivants ont pour objectif de présenter quelques exemples de propriétés de la matière.

Apparence. Si on étudie une substance, on commence par voir d'abord sa *couleur*. Les métaux ont en plus de leur couleur un *aspect brillant* typique, qui souvent n'apparaît qu'après avoir poli leur surface. D'autres substances sont reconnaissables à leur *forme cristalline* (> fig. 3). On appelle *cristaux* les objets qui présentent, sans aucune préparation, des surfaces lisses et brillantes ainsi que des pointes et des arêtes nettes. L'usage d'une loupe ou d'un microscope est souvent requis pour l'étude de la forme du cristal. De nombreuses substances ne sont cependant pas reconnaissables à leur seule apparence : il est quasiment impossible de différencier du sucre glace d'autres poudres blanches.

Saveur. Quelques substances, comme le sucre ou le sel, sont reconnaissables à leur *saveur* particulière. Il existe cependant de nombreuses substances qui sont toxiques, même à faible dose. Il est donc très dangereux de tester la saveur de substances inconnues.

Odeur. Certains gaz ainsi que d'autres substances volatiles ont une *odeur* caractéristique. De nombreuses substances sont cependant nocives lorsqu'on les respire. C'est pourquoi il faut être très prudent lors d'un test olfactif. Afin de n'aspirer que de petites quantités de substance, on amène les vapeurs à soi à l'aide d'un geste de la main (▷ fig. 4).

Malléabilité. La cire et la pâte à modeler peuvent être travaillées à la main. Elles sont *malléables*. Si on essaie de plier une fine tige de verre ou de fer, on observe un comportement différent : le verre est *cassant* et se brise, alors que le fer est *déformable*. Les objets en caoutchouc sont malléables, mais ils reprennent leur forme initiale lorsqu'on annule la force de déformation. Le caoutchouc est *élastique*.

Dureté. Le plomb et la cire se laissent facilement rayer ; ils sont *mous*. Avec d'autres substances, comme le verre ou l'acier, cela est plus difficile. Ils présentent une plus grande *dureté*. Avec un diamant, il est possible de rayer n'importe quelle autre substance ; c'est le matériau le plus dur qu'on connaisse (▷ fig. 6).

Conductivité électrique et magnétisme. Si on compare la *conductivité électrique* d'un fil de fer, d'une tige en bois et d'une mine en graphite, on s'aperçoit que seuls le fer et le graphite conduisent le courant (▷ fig. 7). La conductivité électrique est une propriété typique des métaux et du graphite.

De plus, on peut facilement différencier le fer, le cobalt et le nickel des autres métaux, car ce sont les seuls qui sont attirés par des aimants. On appelle cette propriété le *magnétisme*.

Réaction au chauffage. Le *comportement lorsqu'on chauffe une substance* permet également d'apporter des indices quant à sa nature. Certaines substances qui ont une apparence très semblable se comportent d'une manière très différente lorsqu'elles sont chauffées.

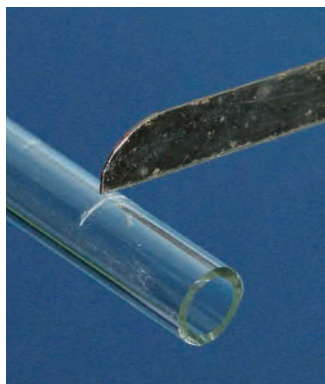
Un tube en verre maintenu dans la zone chaude de la flamme d'un brûleur devient incandescent, mou et malléable après un certain temps de chauffage (▷ fig. 8). Une fois refroidi, le verre montre exactement les mêmes propriétés qu'avant le chauffage. Seule sa forme a été changée. Un tel processus, durant lequel les propriétés de la matière ne sont modifiées que temporairement est appelé **processus physique**.

Une baguette de plexiglas, que l'on confondrait facilement avec du verre, brûle en produisant beaucoup de fumée si elle est maintenue dans une flamme. Il y a formation d'au moins *une nouvelle substance*, avec de *nouvelles propriétés*. Dans ce cas, on parle de **processus chimique**.

Lorsqu'on chauffe du sucre, il se forme tout d'abord un liquide brunâtre et visqueux qui sent le caramel. Si on continue à chauffer, de la fumée se dégage et un résidu noir et poreux se forme. La substance formée n'a plus aucune similitude avec la substance de départ qu'était le

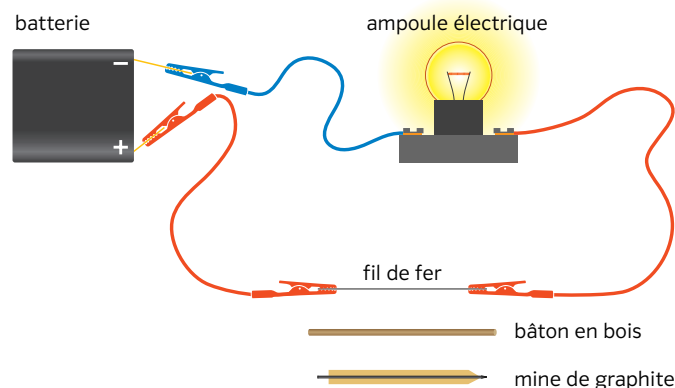


5 Malléabilité. A gauche : le soufre est cassant et se désagrège ; à droite : le cuivre est déformable.



Substance	Niveau de dureté
Cire de bougie Argile	très mou
Plomb Cuivre Pierre ollaire	mou
Fer Brique Verre de fenêtre	dur
Acier pour outils Quartz Diamant	très dur

6 Dureté. Un essai de rayure permet une classification simple.



7 Montage expérimental pour le test de la conductivité électrique de substances solides.

Dans le potassium, on constate qu'un électron occupe la couche N (4^e couche), alors que la couche M (la 3^e couche) dispose encore de la place pour 10 électrons supplémentaires. Cela est dû au fait que les deux couches sont subdivisées en sous-couches d'énergies différentes. Des 18 électrons de la couche M, il y en a 10 qui sont plus riches en énergie que les 2 électrons les plus pauvres de la couche N. Ainsi, dans le potassium, le dernier électron va se placer dans la sous-couche pauvre en énergie de la couche N. Dans l'atome de calcium, cette sous-couche est occupée complètement. Le prochain électron (dans l'atome de scandium) retourne dans la couche M qui sera totalement complétée pour les éléments qui suivent.

Dans toutes les couches avec $n \geq 3$, les électrons les plus riches en énergie d'une couche ont une énergie plus élevée que les électrons les plus pauvres en énergie de la couche située immédiatement au-dessus. Ainsi, les couches M, N, O, P et Q ne peuvent être complétées que si la couche située immédiatement au-dessus contient déjà des électrons.

E15 Ci-dessous les quantités d'énergie nécessaires (en MJ/mol) pour l'ionisation complète d'atomes de différents éléments, en commençant chaque fois par le premier électron arraché :

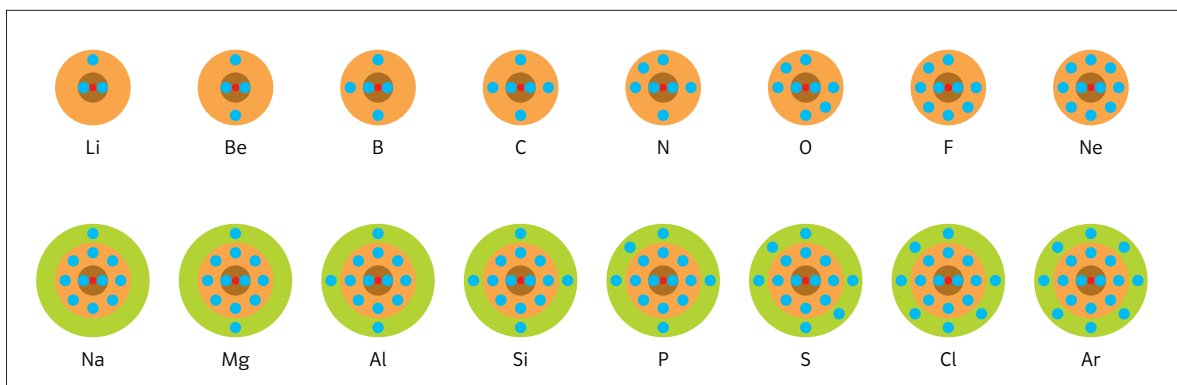
Mg: 0,7; 1,5; 7,7; 11; 14; 18; 22; 26; 32; 36; 170; 189.

Na: 0,5; 5; 7; 10; 13; 17; 20; 25; 29; 141; 159.

C: 1,1; 2,4; 4,6; 6,2; 38; 47.

a) Attribuez à chacune des valeurs le numéro de l'électron arraché. Le 1^{er} électron arraché porte le numéro 1. b) Reportez les résultats dans un diagramme. Abscisse: numéro de l'électron en commençant par 1; ordonnée: énergie d'ionisation (1 cm = 10 MJ/mol). Reliez les points appartenant au même atome et comparez les courbes obtenues.

E16 a) Quels sont les points communs des enveloppes électroniques des atomes qui, dans la \nearrow fig. 63, sont situés les uns sous les autres? b) Quels sont les points communs des atomes situés sur une même ligne (les uns à côté des autres)?



63 Modèle en couches de l'enveloppe électronique. Les électrons des différents niveaux d'énergie sont répartis dans les couches correspondantes. Pour une meilleure vue d'ensemble, les couches sont toutes représentées avec la même grandeur.

Nombre d'e ⁻	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Symbole	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Couche K	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Couche L	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Couche M	8	8	9	10	11	13	13	14	15	16	18	18	18	18	18	18	18	18
Couche N	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2	3	4	5	6	7	8

64 Configurations électroniques des atomes comportant de 19 à 36 électrons.

6.9 | Structure de l'atome et classification périodique des éléments

La classification périodique des éléments. Fondamentalement, on peut classer les éléments en **métaux** et **non-métaux**. Les métaux se caractérisent surtout par leurs très bonnes conductivités électrique et thermique. La frontière avec les non-métaux n'est pourtant pas clairement définie. Les éléments placés près de la ligne brisée de séparation dans le tableau périodique sont appelés **semi-métaux**. Leurs propriétés se situent entre celles des métaux et des non-métaux.

Comme on peut le voir dans la ► fig. 65, dans le tableau périodique, les métaux sont localisés à gauche de la ligne brisée des semi-métaux. Cette ligne conduit du bore à l'astate en passant par le silicium, l'arsenic et le tellure. Tous les éléments situés à droite des semi-métaux sont des non-métaux.

On distingue les huit **groupes principaux** des **groupes secondaires**, qui n'apparaissent que dans les périodes 4 à 7. Dans la forme courte du tableau périodique, seuls les groupes principaux sont représentés. Dans la version complète, les groupes principaux II et III sont séparés l'un de l'autre, afin de pouvoir y insérer, à partir de la 4^e période, les 10 groupes secondaires. Les éléments de ces groupes sont appelés *éléments des groupes secondaires* ou *métaux de transition*.

Dans les 6^e et 7^e périodes, il faudrait insérer 14 éléments supplémentaires comme groupe secondaire. Afin de disposer d'un système périodique plus compact, on les écrit le plus souvent sous la 7^e période. Ces éléments sont nommés *lanthanides* et *actinides*.

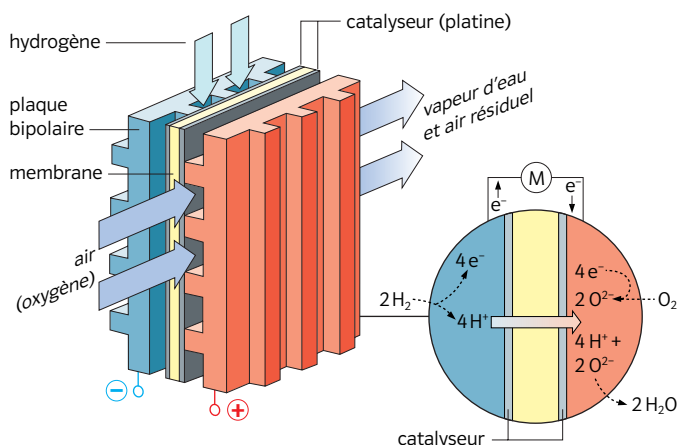
Structure de l'atome et classification périodique. La position d'un élément dans le tableau périodique est déterminée

P	Gr. princ.																		Groupes principaux					
	I	II	Métaux			Semi-métaux			Non-métaux										III	IV	V	VI	VII	VIII
1	¹ H		* tous les nucléides radioactifs																					² He
2	³ Li	⁴ Be																	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
3	¹¹ Na	¹² Mg	Groupes secondaires (métaux de transition)										¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar						
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr						
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc*	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe						
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La [↗]	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po*	⁸⁵ At*	⁸⁶ Rn*						
7	⁸⁷ Fr*	⁸⁸ Ra*	⁸⁹ Ac [↗]	¹⁰⁴ Rf*	¹⁰⁵ Db*	¹⁰⁶ Sg*	¹⁰⁷ Bh*	¹⁰⁸ Hs*	¹⁰⁹ Mt*	¹¹⁰ Ds*	¹¹¹ Rg*													
↗ Lanthanides				⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm*	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu							
↗ Actinides				⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np*	⁹⁴ Pu*	⁹⁵ Am*	⁹⁶ Cm*	⁹⁷ Bk*	⁹⁸ Cf*	⁹⁹ Es*	¹⁰⁰ Fm*	¹⁰¹ Md	¹⁰² No*	¹⁰³ Lr*							

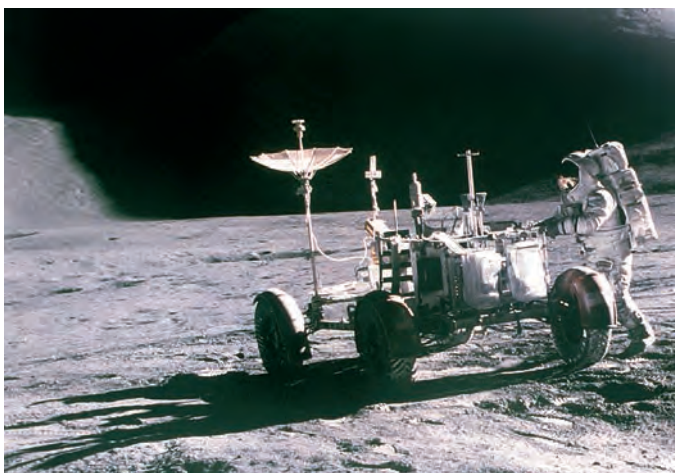
65 La classification périodique. Classification des éléments en métaux, semi-métaux et non-métaux.

Groupes	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1 K	¹ H 1							² He 2
2 K/L	³ Li 2/1	⁴ Be 2/2	⁵ B 2/3	⁶ C 2/4	⁷ N 2/5	⁸ O 2/6	⁹ F 2/7	¹⁰ Ne 2/8
3 K/L/M	¹¹ Na 2/8/1	¹² Mg 2/8/2	¹³ Al 2/8/3	¹⁴ Si 2/8/4	¹⁵ P 2/8/5	¹⁶ S 2/8/6	¹⁷ Cl 2/8/7	¹⁸ Ar 2/8/8
4 K/L/M/N	¹⁹ K 2/8/8/1	²⁰ Ca 2/8/8/2	³¹ Ga 2/8/18/3	³² Ge 2/8/18/4	³³ As 2/8/18/5	³⁴ Se 2/8/18/6	³⁵ Br 2/8/18/7	³⁶ Kr 2/8/18/8
5 K/L/M/N/O	³⁷ Rb 2/8/18/8/1	³⁸ Sr 2/8/18/8/2	⁴⁹ In 2/8/18/18/3	⁵⁰ Sn 2/8/18/18/4	⁵¹ Sb 2/8/18/18/5	⁵² Te 2/8/18/18/6	⁵³ I 2/8/18/18/7	⁵⁴ Xe 2/8/18/18/8

66 Forme courte du tableau périodique avec les périodes 1 à 5 et les configurations électroniques des atomes.



59 Schéma d'une pile à combustible. Pour l'approvisionnement en gaz, d'autres appareils sont nécessaires.



60 Véhicule lunaire avec pile à combustible.



62 Prototype d'une voiture à pile à combustible.

14.8 | Piles à combustible

Dans les centrales thermiques, c'est la combustion de gaz naturel, de mazout ou de charbon qui fournit l'énergie permettant la transformation de l'eau en vapeur d'eau. Celle-ci entraîne les turbines des générateurs produisant l'électricité. Le rendement global de ce type de centrale est relativement faible : autour des 40 %, en raison des pertes de chaleur (▷ chap. 10.1). Le **rendement** correspond au rapport de l'énergie obtenue sur l'énergie engagée. La pile à combustible, qui transforme l'énergie chimique stockée dans les combustibles directement en électricité, présente une solution intéressante, car son rendement peut aller jusqu'à 70 %.

Contrairement aux piles et accumulateurs, les piles à combustible oxydant, respectivement réducteur, des réactifs fournis de l'extérieur ; elles ne peuvent donc pas stocker l'énergie électrique. Ce sont uniquement des *transformateurs d'énergie*.

Les piles à combustible sont des piles galvaniques, qui doivent être continuellement alimentées de l'extérieur avec un oxydant et un réducteur.

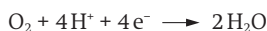
La pile à hydrogène. La plus connue des piles à combustible est la *pile à hydrogène*. Le réducteur (combustible) est l'hydrogène et l'oxydant est l'oxygène. Leur réaction redox, fortement exothermique, sert directement à la production d'électricité :



Le séparateur de la *pile à combustible de type PEMFC* (▷ fig. 59, de l'anglais, *proton exchange membrane fuel cell*, en français : PEMFC – pile à combustible à membrane échangeuse de protons) est une membrane synthétique, d'une épaisseur de 0,1 mm, recouverte des deux côtés de platine catalytique. Il sépare l'hydrogène de l'oxygène et ne laisse passer que des protons. Les protons sont produits par oxydation du côté anode de la membrane :



Du côté cathode de la membrane, ces électrons sont impliqués dans la réduction de l'oxygène :



L'alimentation régulière de la membrane en oxygène et en hydrogène est réalisée au niveau de deux plaques distinctes, appelées *plaques bipolaires*, servant en même temps d'électrodes pour la pile à combustible. Etant donné que les électrons n'arrivent pas à passer la membrane, ils sont acheminés par un conducteur électrique de l'anode à la cathode, créant ainsi un courant électrique continu utile. La ▷ fig. 59 (à gauche) montre schématiquement les processus se déroulant sur cette membrane.

Comme une seule de ces piles fournit une tension inférieure à 1 V, pour les applications techniques, un grand nombre de ces éléments sont branchés en série, appelés *stacks* (de l'anglais, *stack*, tas, pile).

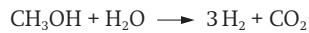
Utilisation des piles à combustible dans l'espace. Les sondes spatiales ont besoin d'énergie électrique. On ne peut utiliser ni des piles conventionnelles, à cause de leur poids élevé, ni des moteurs à combustion, à cause du vide d'air. L'énergie électrique nécessaire est produite par des piles à combustible; depuis cinquante ans environ, on utilise des piles à combustible alcalines (> fig. 60). Elles nécessitent de l'hydrogène et de l'oxygène ultrapurs. La moindre impureté dans ces gaz détruit la pile. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium.

Dans la vie de tous les jours, cependant, cette pile serait peu pratique à cause du besoin de gaz extrêmement purs, du prix élevé et des chutes de tension importantes en utilisation permanente.

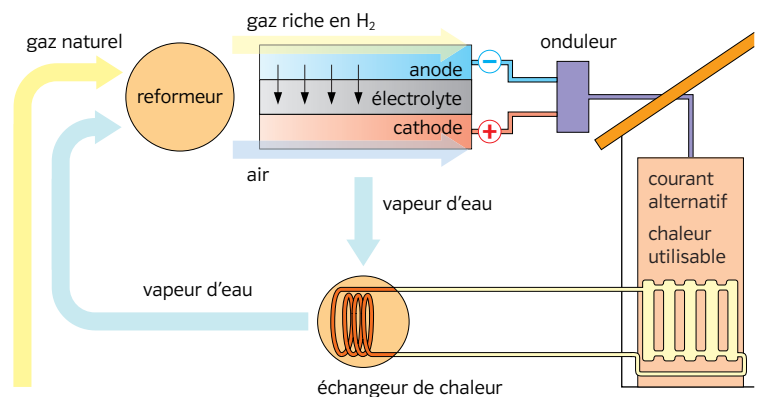
Les piles à combustible dans les immeubles. Pour satisfaire aux besoins de chauffage des immeubles, on a développé une *pile à combustible à haute température* qui fonctionne entre 800 °C et 1000 °C. Elle est construite avec des disques ou des tubes en céramique. Elle utilise du gaz naturel comme combustible et un oxyde comme électrolyte, d'où le nom de *pile à combustible à oxyde solide*. Le gaz naturel est introduit à l'anode, où il se décompose à haute température en donnant de l'hydrogène (reformage). La cathode est alimentée par un flux d'oxygène.

Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte solide de dioxyde de zirconium. Les réactions chimiques aux électrodes produisent de l'électricité et de la chaleur (> fig. 61).

Et à l'avenir? Des recherches récentes ont permis de développer des piles à combustible plus performantes et moins chères, aux applications multiples : véhicules, systèmes de chauffage, centrales électriques, téléphones portables, ordinateurs portables, et autres. C'est surtout dans le secteur automobile qu'on espère trouver des solutions performantes d'ici quelques années, ce qui résoudrait le problème de la pollution due aux gaz d'échappement. Actuellement, de nombreux prototypes sont déjà en phase de test sur route (> fig. 62). L'hydrogène nécessaire est liquéfié et conditionné dans des réservoirs spéciaux. Mais il peut aussi être produit à partir de méthanol, par reformage à 280 °C :



Le méthanol utilisé est obtenu à partir de gaz naturel.



61 Pile à combustible pour approvisionner une maison en électricité.

17.9 | Les enzymes

Les enzymes sont des biocatalyseurs (▷ chap. 11.6, la catalyse) pour toutes les réactions métaboliques dans les organismes. Les biotechnologies font également usage d'enzymes en dehors des cellules vivantes, comme pour la production du fromage, pour l'extraction du glucose à partir d'amidon ou, dans certains détergents (▷ chap. 18.5), pour décomposer les matières grasses ou les protéines. Les substances sur lesquelles les enzymes agissent sont appelées *substrats*. Les noms des enzymes sont souvent formés à partir du nom du substrat en utilisant la terminaison «-ase». Le nom de la réaction qui est catalysée est de plus souvent adjoint au nom du substrat : par exemple, l'enzyme *glucose oxydase* catalyse l'oxydation du glucose. En outre, l'usage de noms communs est encore fréquent, comme la trypsine ou la pepsine, deux enzymes participant à la digestion.

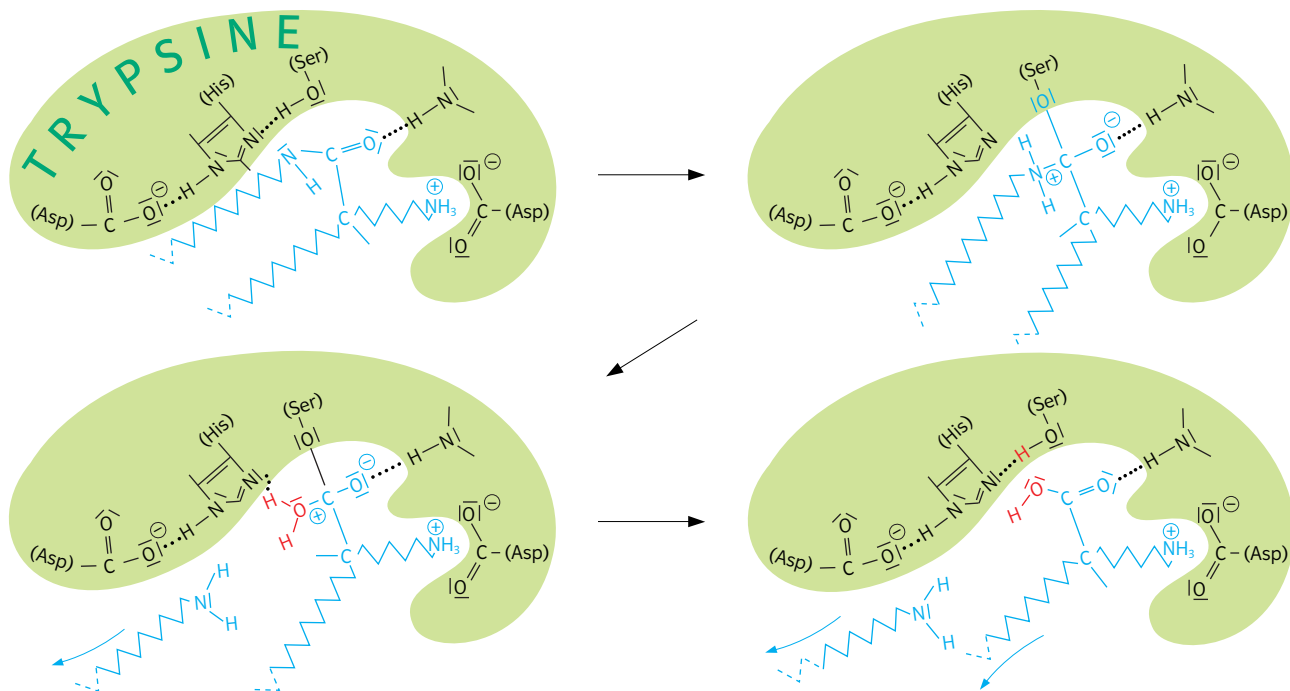
Les enzymes sont divisées selon le type de réaction catalysée. Il en existe six catégories principales :

1. *Oxydoréductases* : catalysent des réactions d'oxydo-réduction.
2. *Transférases* : transfèrent des groupes fonctionnels d'une molécule à une autre.
3. *Hydrolases* : scindent des liaisons covalentes en absorbant de l'eau.
4. *Lyases* : scindent des liaisons covalentes par des mécanismes non hydrolytiques ou oxydatifs.
5. *Isomérases* : conversion d'une molécule en l'un de ces isomères.

6. *Ligases* : catalysent la formation d'une liaison covalente entre deux molécules.

Structure des enzymes. Les enzymes sont des protéines globulaires (sphéroprotéines) dont la plupart font partie des protéines complexes. Pour être fonctionnelles, en effet, les chaînes polypeptidiques doivent être associées à une partie non peptidique (*cofacteur*). Les cofacteurs liés à la chaîne polypeptidique par des liaisons covalentes sont des groupements prosthétiques, alors que les cofacteurs qui peuvent être séparés facilement de la chaîne polypeptidique, sont appelés *coenzymes*. Certaines coenzymes sont présentes dans plusieurs enzymes différentes. Un des principaux rôles des coenzymes est de permettre le transfert de certains atomes ou groupes d'atomes d'une molécule à une autre. Seules les hydrolases ne possèdent pas de coenzymes.

Mode d'action des enzymes. Comme tous les catalyseurs, les enzymes modifient la vitesse des réactions dans lesquelles elles sont impliquées. La fonction des enzymes est liée à la présence dans leur structure (secondaire et tertiaire) d'un site particulier appelé *site actif*. Schématiquement, il a la forme d'une cavité ou d'un sillon dans lequel vont se fixer les substrats grâce à plusieurs liaisons faibles. Une fois fixés, les substrats vont réagir et se transformer en produits. Chaque enzyme reconnaît spécifiquement une ou plusieurs molécules de substrat (*spécificité de substrat*) selon un **principe de complémentarité de type clé-serrure**. Les enzymes ont des sites



74 Action enzymatique de la trypsine. La trypsine catalyse la rupture des liaisons peptidiques. La réaction se déroule dans une sorte de «poche» particulière qu'on appelle site actif.

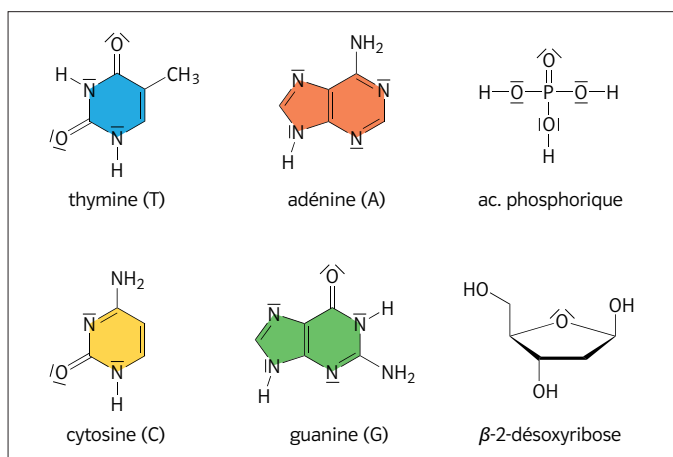
actifs qui vont orienter le substrat de telle sorte que la réaction chimique désirée puisse se dérouler (▷ fig. 74). La notion de complémentarité de type clé-serrure a été imaginée en 1895 déjà, mais la compréhension de ce mécanisme a été affinée en 1959 avec la présentation du modèle de l'ajustement induit (« *induced-fit-model* »). L'enzyme est une molécule dynamique et pas seulement statique : le substrat modifie en effet la conformation de l'enzyme lorsqu'il se fixe à elle, permettant ainsi la réaction. Une augmentation de la température, un changement de pH ou la présence d'ions de métaux lourds peuvent modifier la structure d'une enzyme et changer la géométrie des sites actifs. En conséquence, l'activité enzymatique peut être réduite, voire totalement supprimée.

17.10 | Les acides nucléiques – des gènes aux protéines

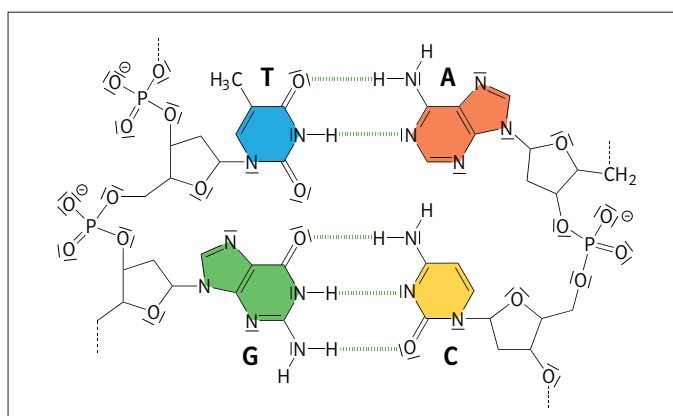
Une substance riche en phosphore, baptisée nucléine (du latin *nucleus*, le noyau), a été isolée en 1869 à partir de noyaux cellulaires par FRIEDERICH MIESCHER (1844-1895). Elle fait partie des acides nucléiques. Il existe deux types d'acides nucléiques : l'*acide désoxyribonucléique* (ADN), identique à la nucléine découverte par MIESCHER, et l'*acide ribonucléique* (ARN). On utilise cependant souvent la dénomination anglaise pour ces molécules : DNA (*desoxyribonucleic acid*) et RNA (*ribonucleic acid*).

Les acides nucléiques sont, comme les protéines, des macromolécules non ramifiées. La structure et la fonction de l'ADN ont été élucidées en 1953 par JAMES WATSON (né en 1928), FRANCIS CRICK (1916-2004) et ROSALIND FRANKLIN (1920-1958).

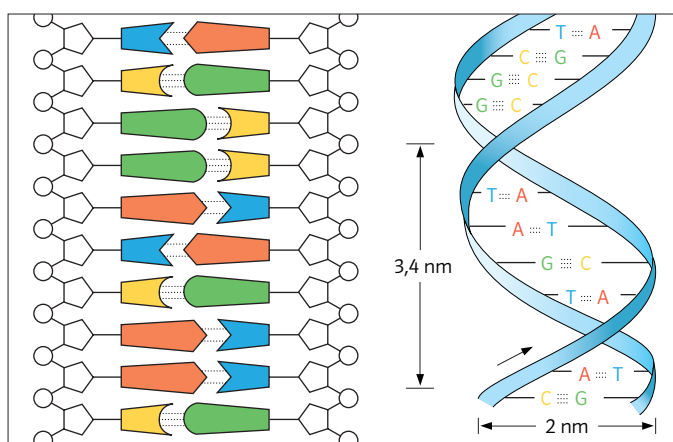
L'acide désoxyribonucléique (ADN). Les noyaux cellulaires de tous les organismes contiennent de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Ce sont des macromolécules qui atteignent lorsqu'elles sont dépliées une longueur de plusieurs centimètres (longueur totale des 46 molécules d'ADN d'une cellule humaine : 205 cm) et qui ont une forme spirale. Lorsque les cellules se préparent à la division cellulaire, tout leur ADN se compacte dans les chromosomes. En analysant l'ADN, on constate qu'il ne contient que six éléments constitutifs différents : de l'acide phosphorique, du 2-désoxyribose (un monosaccharide de la famille des pentoses) et les quatre bases organiques azotées *adénine* (A), *cytosine* (C), *guanine* (G) et *thymine* (T) (▷ fig. 75). Les molécules d'ADN sont composées de deux brins antiparallèles enroulés ensemble en une structure hélicoïdale. Le squelette de chaque brin est constitué par l'alternance de désoxyriboses et de groupes phosphate. Les sucres sont liés entre eux par les groupes phosphate qui forment des liaisons phosphodiesteres entre les atomes de carbone 3' et 5' de deux désoxyriboses adjacents. Chaque pentose porte encore l'une des quatre bases azotées. Un *nucléotide* est l'ensemble formé par un pentose, un groupe phosphate et une base azotée. La polycondensation de nucléotides donne un acide nucléique. Les bases



75 Les molécules constitutives de l'ADN.



76 Appariement des bases dans l'ADN.



77 Structure de la double hélice de l'ADN. Les deux brins sont antiparallèles.

des nucléotides des deux brins d'une molécule d'ADN sont reliées, deux à deux, par des ponts hydrogène et sont disposées un peu comme les barreaux d'une échelle. A cause de contraintes géométriques, seuls certains appariements sont possibles entre les bases, à savoir A::T et G::C (▷ fig. 76). Une molécule d'ADN forme une structure en double hélice (▷ fig. 77). Les 46 molécules d'ADN d'une cellule humaine contiennent au total plus de $3 \cdot 10^9$ paires de nucléotides.

L'acide ribonucléique (ARN). L'ARN ressemble à l'ADN, mais avec quelques différences importantes : les molécules ne sont constituées que d'un brin au lieu de deux ; elles n'ont pas de 2-désoxyribose, mais du ribose ; la thymine est remplacée par l'uracile ; elles sont beaucoup plus courtes que celle de l'ADN ; elles sont dégradées en quelques minutes ou quelques heures dans les cellules vivantes, alors que l'ADN peut durer des années. Elles peuvent former parfois des boucles par appariement entre les bases azotées de la même molécule.

L'hypothèse « Un gène – un polypeptide ». Les caractéristiques de chaque espèce sont stockées dans son ADN. Les gènes contiennent les informations relatives à la formation des enzymes et des autres peptides. La séquence d'acides aminés qui détermine les caractéristiques de chaque protéine est codée dans l'ADN. Ces informations ne peuvent être utilisées qu'avec l'aide d'enzymes lors de réactions métaboliques.

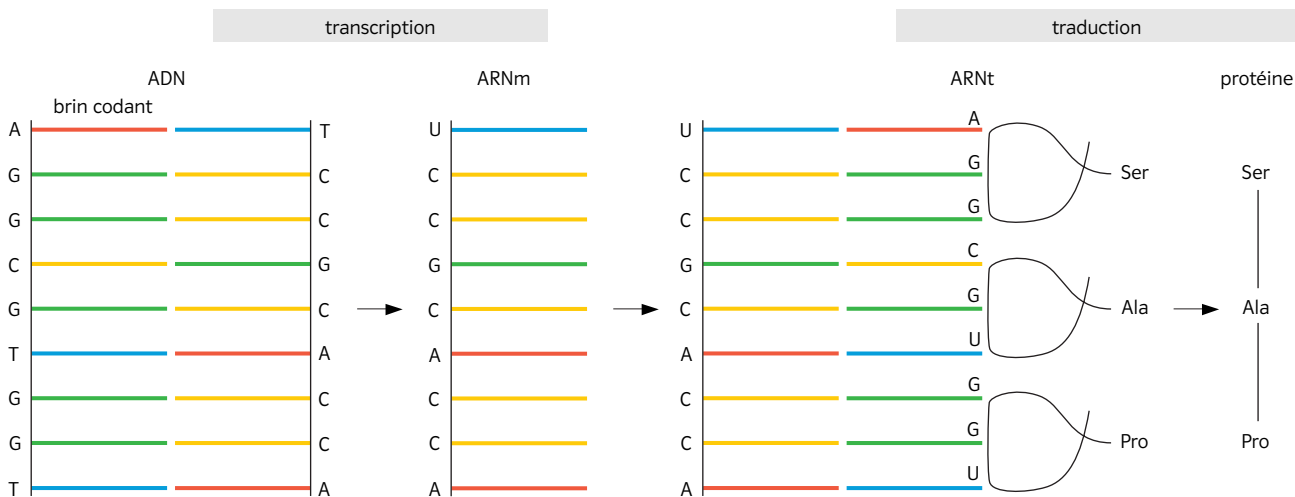
La section d'une molécule d'ADN qui contient l'information complète pour la formation d'un polypeptide est un gène.

Transcription et traduction (▷ fig. 78).

La transcription : cette première étape se déroule dans le noyau de la cellule et aboutit à la réalisation de multiples copies de l'information génétique à mettre en œuvre. La molécule d'ADN est séparée localement en ses deux brins complémentaires. Un des deux brins, le *brin codant*, est copié sur une certaine longueur (qui correspond à un gène) par une enzyme spécifique, l'ARN polymérase. Ces duplicatas ainsi réalisés sont les ARN messagers (ARNm), qui sortent ensuite du noyau pour aller dans le cytoplasme de la cellule.

La traduction : la deuxième étape de ce processus est la synthèse des polypeptides à partir d'un brin d'ARNm. Dans le cytoplasme, les polypeptides vont être synthétisés par des ribosomes. Une autre sorte d'ARN, l'ARN de transfert (ARNt) est utilisé dans ce processus. Chaque ARNt possède à l'une de ses extrémités un site de liaison pour un acide aminé spécifique et a une séquence de trois bases, appelée *anticodon*, dans la partie opposée de sa structure. Le ribosome apparie un ARNt selon la séquence de l'ARNm et vérifie que l'anticodon corresponde bien à la séquence de trois bases, le codon, sur l'ARNm. Pour chaque acide aminé, il existe donc un ARNt spécifique. Le ribosome assemble les acides aminés les uns après les autres, selon la séquence de l'ARNm, pour former le polypeptide.

Le code génétique. La séquence des bases de la chaîne d'ADN contient les informations pour la synthèse des protéines. Ces informations sont, d'une certaine manière, cryptées. Ce cryptage est en fait le *code génétique*. Chaque acide aminé a un code identifiable par une séquence de trois bases (codon). Avec les quatre bases différentes, il y a donc $4^3 = 64$ triplets de bases possibles. Comme il n'y



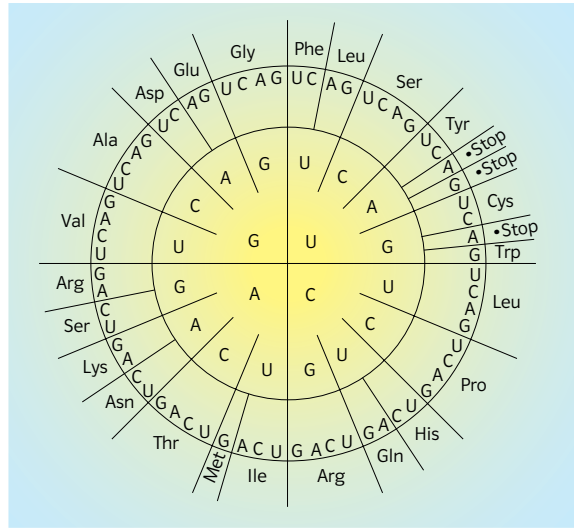
78 Biosynthèse des protéines. La suite des acides aminés est codée par la séquence des bases de l'ADN.

a que 20 acides aminés différents dans les protéines, chaque acide aminé peut être codé par plusieurs triplets différents. Trois codons ne codent cependant pas pour des acides aminés, mais sont un signal de fin de lecture pour les ribosomes (*codon stop*). Le ribosome sait alors que le polypeptide est terminé et il arrête la lecture de l'ARNm. Le code génétique est le même pour tous les êtres vivants et il est généralement donné en séquences de bases d'ARNm (▷ fig. 79).

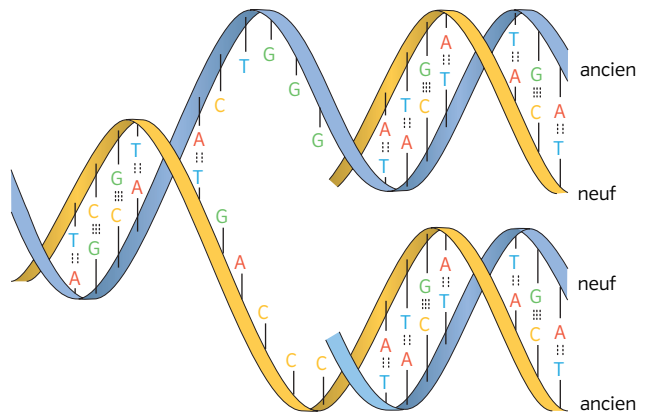
La duplication (réplication) de l'ADN. A chaque division cellulaire, l'ensemble du matériel génétique est transféré aux cellules filles. Il est donc nécessaire d'effectuer une copie identique de l'ADN de la cellule mère avant la division. C'est ce qu'on appelle la *duplication*.

Dans ce processus complexe, plusieurs enzymes sont impliquées. Tout d'abord, un des deux brins de l'ADN à répliquer est coupé en un endroit (origine de répllication) et une portion de la double hélice est déroulée et séparée en simples brins. Ensuite, conformément à l'appariement spécifique des bases, des nucléotides complémentaires aux brins d'ADN sont ajoutés et liés (▷ fig. 80). Chaque simple brin est donc le support de l'information pour former un nouveau brin complémentaire (brin néoformé). Deux molécules d'ADN identiques sont ainsi synthétisées et chacune est composée d'un brin parental et d'un brin néoformé. La fidélité finale de la duplication est d'une erreur pour 109 bases dupliquées.

Les mutations. Les bases de l'ADN ou leur séquence peuvent subir des modifications à la suite de l'exposition à des rayons de haute énergie (UV, X, radioactivité) ou à des substances particulières. On appelle ces modifications des *mutations* et on parle d'*agents mutagènes* pour les causes de ces changements. A la suite d'une mutation, d'autres bases vont être utilisées lors de la duplication suivante, et la séquence nucléotidique sera altérée. Une grande partie des dommages causés par des mutagènes est éliminée par des enzymes de réparation. Ils suppriment les sections endommagées et les remplacent, en utilisant pour cela le brin non muté comme modèle. Ce dernier a donc une fonction de copie de sauvegarde. La *variabilité* de l'ADN a cependant joué un rôle dans l'*évolution des espèces* en produisant des mutations, dont certaines se sont révélées favorables et ont été avantagées par la *sélection naturelle*.



79 Le code génétique. Le schéma indique la séquence des nucléotides de l'ARN messager pour chaque acide aminé. On le lit de l'intérieur vers l'extérieur.



80 Principe de la duplication de l'ADN. Les molécules produites sont des copies parfaites.