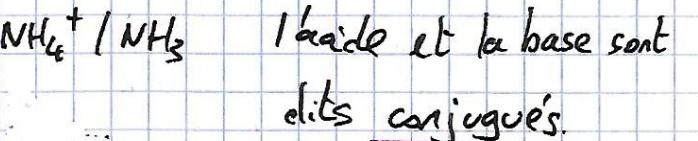


CH01 Transformations acido-basiques.

Acide : espèce pouvant céder au moins 1 proton H^+

Base : _____ capturer _____

Couple : Formé par l'acide et la base d'une même espèce chimique



contre exemple NH_4^+ / CH_3CO_2H n'est pas un couple

Réaction acido-basique : transfert de H^+ entre 2 espèces de couples différents

(Acide 1 / Base 1) 2 couples mis en jeu

(Acide 2 / Base 2) Acide 1 agit sur Base 2

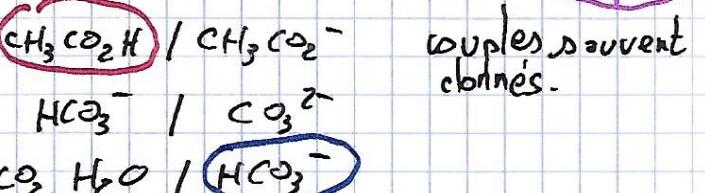
ou Acide 2 agit sur Base 1

Équation-bilan de réaction.

" CH_3CO_2H agit sur HCO_3^- "

1 acide avec 1 base d'un autre couple

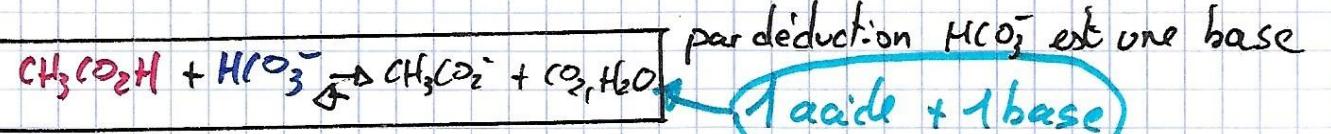
→ Repérer les couples mis en jeu:



couples souvent combinés.

→ Repérer l'acide et la base de la réaction $CH_3CO_2H + HCO_3^-$

→ Ecrire l'équation-bilan



Acide car à gauche du couple

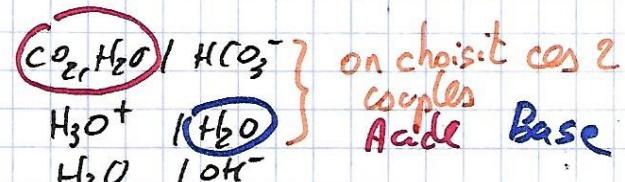
par déduction HCO_3^- est une base

Réaction avec l'eau. couples de l'eau à connaître



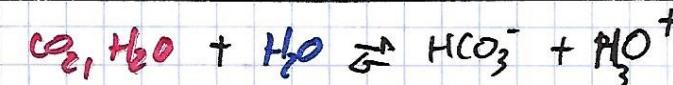
L'eau est à la fois Acide et Base : c'est une espèce Amphoterie

ex) CO_2, H_2O agit sur l'eau: couples

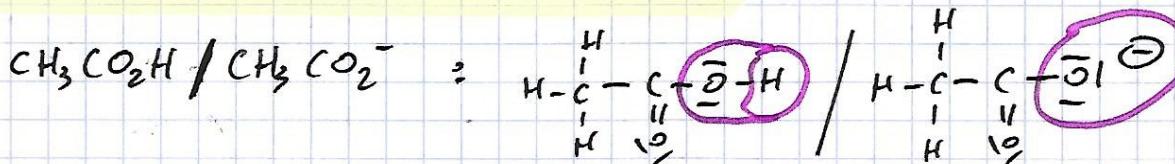


on choisit ces 2 couples

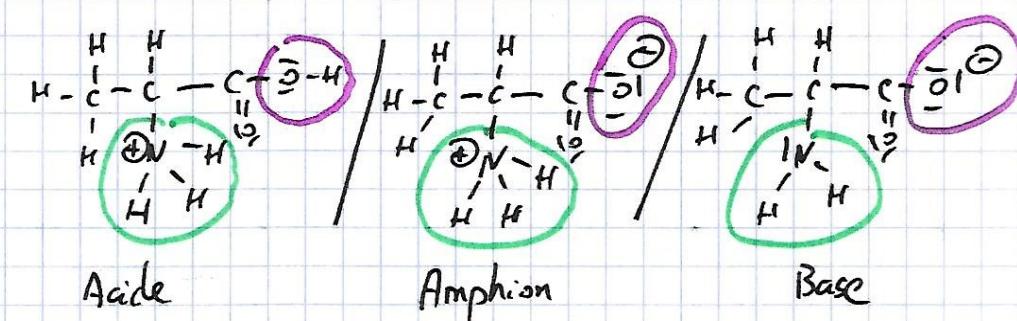
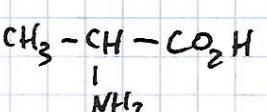
Acide Base



Structure de Lewis des acides et bases (CH04 de 1G)



Acide氨基:



Acide

Amphion

Base

CH02 Analyse d'un système par des méthodes physiques

Le pH-mètre : acidité du milieu $[H_3O^+]$

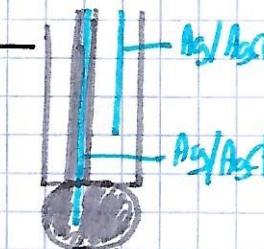
potentiel Hydrogène

$$pH = -\log([H_3O^+])$$

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

pH: un dixième d'unité

milieu acide	milieu basique
$[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	$[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$



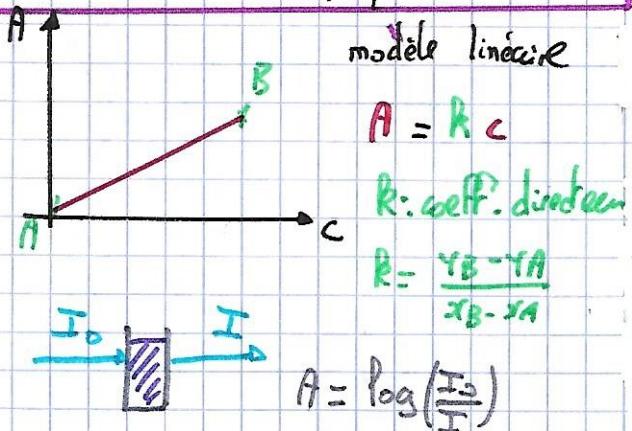
variation d'1 unité de pH : variation d'un facteur 10 de $[H_3O^+]$

$$pH = 5,7 \quad [H_3O^+] = 10^{-5,7} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

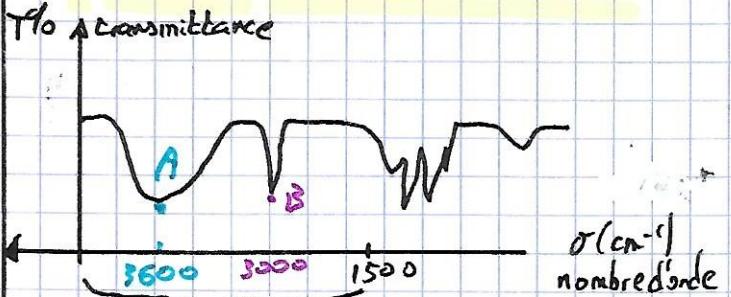
Spectrophotomètre: Absorbance A

- on trouve une concentration c d'une solution colorée

Beer-Lambert: A proportionnelle à c.



Spectroscopie I.R.: voir CH06 1G



on identif. des groupes, liaisons de molécules organiques.

→ lire le nombre d'ondes ou des bandes A et B

→ lire dans le tableau de référence les groupes correspondants

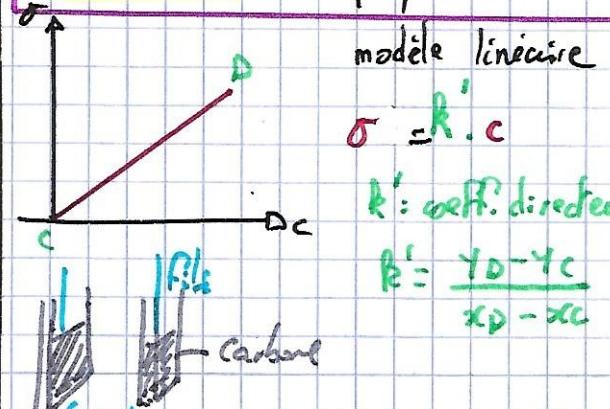
A 3600cm^-1 OH Alcool → on en déduit la nature de liaison OH
B 3000cm^-1 CH Alcalo → la nature de la molécule: Alcalo

la nature de la molécule: Alcalo

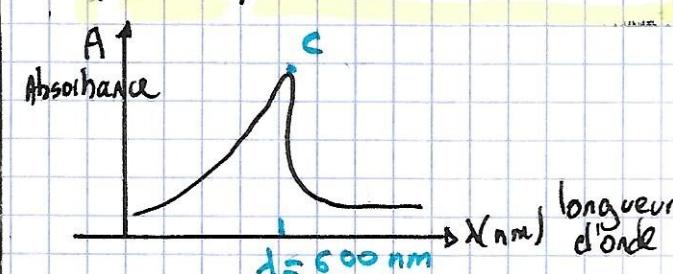
Conductimétrie : conductivité σ (S.m⁻¹)

- on trouve une concentration c d'une solution ionique

Kohlrausch: σ proportionnelle à c



Spectroscopie UV-visible: voir CH01 1G



spécie d'absorption: permet de connaître la couleur de l'espèce et de repérer des liaisons osesjuguées ↔ groupes chromophores OH NHC

→ lire la longueur d'onde λ pour A maximale

λ = 600 nm
la couleur absorbée est le jaune

→ la couleur complémentaire à λ est la couleur de l'espèce

Jaune absorbé → solution bleue

CH03 Analyse d'un système par des méthodes chimiques

Quantité de matière n

en chimie, on raisonne en mol

n: qté matière (mol)

m: masse (g)

M: masse molaire (g.mol⁻¹)

c: concentration molaire (mol.L⁻¹)

V: volume (L)

$V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ volume molaire

ρ : masse volumique (g.mL⁻¹) ou (kg.L⁻¹)

d: densité sans unité

$\rho_0 = 1 \text{ g.mL}^{-1}$ masse volumique de l'eau

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = c \cdot V$$

$$n = \frac{V}{V_m}$$

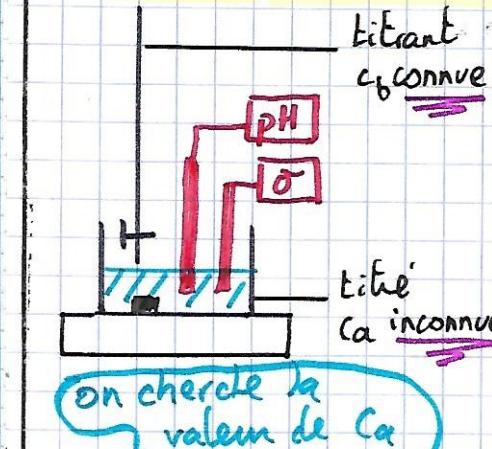
solide, liquide, gaz

liquide

$$\rho = \frac{m}{V} \quad d = \frac{\rho}{\rho_0}$$

gaz

Titrage pH-métrique et conductimétrique (voir CH03 1G)



- on provoque une réaction de dosage:

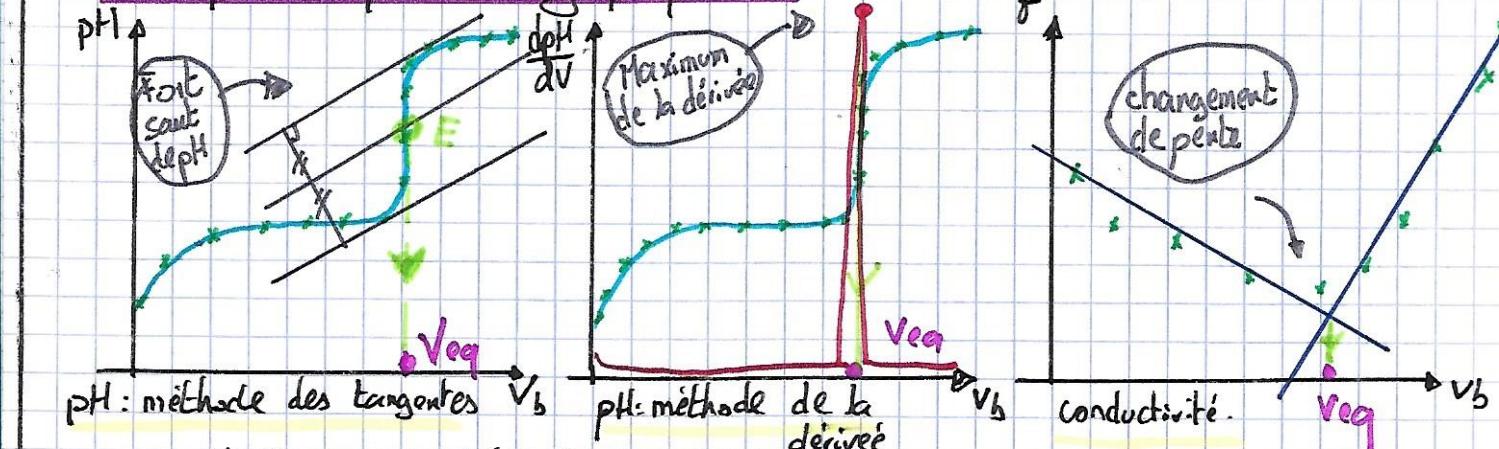


a; b; c; d: coeff. stœchiométriques

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

avec cette relation on trouve c_a

- on repère l'équivalence graphiquement.



- on obtient expérimentalement des mesures
- on relie ces points par lissage
- le logiciel trace la dérivée

on trace des droites

- on repère le volume de B versé à l'équivalence V_{eq}

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

$$\frac{c_a \cdot V_a}{a} = \frac{c_b \cdot V_{eq}}{b}$$

$$c_a = \frac{a}{b} \cdot \frac{c_b \cdot V_{eq}}{V_a}$$

CH04 Suivi d'une transformation chimique

Suivi temporel

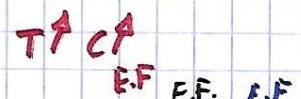
on cherche à accélérer / ralentir une réaction

on ajoute un catalyseur

- accélère la réaction
- en petite quantité
- ne modifie pas l'E.F.
- est régénéré à l'E.F.

on modifie les facteurs cinétiques

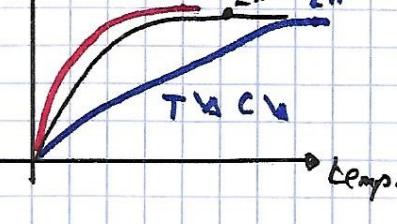
$\alpha(\text{mol})$



Température, Concentration réactif

si $T \uparrow$ ou $C \uparrow$
on atteint vite l'état final E.F.

si $T \downarrow$ ou $C \downarrow$
on atteint vite l'état final E.F.



les calculs de la vitesse de réaction

①

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

V: volume du système (L)
 dx : variation de x (mol)
 dt : variation de temps (s)
 v : vitesse en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$\frac{dx}{dt}$ est aussi la dérivée de x par rapport au temps.

! math: $x' = \frac{dx}{dt} = 1$

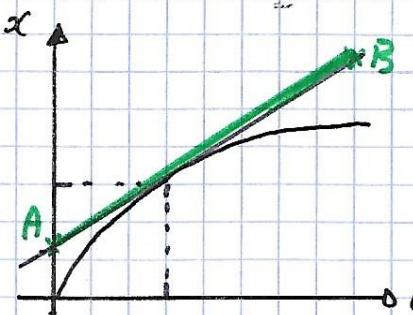


$$v = \frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = + \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt}$$

$\frac{dx}{dt}$: dérivée

coefficients directeur de la tangente à la courbe

$$\frac{dx}{dt} = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} \text{ en mol.s}^{-1}$$



on connaît donc V et $\frac{dx}{dt}$
on calcule v

ordre d'une réaction (loi de vitesse)



ordre: en puissance de la concentration des réactifs

{ordre 1 pour A $\alpha=1$
ordre 0 pour B $\beta=0$ } $\rightarrow v = k[A]$

$$\textcircled{1} \quad v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = - \frac{d[A]}{dt}$$

$$\textcircled{2} \quad v = k[A]$$

$$\textcircled{3} \quad k[A] = - \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \ln[A] = -kt + \ln[A_0] \quad \text{EDL. ou } A = A_0 e^{-kt}$$

on prévoit l'évolution de $[A]$
en tracant $\ln[A]$ en fonction du temps t .

Suivi microscopique: mécanisme réactionnel

le mécanisme indique les liaisons rompues, formées, dans quel ordre et en combien d'étapes.

2 types de réactifs:

Nucléophiles: donneurs d'e-
 $\text{IN} \equiv \text{C} \ominus$
 $\text{H}-\ddot{\text{O}} \ominus$
 $\text{H}-\ddot{\text{O}}_1$
 H

ont des doublets non-liants
parfois chargés \ominus

Electrophiles: accepteurs d'e-
 H^+
voir CH04 16
 $\begin{array}{c} \text{S}^- \\ | \\ \text{st} \quad \text{C}=\ddot{\text{O}}, \end{array}$

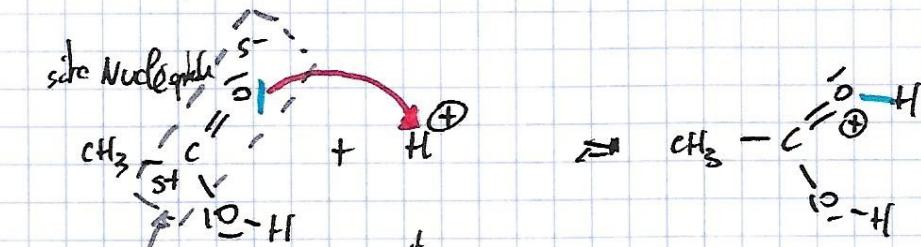
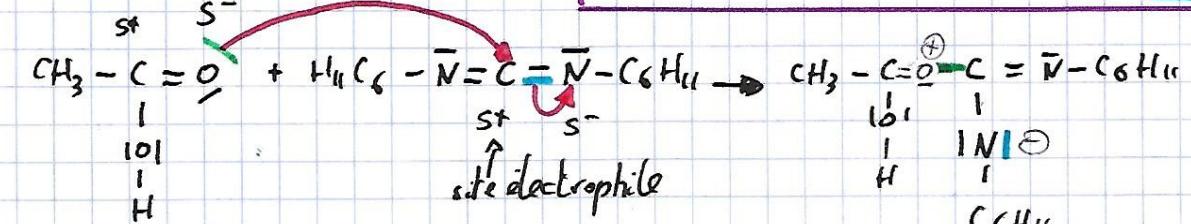
liaison polarisée
o: site donneur σ^-
site nucléophile

c: site accepteur σ^+
site électrophile

Mécanisme

pour symboliser la formation d'une liaison, 1 flèche

site nucléophile
site électrophile
départ d'un doublet
Arrivée: un atome



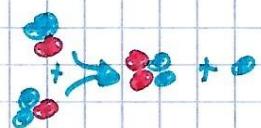
① réécrire la polarisation
 $\text{O}^+ \text{J}^- \text{de 16}$
② nommer les sites électrophiles nucléophiles
③ repérer la liaison nulle
④ marquer toutes les flèches

CH05 Suivi d'une transformation nucléaire

Les éléments chimiques sont le résultat de réactions nucléaires au cœur des étoiles

Réactions stellaires

Fusion: 2 noyaux légers s'unissent pour former un noyau @ lourd

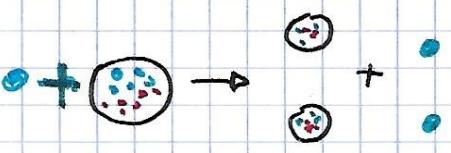


Très haute température
Réaction thermonucléaire

Fission: 1 noyau lourd se brise sous

l'action d'1 neutron

↳ 2 noyaux @ légers formés
plusieurs neutrons formés



Réaction en chaîne: @ neutrons formés qui utilisés

A
 X

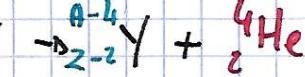
A : nbre de noyaux
 Z : nbre de protons
 $N = A - Z$ neutrons

La radioactivité

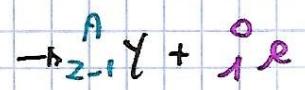
Tout élément naturellement instable (ils sont radioactifs) se transforme en un noyau @ stable (le @ stable est le plomb?) en émettant des particules

dites radioactifité

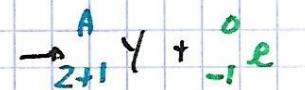
α le noyau émet de l'Hélium



β^+ le noyau émet @ positon



β^- le noyau émet 1 électron



et en émettant un rayonnement, énergie libérée nous forme d'onde

Durée de vie des radioéléments

En se transformant de façon aléatoire, l'élément voit son nombre de noyaux N

diminuer et suivre une loi déterminée : $\Delta N = -\lambda \cdot N \cdot \Delta t$

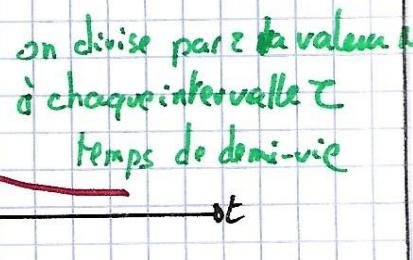
nbre de noyaux désintégrés constante nbre de noyaux présents

Loi de décroissance

$$dN = -\lambda \cdot N \cdot dt$$

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N \Rightarrow \ln N = -\lambda \cdot t + \ln N_0$$

EDL ou $N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$



Datation à l'aide de la radioactivité

choisir un radioélément dont la demi-vie T est en rapport avec la pâge de l'échantillon.

↳ pour un échantillon de 50 000 ans on choisit ${}^{14}\text{C}$ $T = 5600 \text{ ans}$

↳ à la moitié de l'échantillon sa quantité de ${}^{14}\text{C}$ commence à diminuer: elle est divisée par 2 tous les 5600 ans.

↳ on mesure donc $N({}^{14}\text{C})$ aujourd'hui:

{ on connaît $N_0({}^{14}\text{C})$ quantité initiale (celle dans l'atmosphère)

{ on calcule t avec : $(N) = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$ on trouve $t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right)$ connues).

CH06 Prévision du sens d'évolution spontanée d'un système chimique

Certaines réactions ne sont pas totales : $\left\{ \begin{array}{l} x_{\text{max}}: \text{avancement final si réaction totale} \\ x_f: \text{avancement final réel} \end{array} \right.$

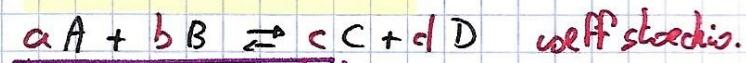
Taux d'avancement

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

$\tau = 1$ réaction totale

$\tau < 1$ réaction limitée
il reste du réactif limitant

Quotient de réaction



$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$Q_{r,\text{req}}$: on prend les concentrations à l'E.I

$Q_{r,\text{req ou K}}$: on prend les concentrations à l'E.F.

K est souvent donnée dans les tables.

Sens d'évolution

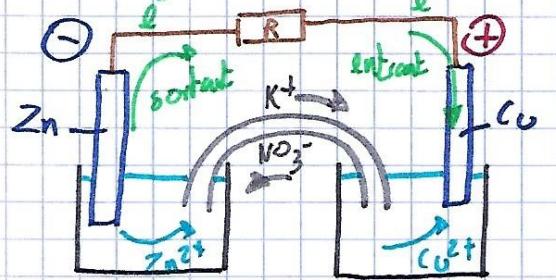


si: $Q_{r,i} < K$ réaction dans sens 1

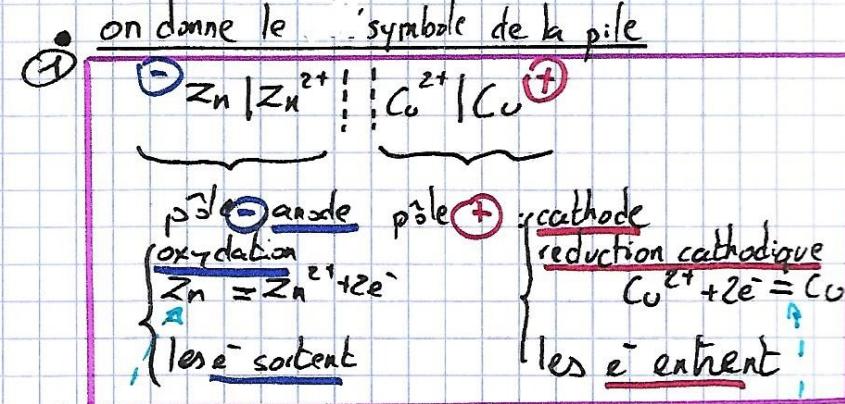
si: $Q_{r,i} > K$ réaction dans sens 2

si: $Q_{r,i} = K$ pas d'évolution

Application Redox: La pile électrochimique

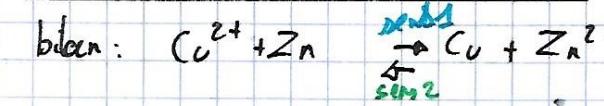
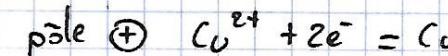


point salin
Electrodes
circuit électrique externe



- on schématisse la pile
- + → électrons
 - Cu^{2+} : rejoint les électrons
 - Zn^{2+} : se sépare des électrons
 - Cu et Zn: électrodes
 - point salin: K^+ dans le même sens que les cations Zn^{2+} et Cu^{2+}
 NO_3^- en sens inverse

③ on écrit les équations aux électrodes.



pour les piles: $Q_{r,i} < K$
 réaction dans le sens 1
 la pile ne débite plus de courant si $Q_r = K$

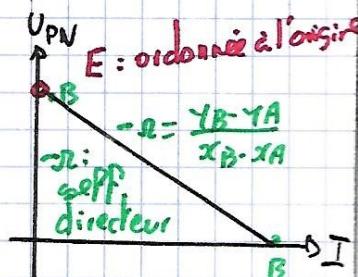
④ caractéristiques de la pile

capacité: $Q = I \cdot \Delta t$

\uparrow \uparrow \uparrow
 C. courant temps de
 (coulomb) (A) fonctionnement
 (sens 1)

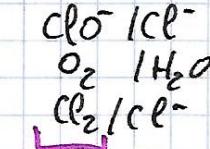
Tension: $U_{\text{PN}} = E - r \cdot I$

E: F.é.m (Volts)
 r: résistance interne (-) en ohms
 I: courant en Ampère (A)

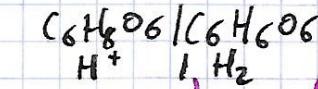


Quelques espèces Redox

Oxydants: eau de Javel
 dioxygène
 dichlore



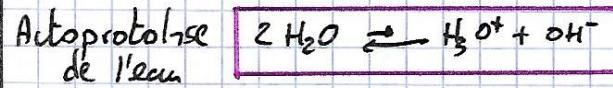
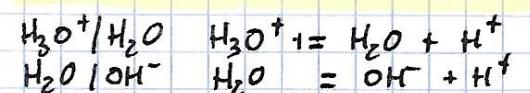
Reducteurs: Acide ascorbique
 Dihydrogène



CHO7 Comparaison de la Force des acides et des bases

suite du CHO1 et CHO2

Produit ionique de l'eau K_e



L'eau se dissocie en H_3O^+ et OH^- (1 acide, 1 base).

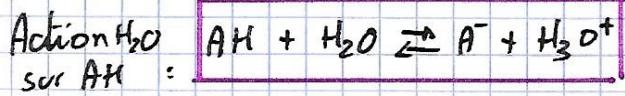
Cette réaction est associée à une valeur constante produit ionique de l'eau:

$$K_e = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad pK_e = -\log K_e = 14$$

Si on connaît $pH = 14$, on calcule $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH} = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ puis $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$

Constante d'acidité. K_a

couple AH/A^-



A cette réaction particulière est associée

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad pK_a = -\log K_a$$

Intérêt: à chaque couple AH/A^- est associée une unique valeur de pK_a définissant sa force d'action sur l'eau

$$\begin{array}{l} pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8 \\ pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 \end{array}$$

$\uparrow pK_a$ diminue
acide \Rightarrow fort
 \leftarrow réaction
complémentaire



$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ se dissocie \Rightarrow dans l'eau que NH_4^+ (concentrations égales).

Acide fort: agit totalement avec l'eau
 $pK_a \leq 0 \quad z=1$



Base forte: agit totalement avec l'eau
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH}^- \quad pK_a = 16$

$$pK_a > 14 \quad z=1$$

Exemples d'acides

acide chlorhydrique $\{\text{H}_3\text{O}^+; \text{Cl}^-\}$.

chlorure d'hydrogène HCl

Acide nitrique HNO_3

solution d'acide nitrique $\{\text{H}_3\text{O}^+; \text{NO}_3^-\}$.

Acide sulfurique H_2SO_4

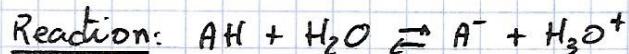
solution d'acide sulfurique $\{\text{H}_3\text{O}^+; \text{SO}_4^{2-}\}$.

Dioxyde de carbone CO_2

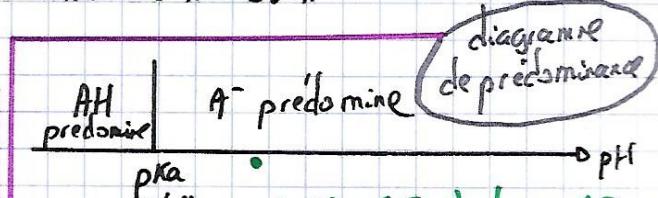
solution de dioxyde de carbone $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$

Diagramme prédominance-distribution

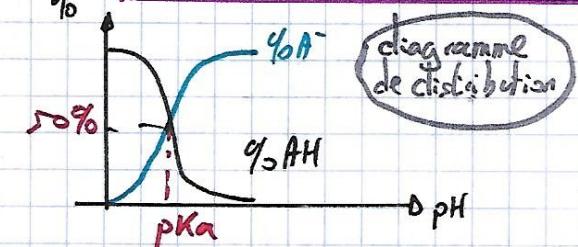
Connaissant le pH, on peut savoir qui prédomine de AH ou A^-



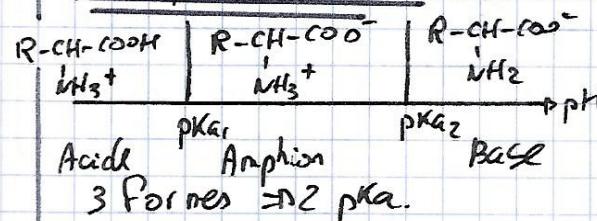
$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad \text{donne} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$



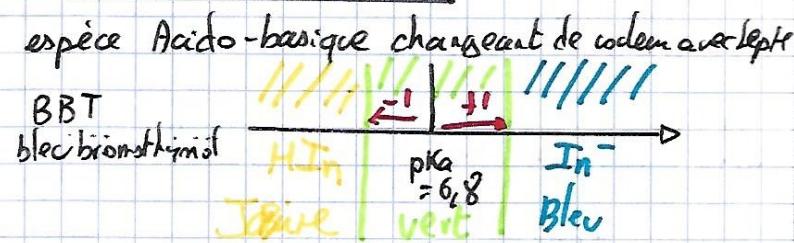
Si $\text{pH} = 6,5$ la base A^- prédomine ($\text{pH} < 7$ à milieu acide)



Exemple: Acide Aminé



Exemple: indicateur bleu

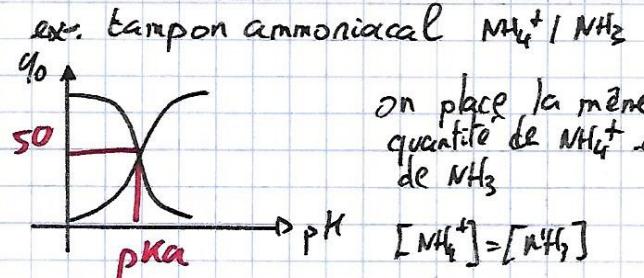


Exemple: solution tampon.

son pH varie peu par ajout d'acide ou de base

dilution.

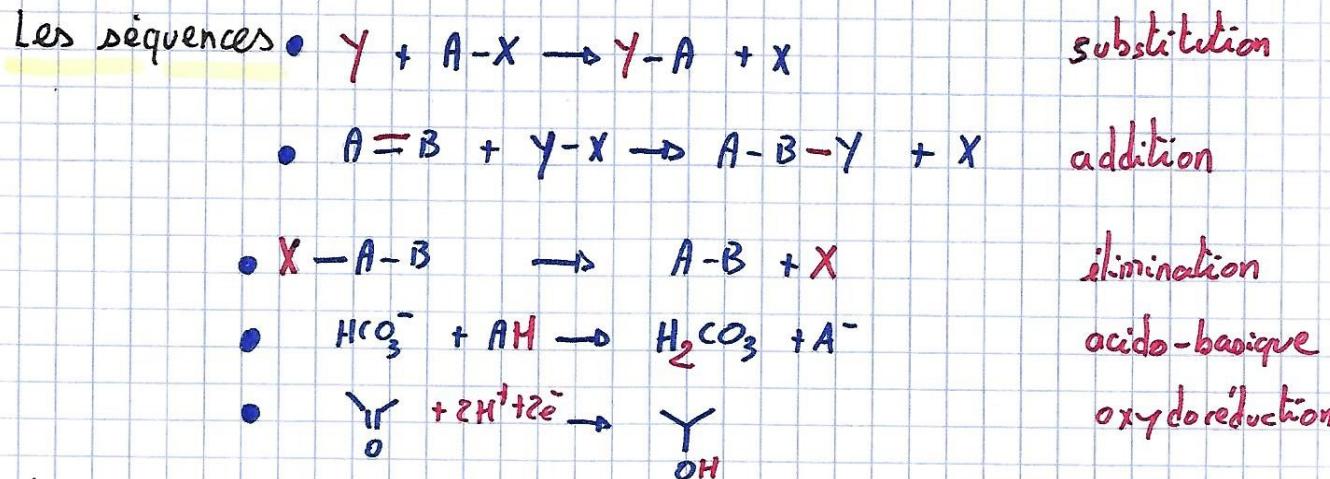
contient autant de AH que de A^-



CH07 Optimisation et stratégie d'une synthèse

voir CH07 1G : calcul de rendement

- 3 étapes : la réaction
- les extractions
- les analyses, identifications



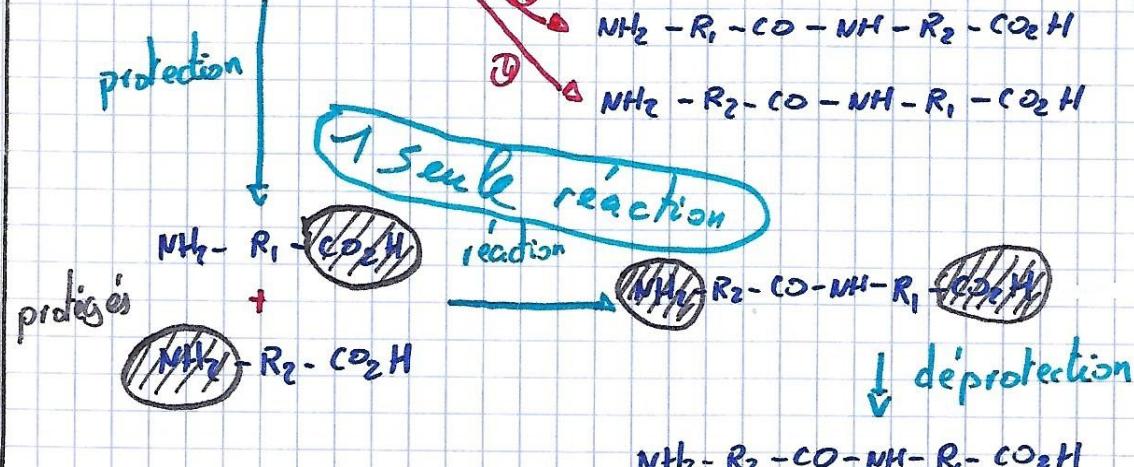
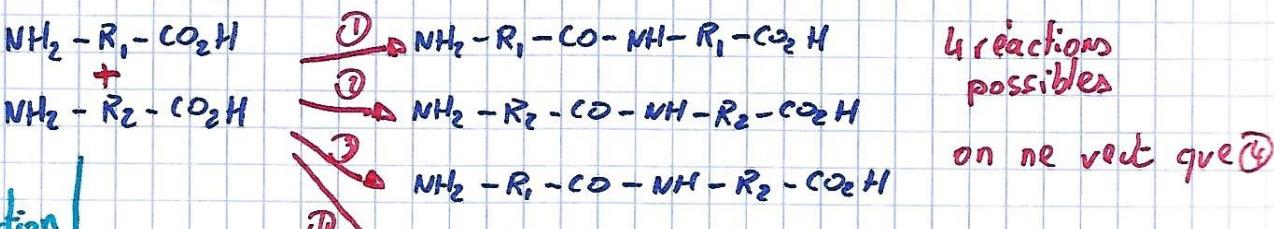
- Optimisation:
- Augmenter le rendement : - réactif en excès
- élimination d'un produit
 - Augmenter la vitesse (CH04) : - en chauffant
- en ajoutant un catalyseur

- Stratégie
- Utiliser un réactif chimioselectif

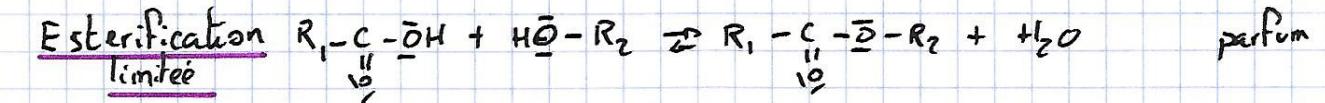
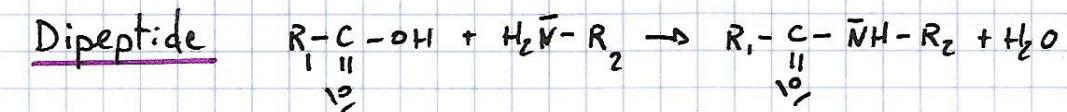
{ Cétone \xrightarrow{A} Alcool	{ Ester \xrightarrow{A} Alcool
{ Cétone \xrightarrow{B} Ester	{ Ester \xrightarrow{B} Ester

B est chimioselectif (n'agit que sur un groupe)

Protéger une fonction



exemples de synthèses



Hydrolyse : réaction inverse de l'estérification

