

**PHYSIQUE CHIMIE
TERMINALE S**

FICHES DE REVISION CHIMIE

CH08 TRANSFORMATIONS LENTES, TRANSFORMATIONS RAPIDES, FACTEURS CINÉTIQUES

Oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Réducteur : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

Couple d'oxydoréduction : couple constitué par un oxydant et sa base conjugué

Réaction d'oxydoréduction : réaction mettant en jeu un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un deuxième couple.

Dosage d'oxydoréduction : doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration molaire dans cette solution.

Dans le cas d'un dosage d'oxydoréduction, l'espèce dosée est un oxydant ou un réducteur, l'espèce titrante est respectivement un réducteur ou un oxydant.

Equivalence : l'équivalence est définie comme l'état du système chimique pour lequel les réactifs sont entièrement consommés, il y a donc changement de réactif limitant.

Une transformation est dite **instantanée** lorsque l'évolution du système est si rapide que la réaction semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

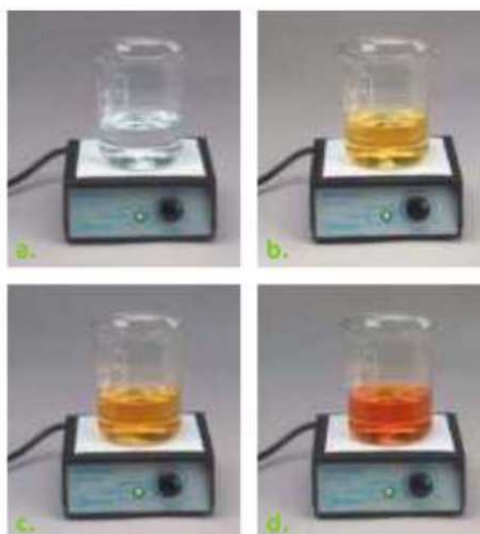
Facteurs cinétiques : grandeurs qui vont influencer sur la durée d'une transformation chimique (**température** et **concentration**).

Catalyseur : espèce chimique capable de modifier la vitesse d'une réaction sans changer l'état d'équilibre du système (il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction).

Pour une observation à l'œil nu, une transformation est dite **rapide** lorsqu'elle paraît terminée dès que les réactifs entrent en contact.

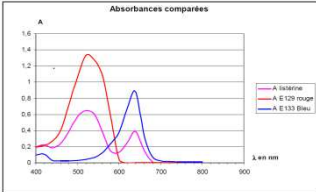
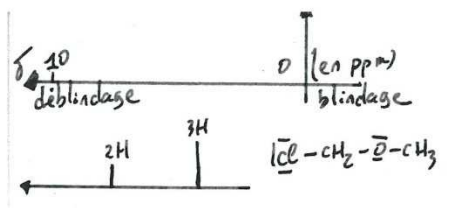
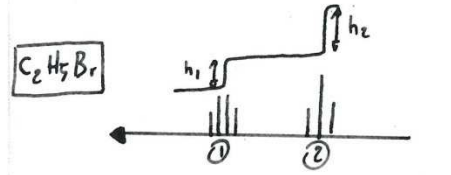


Réaction rapide entre les ions fer(II) et les ions permanganate.



Formation lente du diiode lors de la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée en solution acide.

CH 04 ANALYSE SPECTRALE

Spectroscopie	I.R.	U.V. / Visible	RMN
Domaine spectral	2,5 μm $< \lambda <$ 20 μm 4000 cm^{-1} $< \sigma <$ 500 cm^{-1}	<u>visible</u> : 800 nm - 400 nm <u>proche-UV</u> : 400 -200 nm <u>UV-lointain</u> : 200 nm - 10 nm	Ondes hertziennes $\lambda > 1 \text{ m}$
Excitation de la molécule	Vibration des liaisons Angles et longueurs	Transitions électroniques vers les orbitales antiliantes	Orientation des spins nucléaires dans un champ magnétique
Renseignements fournis	<p>Spectre de transmittance T en fonction du nombre d'onde</p> <p>Nature des liaisons et groupes fonctionnels</p> <p>De 600 à 1000 cm^{-1} : bandes de vibrations de déformation (structures cycliques, éthyléniques...)</p> <p>- De 1000 à 1500 cm^{-1} : empreinte digitale de la molécule (complexe) Elle ne permet aucune détermination mais différencie deux molécules ayant le même groupe fonctionnel.</p> <p>- De 1500 à 4000 cm^{-1} : bandes de vibrations d'élongation ou de valence identifiant une liaison ou un groupe fonctionnel.</p>	<p>A = - log T I/I₀ = T transmittance</p> <p>La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique.</p> <p><u>Systèmes insaturés</u> <u>Systèmes conjugués</u></p> <p>λ augmente au fur et à mesure que le nombre de doubles liaisons augmente.</p>	<p><i>RMN du proton</i> Environnement du proton Nombre de H voisins Eléments structuraux δ est le déplacement chimique.</p> <ul style="list-style-type: none"> S'il y a peu de groupes attracteurs - : blindage, δ est faible Présence de cycle aromatique : δ est fort, déblindage Si distance augmente par rapport au groupe attracteur, δ diminue, blindage Si effet stérique δ augmente, déblindage Couplage : fragmentation des signaux par interaction entre protons non-équivalents <p><u>Règle de Pascal</u> : le nbre de raies du proton H couplé à un groupe de n protons équivalents est n+1</p> <p>Méthode d'interprétation :</p> <ul style="list-style-type: none"> Courbe d'intégration $\delta > 9,5$ RCOOH RCHO ou phénol Nature du signal: singulet, multiplets <p>Formule semi-développée</p>
		 <p><i>C₂H₅Br</i></p>  <p>on mesure $\frac{h_2}{h_1} = 1,5 \Rightarrow 5H$ donc ① 2H ② 3H</p> <p><u>Règle de Pascal</u> ① 4 pics \Rightarrow 3H identiques \Rightarrow -CH₃ ② 3 pics \Rightarrow 2H identiques \Rightarrow -CH₂</p> <p>signaux: ② CH_3 - CH₂ - Br ①</p>	

CH 08 SUIVI TEMPOREL D'UNE REACTION CHIMIQUE

Facteurs cinétiques :

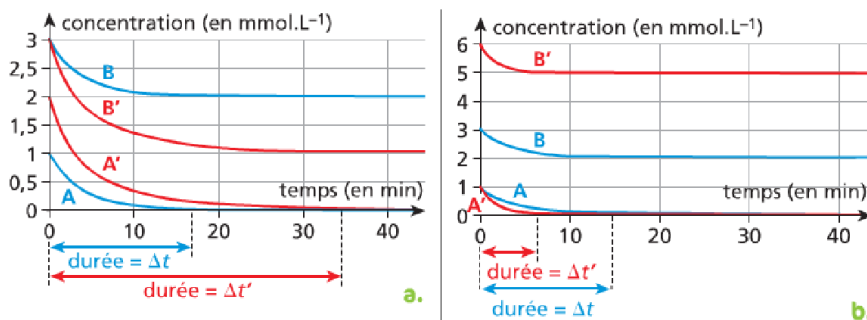
a. La température :

La vitesse de réaction augmente quand la température augmente.

b. La concentration initiale des réactifs :





La vitesse volumique de réaction augmente quand la concentration initiale des réactifs augmente.

Si la concentration des réactifs est modifiée, la durée de la réaction est modifiée.
 Si la concentration initiale du réactif limitant est augmentée, la durée de la réaction augmente (a) ; si la concentration initiale du réactif en excès est augmentée, la durée de réaction diminue (b).

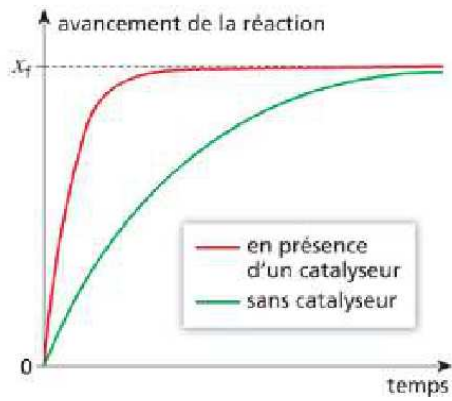


La catalyse

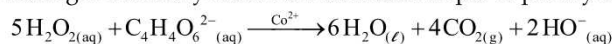
- Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction sans entrer dans le bilan de la réaction, sans modifier l'état final du système, sans subir de modification permanente (il retrouve sa forme originelle en fin de réaction).

Catalyse homogène	Catalyse hétérogène	Catalyse enzymatique
<p>Le catalyseur et les réactifs forment un mélange homogène, par exemple en solution aqueuse.</p>  <p>Les catalyseurs homogènes les plus courants sont les ions H⁺ et les cations métalliques.</p>	<p>Le catalyseur et les réactifs forment un mélange hétérogène.</p>  <p>Les catalyseurs hétérogènes les plus fréquents sont les métaux et les oxydes métalliques.</p>	<p>Le catalyseur est une enzyme (protéine dont le nom se termine en général par -ase).</p>  <p>Les enzymes présentent des cavités qui ont une structure spatiale spécifique sur laquelle seuls les réactifs de forme adaptée peuvent se fixer, à la manière d'une clé dans une serrure.</p> 

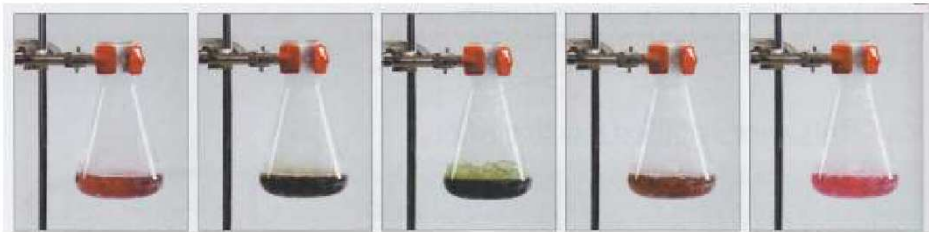
- Un catalyseur est **sélectif** si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions spontanées, il accélère préférentiellement l'une d'elles.



Exemple : catalyse homogène de l'oxydation des ions tartrate par le peroxyde d'hydrogène

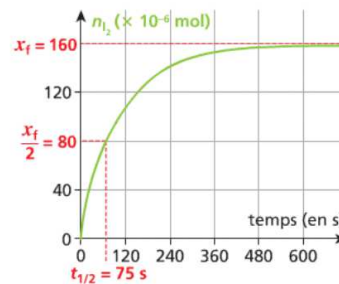


Cette transformation est très lente à température ambiante, mais elle peut être catalysée par les ions cobalt(II) de couleur rose en solution aqueuse. Au cours de la transformation, les ions $\text{Co}^{2+}{}_{(\text{aq})}$ sont transformés en ions cobalt(III) $\text{Co}^{3+}{}_{(\text{aq})}$ de couleur verte. Ils sont régénérés en fin de réaction, et ni les ions $\text{Co}^{2+}{}_{(\text{aq})}$, ni les ions $\text{Co}^{3+}{}_{(\text{aq})}$ dans l'équation de réaction.



Temps de demi réaction : le temps de demi réaction, noté $t_{1/2}$, est atteint lorsque l'avancement de la réaction x est égal à la moitié de l'avancement maximal.

$$\text{à } t = t_{1/2}, x(t_{1/2}) = \frac{x_{\text{max}}}{2}$$



Vitesse volumique de réaction : on appelle vitesse volumique de réaction $v(t)$ à l'instant t la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction x divisée par le volume du milieu réactionnel V . Elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La vitesse d'une réaction est maximale à l'instant initial, décroît, puis s'annule lorsque la réaction arrive à son terme.

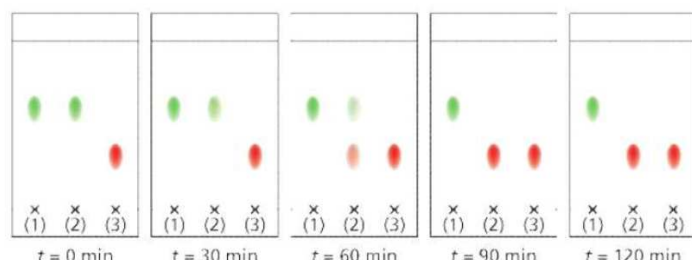
Rappelons que si on connaît la courbe $x=f(t)$, on peut facilement commenter l'évolution de la vitesse car celle-ci est proportionnelle au coefficient directeur de la courbe $x=f(t)$.

Techniques de suivi d'une transformation chimique:

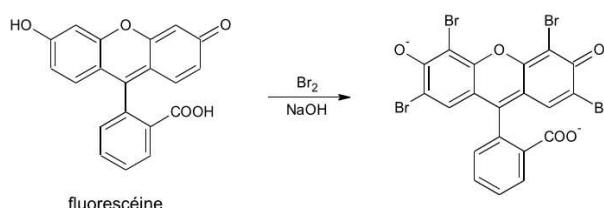
Non-destructive : mesure du pH, de la conductimétrie, de l'absorbance par un spectrophotomètre, du volume de gaz formé ou consommé

Destructive : on réalise un dosage d'une entité chimique consommée ou produite

Un autre exemple de suivi de transformation : la CCM



Exemples de CCM réalisées lors de la réaction entre de la fluorescéine et du dibrome. Les CCM ont toutes été éluées dans les mêmes conditions suite au dépôt de fluorescéine (1), du mélange réactionnel (2) et d'éosine (3).



Utilisation de la conductimétrie :

$$G(t) = \frac{S}{L} \times \sigma(t) = k \times \sigma(t) \quad ; \quad \sigma(t) = \sum_i \lambda_i \times C_i$$

Donc pour un couple d'ions (M^+ , X^-) on a : $\sigma = \lambda_{(M^+)} \cdot [M^+] + \lambda_{(X^-)} \cdot [X^-]$

ATTENTION !!! Les concentrations sont en mol.m^{-3}

On mesure la conductance G ou la conductivité σ à différents instants au cours de l'évolution du mélange réactionnel. On recherche la relation entre G ou σ et les concentrations de réactifs ou de produits. On en déduit une relation entre l'avancement $x(t)$ et $G(t)$ ou $\sigma(t)$ à partir du tableau d'avancement.

Exemple : $\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{ROH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; l'un des produits de la réaction l'acide chlorhydrique est ionique, la solution laisse passer le courant donc on peut mesurer sa conductance.

Utilisation de la spectrophotométrie :

Loi de Beer-Lambert : $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times l \times c = k \times c$

$\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante

l : longueur de la cuve

c : concentration de la solution en mol/L

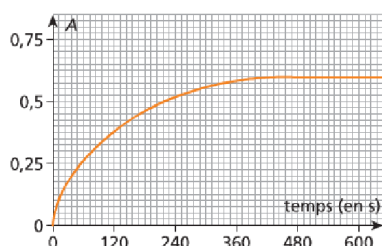
k : coefficient de proportionnalité entre A et c

Condition d'application : lumière monochromatique, concentration pas trop grande, solution homogène.

On détermine λ_{\max} pour le réactif ou le produit coloré de la réaction dont on veut suivre l'évolution. Puis on réalise des mesures de A à différentes concentrations pour tracer la droite $A = f(C)$. Enfin, on effectue les mesures de A à différents instants pour le mélange réactionnel placé dans la cuve. On en déduit l'évolution $C = f(t)$ du produit ou du réactif coloré, puis l'avancement $x = f(t)$ à partir du tableau d'avancement.

Exemple : Suivi de la réaction $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ où seul I_2 est coloré.

Par exemple, l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée peut être suivie par spectrophotométrie. Le coefficient d'extinction molaire du diiode est $k_{12} = 114 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'étude est menée sur un système de volume total $V = 30 \text{ mL}$, avec les quantités initiales $n(\text{H}_2\text{O}_2)_i = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $n(\text{I}^-)_i = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.



Utilisation d'un dosage

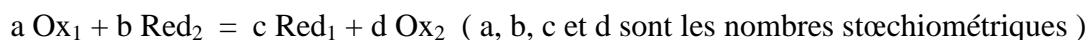
On réalise le mélange réactionnel à un instant fixé à $t=0$, puis on laisse le mélange évoluer. Pour suivre son évolution on dose la quantité de l'un des réactifs restant ou de l'un des produits formé au cours de l'avancement de la réaction. Il faut alors fractionner le mélange en différentes portions qui seront ensuite dosées à différents instants.

Pour connaître la composition du mélange à un instant précis, on stoppe l'avancement de la réaction pendant le dosage par la trempe de l'échantillon qui consiste à le diluer dans l'eau glacée.

La connaissance de l'évolution $n = f(t)$ ou de $C = f(t)$ de l'un des réactifs ou produit de réaction permet de déduire l'avancement $x = f(t)$ à partir du tableau d'avancement.

Les réactions d'oxydoréduction

Ce sont des réactions dans lesquelles interviennent deux couples d'oxydoréduction Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 avec un transfert d'électrons d'un réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre :



Le réducteur 2 cède des électrons à l'oxydant 1 qui les capte. L'oxydant se transforme alors en réducteur et le réducteur en oxydant suivant les couples : $\text{Ox}_1 + n\text{e}^- = \text{Red}_1$ et $\text{Red}_2 = \text{Ox}_2 + n'\text{e}^-$.

Identifier les réactifs, l'oxydant et le réducteur ainsi que les couples correspondants. Ecrire les 2 demi équations en appliquant la conservation de la matière (en utilisant H_2O pour O et H^+ pour H). En déduire l'équation de la réaction par équilibre des électrons transférés et somme des demi équations.

Principe d'un dosage destructif

Doser (ou titrer) une espèce chimique (molécule ou ion) en solution, c'est **déterminer sa concentration molaire** dans la solution considérée.

On utilise une réaction chimique.

Le **réactif titré** est l'espèce dont on veut déterminer la concentration, il est contenu dans la **solution à doser**.

On utilise une **solution titrante** contenant un **réactif titrant** choisi en fonction de l'espèce à doser.

Le matériel nécessaire au dosage est :

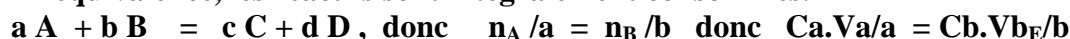
- Un dispositif d'agitation magnétique
- Un bécher ou erlenmeyer
- Une burette graduée

- On verse à l'aide de la burette la solution titrante dans la solution à titrer. Il se produit alors la **réaction de dosage** qui met en jeu le réactif titré et le réactif titrant. Celle-ci peut être soit acido-basique, soit d'oxydoréduction.
- Pour qu'une réaction chimique soit utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit :
 - **Univoque** : il faut que les deux réactifs, titré et titrant, réagissent selon une seule et unique réaction.
 - **Totale** : Un des deux réactifs mis en présence doit disparaître complètement.
 - **Rapide**.
- Jusqu'à quand faut-il verser la solution titrante ?
On verse la solution titrante jusqu'à ce que le réactif titré est totalement réagi.
On atteint alors l'équivalence.

Au cours du dosage, les réactifs réagissent dans les proportions stœchiométriques.

Avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant (à chaque fois que l'on en verse, il disparaît).

A l'équivalence, les réactifs sont intégralement consommés.



Après l'équivalence, le réactif titrant est introduit en excès (il n'y a plus de réactif titré donc plus de réaction).

- Que se passe-t-il au niveau de l'avancement de la réaction ?
A chaque ajout de réactif titrant, l'avancement est maximal. A l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés est l'avancement prend la valeur x_{eq} .
- Repérage de l'équivalence :
C'est le but de chaque dosage, repérer l'équivalence et noter le volume de solution titrante que nous avons introduit. On peut effectuer ce repérage soit par :
 - Un **changement de couleur du milieu réactionnel** (fréquent en oxydoréduction).
 - Un **changement de couleur d'un indicateur coloré**. Il a été introduit préalablement au dosage dans la solution à titrer.
 - Le tracé d'une courbe

CH09 REPRESENTATION SPATIALE DES MOLECULES

Chiralité

Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

Configuration

Disposition spatiale des divers atomes de la molécule considérée comme rigide.

Une molécule chirale et son image dans un miroir plan sont appelées **énantiomères**.

Un mélange équimolaire de deux énantiomères, **mélange racémique**,

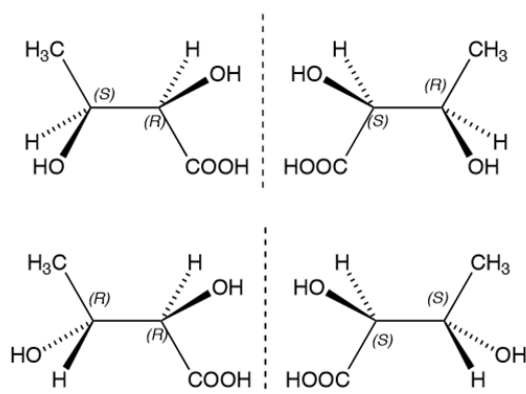
La chiralité est souvent due à la présence d'un carbone asymétrique

Diastéréoisomères : deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images énantiomères.

Configuration *Z* et *E* : de type $ABC=CA'B'$ Si les deux groupes prioritaires sont en position relative *cis* (*situés du même côté de la double liaison*), alors la double liaison est de configuration *Z*, sinon elle est de configuration *E*.

Configuration due à 2 carbones asymétriques :

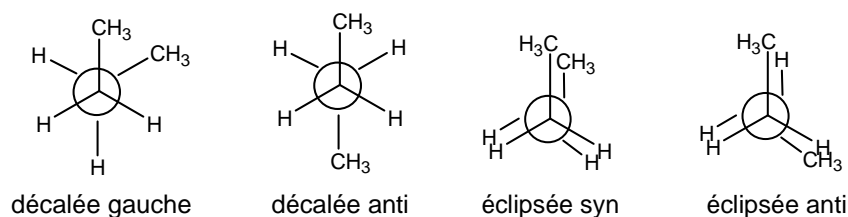
Formules stéréochimiques des stéréoisomères :



Sur chacune des deux lignes précédentes, nous avons un couple d'énantiomères. Deux stéréoisomères n'appartenant à la même ligne sont **diastéréoisomères**. Les relations de diastéréoisométrie peuvent être résumées par les flèches à deux têtes :

Configuration

On appelle conformations d'une molécule de configuration définie, les diverses dispositions spatiales de ses atomes qui ne se différencient que par une rotation autour de certaines de ses liaisons simples.



CH10 TRANSFORMATION EN CHIMIE ORGANIQUE

Modification de chaîne, de groupes caractéristiques

1. Conservation du nombre de d'atomes de carbone : le **reformage**

Isomérisation : transformer un hydrocarbure en un isomère plus ramifié

Déshydrogénation : formation de double liaison carbonée

Cyclisation : formation d'un cycle

2. Diminution du nombre d'atomes de carbone : le **craquage**

Procédé permettant de casser une molécule en molécules à chaînes carbonées plus courtes.

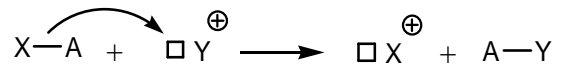
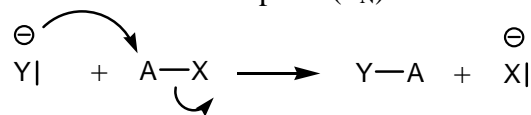
3. Augmentation du nombre d'atomes de carbone : **polymérisation**

Procédé permettant de rallonger une molécule pour former une macromolécule : de petites molécules monomères s'additionnent pour former une chaîne carbonée plus longue, le polymère.

Grandes catégories de réactions en chimie organique

☛ Réactions de substitution : remplacement d'un atome ou d'un groupe d'atomes du substrat par un réactif.

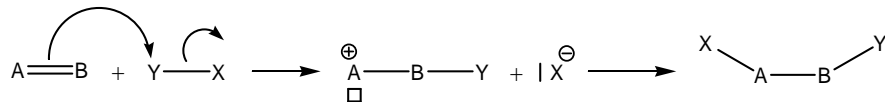
Substitution nucléophile (S_N) :



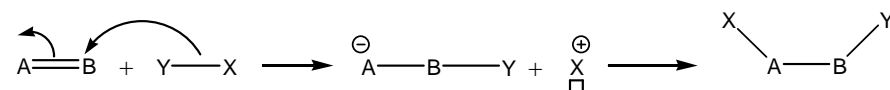
Substitution électrophile (S_E) :

☛ Réactions d'addition sur une double liaison :

Addition électrophile (A_E) :

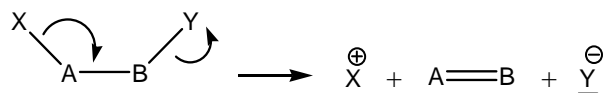


Addition nucléophile (A_N) :



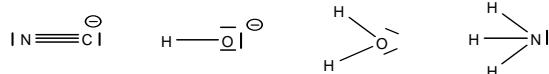
☛ Réactions d'élimination (E) :

Départ d'un groupe d'atomes d'un substrat, le produit obtenu présente une insaturation.



☛ Réactifs nucléophiles

Entité ayant un ou plusieurs doublets non liants.



☛ Réactifs électrophiles

Chargés positivement ou non, ils réagissent avec les sites de forte densité électronique (sites nucléophiles) du substrat.



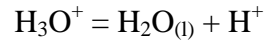
CH11 Réactions acido-basiques en solution aqueuses

Acide : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons

Base : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons

Réaction acido-basique : réaction dans laquelle l'acide d'un couple réagit avec la base d'un autre couple, et au cours de laquelle il y a échange de protons

$H_3O^+ / H_2O_{(l)}$: dans ce couple l'eau est une base



$H_2O / HO^-(aq)$: dans ce couple l'eau est un acide



L'eau peut être un acide ou une base : l'eau est un **ampholyte ou une espèce amphotère**.

Produit ionique de l'eau :

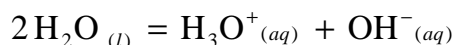
Le pH est lié à la concentration en ions H_3O^+

$$pH = -\log [H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

pH d'une solution d'acide fort : $pH = -\log C_0$

pH d'une solution de base forte : $pH = pK_e + \log C_0$

Le produit ionique de l'eau, noté K_e , est la constante d'équilibre associée à la réaction suivante :



$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

$pK_e = -\log K_e$ d'où $K_e = 10^{-pK_e}$

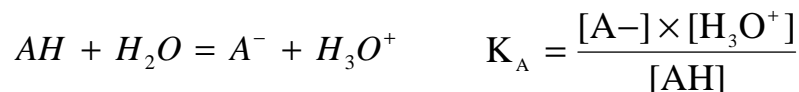
$$K_e = 1,0 \times 10^{-14} \quad pK_e = 14$$

Relation entre pH, pK_e et $[OH^-]$:

$$\begin{cases} pH = -\log[H_3O^+] \\ K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] \end{cases}$$

$$\text{D'où : } [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}$$

Constante d'acidité : constante d'équilibre associée à la réaction suivante :

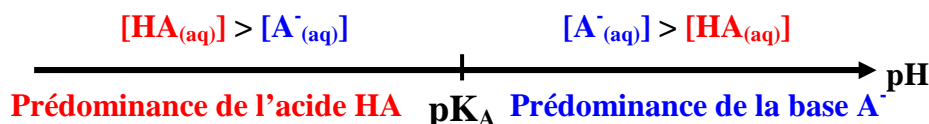


Expression logarithmique :

$$-\log K_A = -\log \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$$

$$\text{Au final : } pH = pK_A + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

Diagramme de prédominance



Indicateur coloré : **zone de virage la zone de pH autour du pK_A où on observe la teinte sensible.**
 (Exemple : le BBT) le pH est compris entre $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$

Mélange d'un acide fort et d'une base forte : L'équation bilan

$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$ est la réaction inverse de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Solution d'acide chlorhydrique (acide fort) :

Espèces présentes :	Le solvant : H_2O Les espèces majoritaires : Cl^- et H_3O^+ L'espèce ultra minoritaire : OH^- Il ne reste plus de molécule HCl
---------------------	---

Solution de soude (base forte)

Espèces présentes :	Le solvant : H_2O Les espèces majoritaires : Na^+ et OH^- L'espèce ultra minoritaire : H_3O^+
---------------------	---

Dosage d'un acide fort par une base forte

A la demi-équivalence : $pH = \frac{1}{2} pK_e$ A l'équivalence : $pH = 7,0$

Solution tampon : solution dont la composition est telle que son pH varie peu, soit par addition de petites quantités d'acide ou de base, soit par dilution.

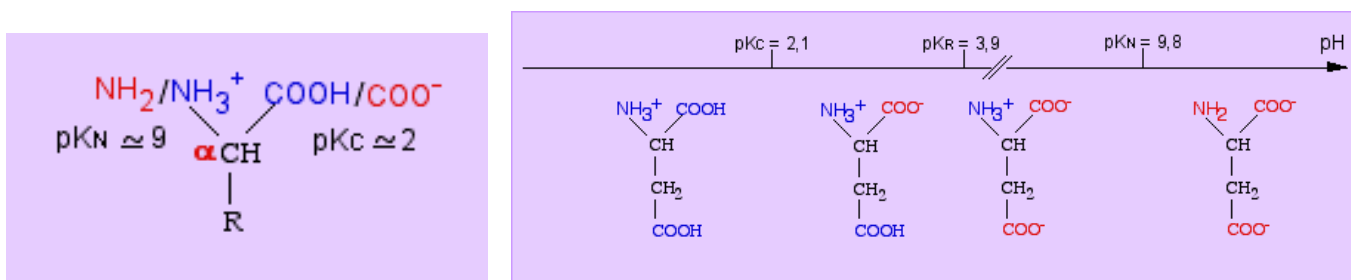
Le pouvoir tampon est d'autant plus élevé que la concentration de la solution c est grande

Le pouvoir tampon est maximal lorsque $pH = pK_a$

les solutions d'acide fort ou de base forte ne constituent pas de bonnes solutions tampons.

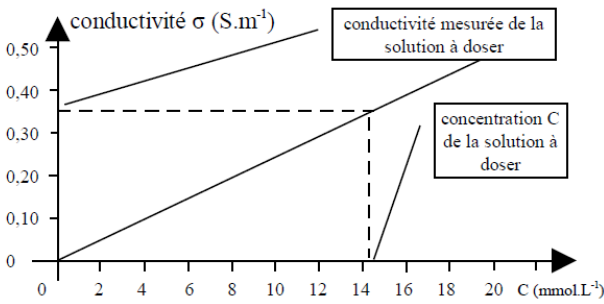
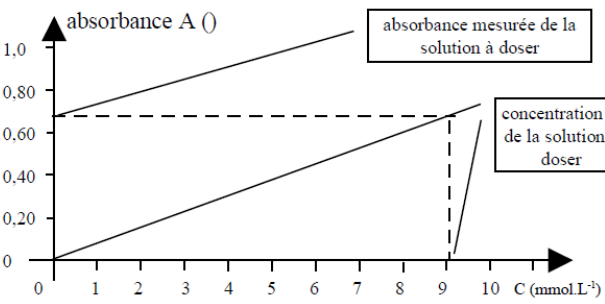
Acides aminés

les acides aminés sont tous des acides polyprotiques faibles



CH16 CONTROLE DE LA QUALITE PAR DOSAGE

Dosage par étalonnage

Dosage par étalonnage par conductimétrie	Dosage par étalonnage par spectrophotométrie
 <p>La conductivité σ d'une solution diluée contenant des ions X_i de concentration $[X_i]$ s'écrit : $\sigma = \sum \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$, où λ_{X_i} est la conductivité molaire ionique de l'ion X_i.</p> <p>Quelques remarques importantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> • La mesure de la solution à doser doit se faire dans les mêmes conditions (température, pression...) que celles lors de l'obtention de la courbe d'étalonnage). 	 <p>La loi de Beer-Lambert $A = k.C$ indique que, pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution diluée contenant une espèce colorée est proportionnelle à la concentration de cette espèce chimique.</p> <p>Quelques remarques importantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> • La couleur de la solution à doser doit se situer dans l'échelle de teintes... • Le choix de la longueur d'onde choisie est dicté par deux critères : seule l'espèce chimique dosée doit absorber et l'absorbance doit être importante
<ul style="list-style-type: none"> • Pour les mesures, on commence toujours par la solution diluée ce que évite de trop perturber les solutions. Cela n'évite pas pour autant de rincer l'électrode avec de l'eau distillée entre chaque mesure. • Dans la relation $\sigma = \sum \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$, il faut attention aux unités : σ est en $S.m^{-1}$ λ en $S.mol.m^{-2}$ $[X_i]$ en $mol.m^{-3}$ et non en $mol.L^{-1}$. 	<ul style="list-style-type: none"> • voir maximale. • Le couleur absorbée correspond à la couleur complémentaire de la couleur de la solution. Par exemple si la solution est violette, elle absorbe beaucoup dans le rouge.

Dosage par titrage

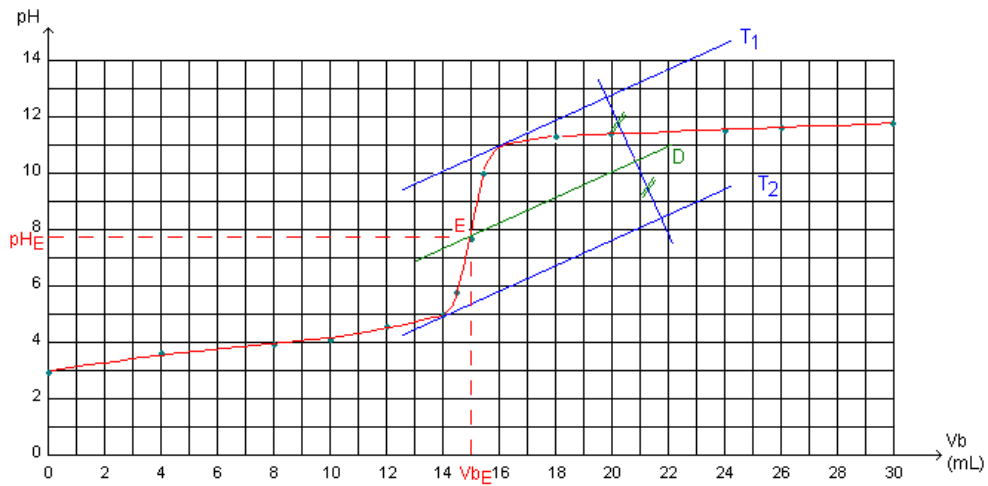
Equation de dosage : $aA + bB = cC + dD$

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques. C'est l'état du système pour lequel il y a changement de réactif limitant.

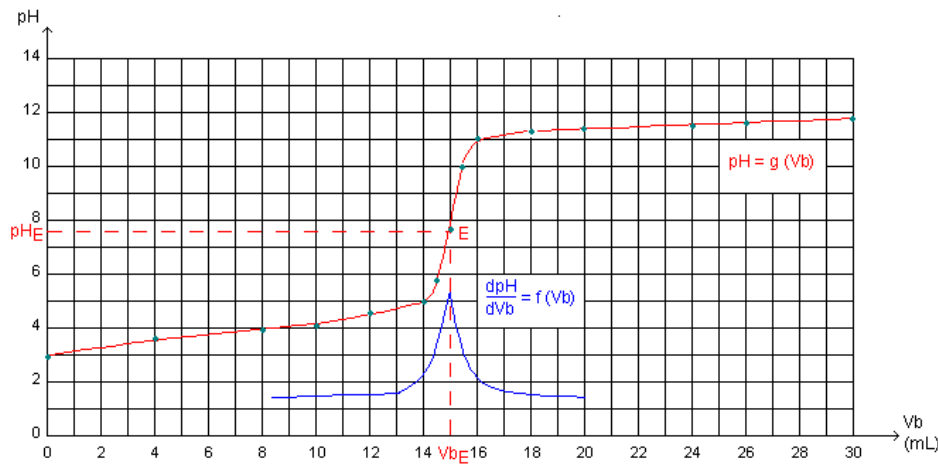
$$\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b}$$

L'équivalence peut être repérée par :

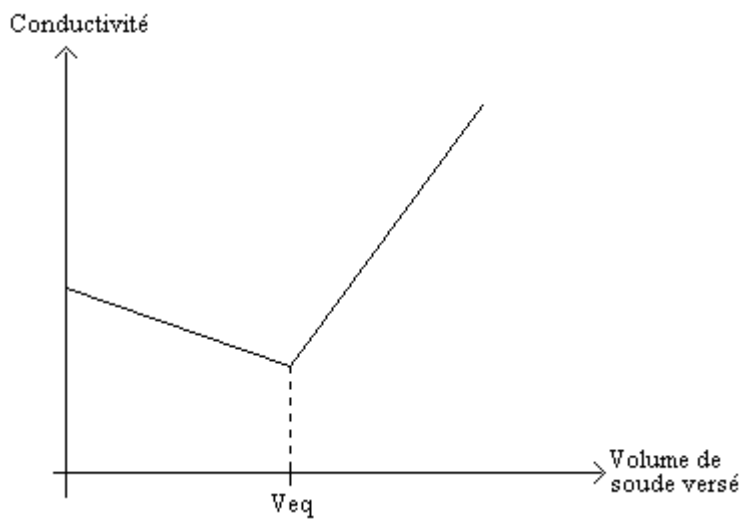
- un changement de couleur du milieu réactionnel ou d'un indicateur coloré que l'on a introduit dans le milieu réactionnel (variation dans le spectre d'absorption de la solution) ;
- une variation brusque du pH : méthode des tangentes ou de la dérivée
- d'un changement d'évolution de la conductivité



METHODE DES TANGENTES



METHODE DE LA DERIVEE



CH17 STRATEGIE DE SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE

Synthèse organique

Une synthèse au laboratoire de chimie organique se déroule toujours en trois temps :

- 1) la réaction de synthèse
- 2) la séparation et la purification des produits
- 3) l'analyse

Un réactif est **chimiosélectif** s'il ne réagit qu'avec un groupe d'atomes caractéristique (ou fonction organique)

Rendement d'une synthèse

Rapport entre la quantité de P effectivement obtenue n_P et la quantité maximale théorique n_{MAX} :

$$\rho = \frac{n_P}{n_{max}}$$

$0 \leq \rho \leq 1$, mais on le multiplie en général par 100 pour donner le résultat sous forme d'un pourcentage.

Les techniques

1. Le dispositif de chauffage à reflux

Eviter les pertes de matière par évaporation, les vapeurs se condensent dans le réfrigérant

2. Les extractions

Isoler du mélange réactionnel le produit brut

Extraction liquide_liquide : on utilise une ampoule à décanter, extraire une espèce dissoute dans un mélange à l'aide d'un solvant extracteur.

La cristallisation : extraire une espèce solide dissoute dans un mélange. Par modification du pH ou de la température, on diminue la solubilité de l'espèce qui précipite. Sa récupération se fait à l'aide du filtre Büchner.

3. La purification

Eliminer les impuretés contenues dans le produit brut afin d'obtenir le produit de synthèse à l'état pur.

Distillation : extraire le produit d'un mélange homogène

Recristallisation : purifier le produit solide en le dissolvant dans un solvant, en refroidissant, le produit pur cristallise, les impuretés restent sous forme liquide dans le solvant.

4. Les méthodes d'analyse

Identifier l'espèce synthétisée et déterminer son degré de pureté.

- Température de fusion au banc Köfler
- Identification par chromatographie sur couche mince CCM
- Analyse spectroscopique UV , IR , RMN

La sélectivité en chimie organique

1. Un réactif est **chimiosélectif** s'il ne réagit qu'avec un groupe d'atomes caractéristique (ou fonction organique)

2. Protection de fonction

Cette autre possibilité d'orienter une réaction consiste à protéger les groupes d'atomes caractéristiques que l'on ne veut pas faire réagir. Une fois la réaction terminée, une déprotection des groupes est effectuée.

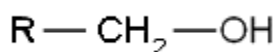
CH17 NOMENCLATURE DE CHIMIE ORGANIQUE

I. Les hydrocarbures

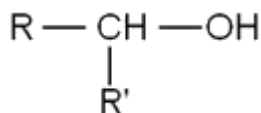
- les alcanes : formule : C_nH_{2n+2} ; terminaison en « ane »
- les alcènes : double liaison carbone ; formule : C_nH_{2n} ; terminaison en « ène »
- les alcynes : triple liaison carbone ; terminaison en « yne »

II. Les molécules avec groupe caractéristique oxygéné

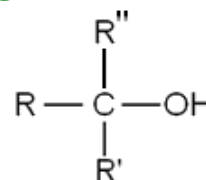
- les alcools : terminaison en « ol »



Alcool primaire



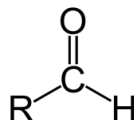
Alcool secondaire



Alcool tertiaire

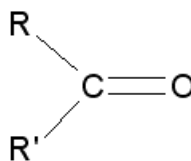
(ex : propan-2-ol : la fonction alcool est portée par le carbone n°2)

- les aldéhydes : terminaison en « al »

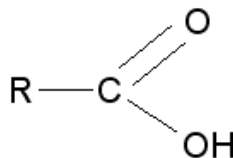


(ex : éthanal : le groupe caractéristique étant en bout de chaîne, il ne peut pas y avoir d'indice devant la terminaison -al)

- les cétones : terminaison en « one »



- les acides carboxyliques : terminaison en « oïque »

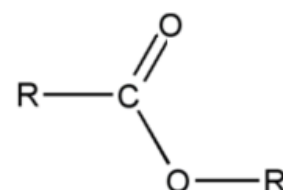


(ex : butan-2-one : le groupe est porté par le carbone n°2)

les esters : terminaison en « ...oate...yle »

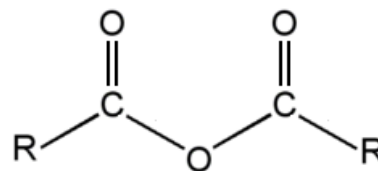
On commence par nommer la partie de la molécule issue de l'acide carboxylique (R ici) en lui ajoutant la terminaison -oate ; puis on nomme la partie issue de l'alcool en lui ajoutant la terminaison -yle.

(ex : le propanoate de méthyle est issu de l'acide propanoïque et du méthanol)



- **les anhydrides d'acides** : terminaison en « one »
Leur nom commence par « anhydride », la deuxième partie est le nom de l'acide dont est issu l'anhydride.

(ex : anhydride éthanóïque)

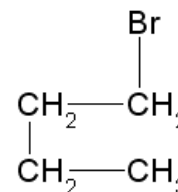


III. Les composés halogénés

Ce sont les molécules qui possèdent un ou plusieurs atomes de chlore, de brome, d'iode ou de fluor.

Leur nom commence par le préfixe « chloro », « bromo », « iodo » ou « fluoro » accolé au nom de l'alcane ayant le même nombre d'atome de carbone.

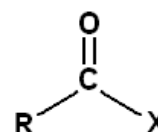
(ex : bromobutane)



IV. Les halogénures d'acyles

Son nom commence par le nom de l'ion halogène X^- suivi de « de » et du groupement R avec pour terminaison « yle ».

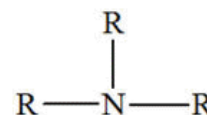
(ex : chlorure de propyle)



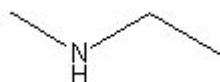
V. Les amines

Le suffixe correspondant aux **amines** est -amine

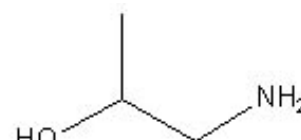
Lorsqu'un groupement prioritaire est présent, la présence de l'amine est signalée par le préfixe amino-



ethylmethyamine

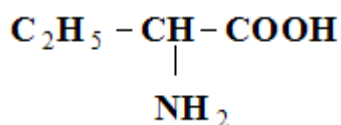
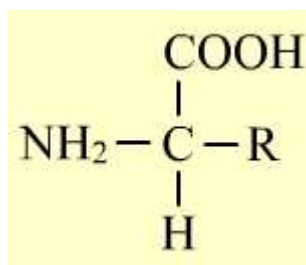


1-amino-2-propanol



VI. Les acides aminés

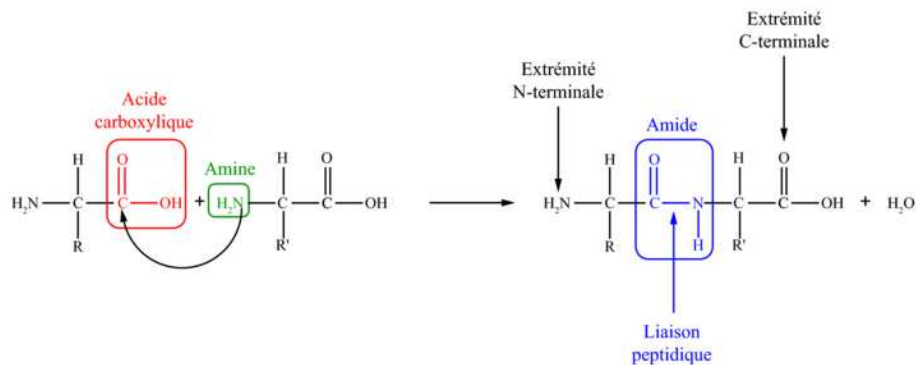
groupement amine $-\text{NH}_2$ et groupement $-\text{COOH}$



Acide 2-aminobutanoïque

VII. Les dipeptides et les amides

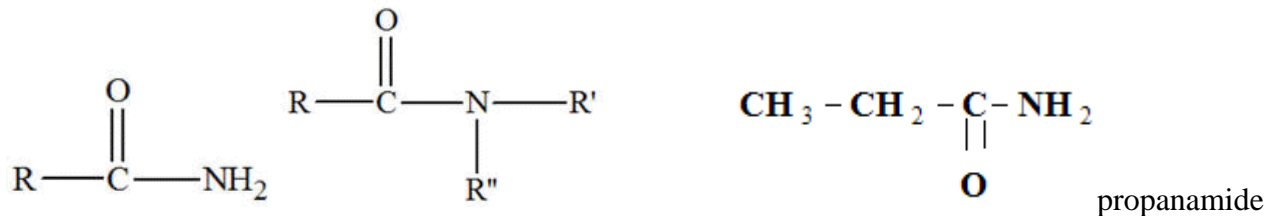
La synthèse d'un **dipeptide** implique la réaction entre deux acides aminés A et B. Ces deux fonctions peuvent réagir ensemble pour former une fonction amide, appelée dans ce cas **liaison**



peptidique

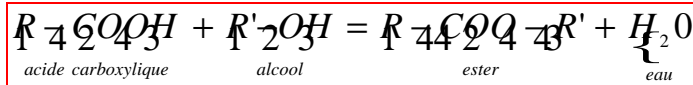
Amide primaire : en remplacer la terminaison oïque par la terminaison amide.

Autre amide : groupes substituants sur l'azote de $-NH_2$, dans l'ordre alphabétique, précédés de la lettre N puis remplacer la terminaison oïque par amide



CH17 ESTERIFICATION ET HYDROLYSE

Réaction d'estérification :



Caractéristiques de la réaction d'estérification:

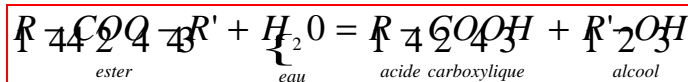
- La réaction n'est pas totale
- L'avancement final x_f est égal à $\frac{2}{3}n_0$, inférieur à l'avancement maximal $x_{\max} = n_0$ si on part d'un mélange équimolaire de réactifs (n_0 étant la quantité de matière initial de chaque réactif).
- Le taux d'avancement final de la réaction est $\frac{2}{3}$, si on part d'un mélange équimolaire de réactif.

Rendement :

$$\eta = \frac{n_{\text{expérimental}}}{n_{\text{théorique}}}$$

Conclusion : La réaction est **lente**, **limitée** et **athermique** (elle ne dégage pas de chaleur, elle n'en emmagasine pas non plus).

Réaction d'hydrolyse :



Caractéristiques :

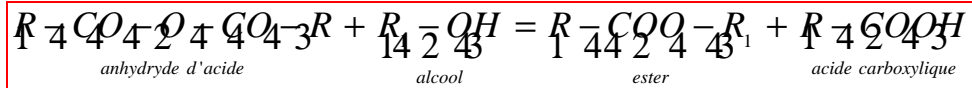
- La réaction hydrolyse d'un ester est la réaction inverse de l'estérification : elle a les mêmes caractéristiques : lente, limitée et athermique.
- L'avancement final x_f est égal à $\frac{1}{3}n_0$, inférieur à l'avancement maximal $x_{\max} = n_0$ si on part d'un mélange équimolaire de réactifs (n_0 étant la quantité de matière initial de chaque réactif).
- Le taux d'avancement final de la réaction est $\frac{1}{3}$, si on part d'un mélange équimolaire de réactif.

Amélioration des rendements :

Les rendements des réactions d'estérification et d'hydrolyse peuvent être améliorés en mettant un des réactifs en excès ou en éliminant un des produits au cours de sa formation (loi de Le Châtelier).

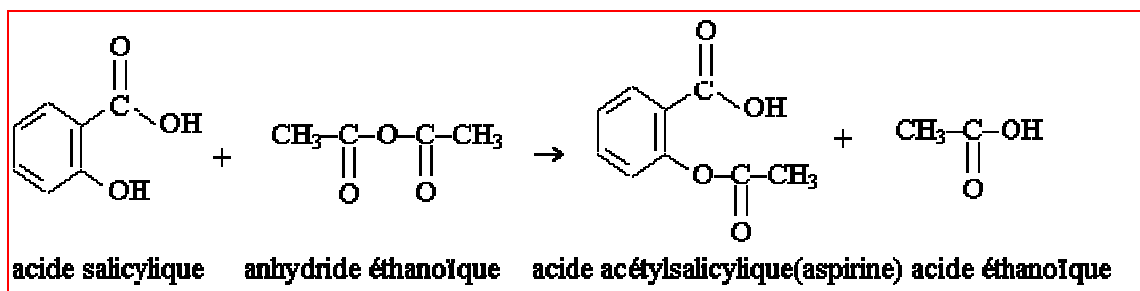
CONTROLE DE L'EVOLUTION D'UN SYTEME CHIMIQUE

Utilisation d'un anhydride d'acide pour l'obtention d'un ester :

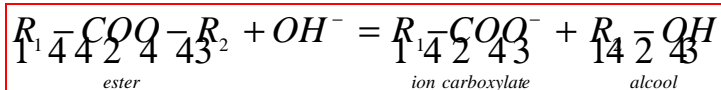


La transformation est **rapide et totale**.

Synthèse de l'aspirine :



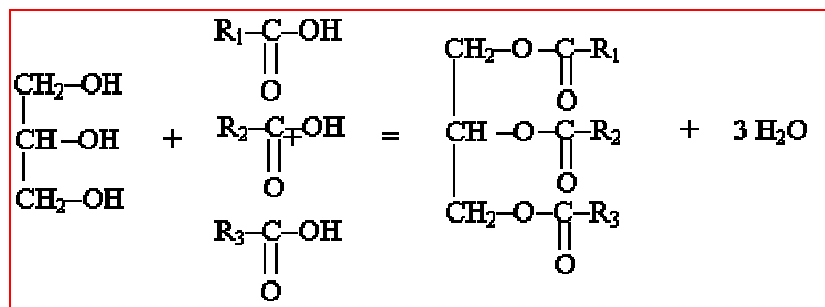
Utilisation des ions OH⁻ pour l'hydrolyse basique des esters:



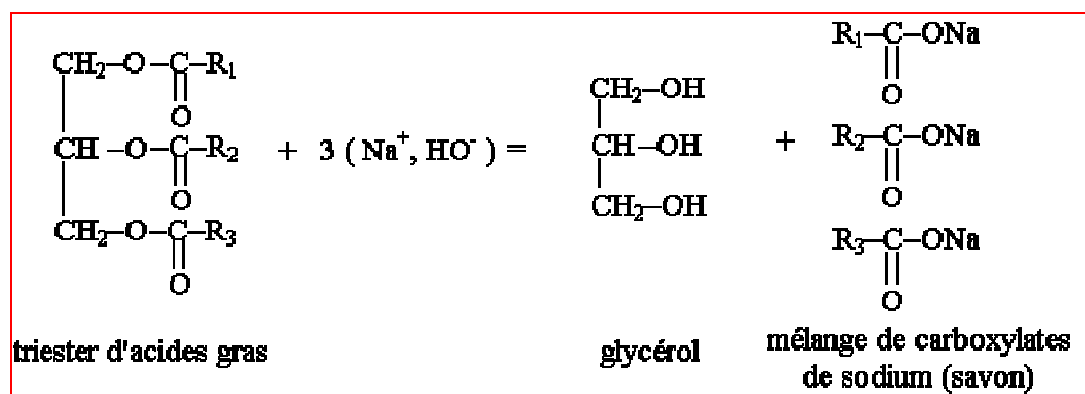
Les **corps gras** sont essentiellement constitués par des **triglycérides** qui sont des **triesters de glycérol** et des **acides gras**.

On appelle **acide gras**, des **acides carboxyliques** à longue chaîne carbonée possédant de **4 à 22 atomes de carbone** (nombre pair).

Synthèse des triesters d'acides gras :



Saponification d'un triester d'acide gras :



NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE : TRANSFORMATION TOTALE OU LIMITE

Certaines réactions chimiques ne sont pas totales. L'avancement maximal tel qu'il peut être calculé à l'aide du tableau d'avancement n'est jamais atteint. L'avancement d'une telle réaction tend vers une valeur limite appelée avancement final. On dit que le système a atteint un état d'équilibre lorsque l'avancement final est différent de l'avancement maximal.

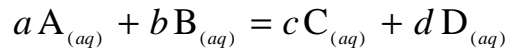
Taux d'avancement : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$

Lorsque $\tau = 1$, on peut dire que la réaction est **totale**, 100% des molécules se sont transformées. Autrement, la réaction est **limitée**.

Lorsque une transformation n'est pas totale, la réaction associée peut s'effectuer dans les deux sens, une telle réaction est dite **réversible**. L'équilibre atteint est un **équilibre dynamique** dans lequel les réactions inverses l'une de l'autre ont lieu simultanément et à la même vitesse.

ETAT D'EQUILIBRE D'UN SYSTEME

Quotient de réaction associé à la réaction suivante :



$$Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^c \times [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a \times [B_{(aq)}]^b}$$

On ne fait figurer dans l'expression de Q_r que les concentrations des espèces dissoutes.

A une température donnée, le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$ est une constante quelque soit l'état initial considéré :

$$K = Q_{r,eq}$$

La constante d'équilibre dépend uniquement de la température.

La constante d'équilibre de la réaction d'un acide sur l'eau se note K_A (**constante d'acidité**)

Le taux d'avancement final d'une réaction à température donnée dépend de la constante d'équilibre (plus cette constante est grande, plus le taux d'avancement est grand), mais dépend aussi dépend des conditions initiales.

