

Chimie

1 Réactions d'oxydoréduction

1.1 Définitions

Oxydant: Espèce chimique capable de capter au moins un électron (**réducteur** = céder).

Demi-équation redox: $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$

Réaction redox: Trans. d'électron(s) entre le red. d'un couple et l'ox. d'un autre.

1.2 Ajustement d'une demi-équation d'oxydoréduction

1. Conservation des atomes autres que H et O.
2. Conservation de l'oxygène (H_2O).
3. Conservation de l'hydrogène (H^+).
4. Conservation des charges.

2 Transformations acide-base

2.1 Définitions

Acide: Espèce chimique capable de céder au moins un ion H^+ (noté **AH**).

Base: Espèce chimique capable de capter au moins un ion H^+ (noté **A⁻**).

Couple acide/base: Un acide et une base capables de s'échanger au moins un ion H^+ .

Demi-équation acido-basique: Lie un acide à sa base conjuguée. ($\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$).

Réaction acido-basique: Met en jeu deux couples A/B échangeant au moins un ion H^+ .

2.2 Exemples à retenir

HCl (Chlorure d'hydrogène) | $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ (Acide éthanoïque¹) | NH_4^+ (Ion ammonium).

$\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ (Ion éthanoate/acétate) | NH_3 (Ammoniac)

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ (Couple ion oxonium/eau) | $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ (Couple eau/ion hydroxyde)².

2.3 pH d'une solution aqueuse

Il est lié à la présence d'ions oxonium (H_3O^+) dans la solution:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}\right) \iff [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 \times 10^{-\text{pH}}$$

Où $C_0 = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.4 Quotient de réaction et constante d'équilibre

Le *quotient de réaction* à un instant donné de la réaction $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ vaut:

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[\text{C}]}{C_0}\right)^c \times \left(\frac{[\text{D}]}{C_0}\right)^d}{\left(\frac{[\text{A}]}{C_0}\right)^a \times \left(\frac{[\text{B}]}{C_0}\right)^b}$$

Les solides et les solvants interviennent par le chiffre 1. À l'équilibre, le quotient de réaction d'une réaction dépend uniquement de la température. On l'appelle K :

$$K = Q_{r\text{eq}}$$

¹Aussi appelé *acide acétique*

²L'eau est une espèce *amphotère* (ou un *ampholyte*), à la fois l'acide d'un couple et la base d'un autre.

2.5 Produit ionique de l'eau

L'eau est un ampholyte, toute solution aqueuse contient donc des ions H_3O^+ et HO^- . La constante d'équilibre K_e de cette réaction d'autoprotolyse vaut:

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0} \times \frac{[\text{HO}^-]}{C_0}$$

En particulier, pour toute solution aqueuse à 25°C, $K_e = 10^{-14}$ et $pK_e = -\log(K_e) = 14$. Dans l'eau pure et dans toute solution neutre, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, on a donc:

$$pK_e = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]^2) = -2 \cdot \log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 2 \cdot pH \iff pH = \frac{1}{2}pK_e = 7$$

2.6 Force des acides et des bases

On classe les acides et les bases dans deux familles: les acides/bases forts et les acides/bases faibles. Un acide/base fort réagit complètement avec l'eau ($\tau \approx 1$) ce qui n'est pas le cas des acides/bases faibles ($\tau < 1$). Pour les classer, on peut comparer la concentration C en acide/base apportée à la concentration en ions oxonium/hydroxyde à l'équilibre.

Pour un acide fort, on a $pH = -\log(C)$ et pour une base forte:

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]}\right) = -\log\left(\frac{K_e}{C}\right) = \log(C) - \log(K_e)$$

2.7 Constante d'acidité d'un couple acido-basique

La constante d'acidité K_A d'un couple acide/base faible est la constante d'équilibre de la réaction $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$:

$$K_A = \frac{\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{C_0} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C_0}}{\frac{[\text{AH}]_{\text{eq}}}{C_0}}; \quad pK_A = -\log(K_A)$$

Plus la valeur de K_A est grande (plus celle pK_A est petite), plus l'avancement de la réaction est grand et donc plus l'acide est fort. L'acide le plus fort en s° aq. est H_3O^+ ($pK_A = 0$).

2.8 Domaines de prédominances

Pour tout couple acide/base:

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(\frac{K_A \times [\text{AH}]}{[\text{A}^-]}\right) = pK_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right)$$

D'après cette relation, on peut envisager les trois situations suivantes:

- L'acide du couple prédomine: $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1 \iff \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right) < 0 \iff pH < pK_A$
- La base du couple prédomine: $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 1 \iff \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right) > 0 \iff pH > pK_A$
- A/B en concentrations égales: $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 1 \iff \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right) = 0 \iff pH = pK_A$

2.9 Indicateurs colorés

Un indicateur coloré (IC) acido-basique est un couple Acide/Base noté IndH/Ind^- dont les espèces conjuguées n'ont pas la même couleur (repérer équivalence, dosage colorimétrique).

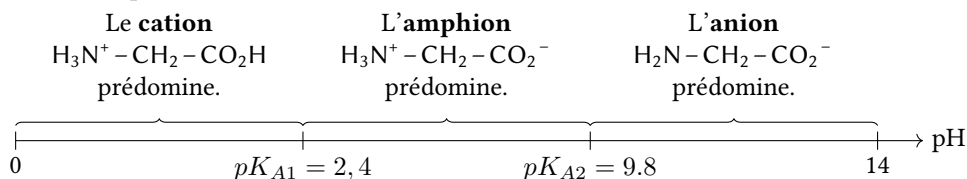
2.10 Solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par dilution ou ajout de petites quantités de solutions acides ou basiques.

2.11 Acides α -aminés

Un acide α -aminé contient un groupe carboxyle $-\text{COOH}$ et un groupe amine $-\text{NH}_3$. En solution aqueuse, il se forme un amphion, espèce amphotère.

Dans l'exemple ci-dessous, on remarque le caractère *amphotère* de l'amphion: il fait partie de deux couples un avec le cation, l'autre avec l'anion.



3 Méthodes chimiques d'analyse

3.1 Titre massique

La concentration C d'une solution peut être déterminée à l'aide de son pourcentage massique P_E et de sa densité d :

$$C = \frac{n_{\text{espece}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{espece}}}{M_{\text{espece}}} \times \frac{\rho_{\text{solution}}}{m_{\text{solution}}} = P_E \frac{\rho_{\text{solution}}}{M_{\text{espece}}} = P_E \frac{d \times \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{espece}}}$$

3.2 Titrage

Un titrage permet de déterminer la concentration d'une solution en une espèce grâce à l'équivalence d'une réaction **UNIQUE/RAPIDE/TOTALE** entre l'espèce titrée et l'espèce titrante.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en **proportions stœchiométriques**:

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} \quad \text{dans la réaction} \quad aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Le suivi d'un titrage peut être colorimétrique, conductimétrique ou pH-métrique.

- Suivi pH-métrique: repérer un saut dans $pH = f(V_{\text{titrant}})$ (pic de la dérivée)
- Suivi conductimétrique: repérer une rupture de pente dans $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$

4 Méthodes physiques d'analyse

4.1 Dosage spectrophotométrique

On étudie l'absorbance A grâce à un **spectrophotomètre** (pour λ la mieux absorbée).

La concentration se déduit d'une régression linéaire selon la loi de Beer-Lambert:

$$A = k \times C = (\varepsilon \times l) \times C$$

Avec l l'épaisseur de la solution et ε le coefficient d'absorption molaire.

4.2 Dosage conductimétrique

On étudie la **conductivité** σ en $S \cdot m^{-1}$ grâce à un **conductimètre**. On utilise la loi de Kohlrausch:

$$\sigma = \sum \lambda_i \times [X_i]$$

Avec λ la conductivité molaire ionique ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) et $[X]$ la concentration ($mol \cdot m^{-3}$).

4.3 Spectroscopie UV-Visible

λ_{\max} est la longueur d'onde la mieux absorbée par une solution, elle peut permettre d'identifier une espèce chimique.

4.4 Spectroscopie infrarouge

Un spectre IR, par l'étude de ses bandes d'absorption, nous renseigne sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et permet d'en identifier les groupes caractéristiques. La zone exploitable du spectre IR se situe au dessus (à gauche) de $1500 cm^{-1}$.

4.5 Volume molaire des gaz

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies V = \frac{R \cdot T}{P} \text{ pour } n = 1$$

5 Cinétique des réactions

5.1 Rappels

Une réaction est dite **totale** lorsque l'avancement final est égal à l'avancement théorique ($x_f = x_{\max}$). L'état final d'une réaction non totale est un *état d'équilibre chimique dynamique entre deux réactions* qui s'effectuent alors à la même vitesse.

Le taux d'avancement final τ quantifie ainsi l'avancée d'une réaction:

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

5.2 Vitesse d'évolution d'un système

Une transformation est rapide si sa durée est inférieure à une seconde, lente si sa durée va de quelques secondes à plusieurs heures, seuil au-delà duquel elle est très lente. Les **facteurs cinétiques**, agissant sur la rapidité d'une réaction chimique, sont la température, la concentration en réactifs, ou la présence d'un *catalyseur (espèce chimique accélérant une réaction sans figurer dans l'équation de la réaction et sans en modifier la composition finale)*.

La vitesse volumique d'apparition d'un produit est égale à la dérivée de sa concentration:

$$v_{\text{app}}(P) = \frac{d[P]}{dt} \text{ en } mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

La vitesse volumique de disparition d'un réactif est l'opposée de sa vitesse d'apparition:

$$v_{\text{disp}}(R) = -\frac{d[R]}{dt}$$

5.3 Temps de demi-réaction

Le *temps de demi réaction* d'un système est la durée nécessaire pour que **la moitié du réactif limitant** soit consommé. À $t_{1/2}$, on a $n_R = n_0/2$ et $x = x_{\max}/2$.

5.4 Loi de vitesse d'ordre 1

Une réaction est **d'ordre 1 par rapport au réactif A** si, lorsque le réactif B est en large excès, les vitesses volumiques de disparition des réactifs ou d'apparition des produits sont **proportionnelles à la concentration de l'espèce A au cours du temps**.

Une réaction est d'ordre 1 si au moins une des conditions suivantes est vérifiée:

- $v_{\text{disp}} = k[A]$
- $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ par résolution de l'équation différentielle du premier point.
- $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ selon le point précédent, en prenant $t = t_{1/2}$.

6 Synthèses organiques

Rappel: Il existe plusieurs façons de représenter une molécule:

Formule brute: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; Forme développée: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$; Forme topologique:

Molécule linéaire		Molécule insaturée	
Molécule ramifiée		Molécule cyclique	

6.1 Polymères

Un polymère (macromolécule) est une molécule dans laquelle un motif (monomère) se répète un grand nombre de fois. On le met entre parenthèses avec le nombre de répétitions en indice. La polymérisation est la transformation chimique qui permet l'assemblage des monomères en un polymère.

6.2 Stratégie de synthèse

Il y a **modification de groupe** si le groupe caractéristique de la molécule est modifié, et **modification de chaîne** si la chaîne carbonée de la molécule est altérée.

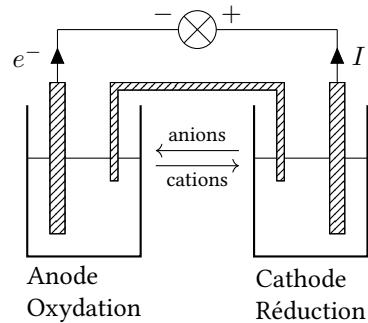
Il existe différentes catégories de réactions:

- **Addition:** liaison d'atomes avec d'autres engagés dans liaisons multiples.
- **Élimination:** élimination d'atomes pour créer une liaison multiple.
- **Substitution:** remplacement d'un atome/groupe d'atomes.
- Acide-Base, Oxydoréduction...

7 Nomenclature

Formule	Groupe	Famille	Nomenclature
$\text{R} - \text{OH}$	Hydroxyle	Alcool	...ol
$\text{R} - \text{COH}$	Carbonyle	Aldéhyde	...al
$\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$	Carbonyle	Cétone	...one
$\text{R} - \text{COOH}$	Carboxyle	Acide carboxylique	Acide ...oïque
$\text{R} - \text{COO} - \text{R}'$	Ester	Ester	.R.oate de .R'.yl
$\text{R} - \text{R}'\text{N} - \text{R}''$	Amine	Amine	N,N-.R'.yl,.R''.yl.R'.amine
$\text{R} - \text{CO} - \text{NR}' - \text{R}''$	Amide	Amide	N,N-.R'.yl,.R''.yl.R.amide

8 Pile et électrolyse



Elle repose sur le transfert indirect d'électrons lors de réactions d'oxydoréduction: les deux compartiments de la pile sont constitués d'une électrode plongée dans un électrolyte, les deux formant un couple redox. Pour s'effectuer, la réaction nécessite un transfert d'électrons entre les deux compartiments de la pile qui est permis par un fil métallique reliant les électrodes. Un pont salin est présent entre les compartiments pour équilibrer les charges des solution et ainsi fermer le circuit, permettant à la pile de fonctionner (les ions qu'il contient vont migrer vers un compartiment en fonction de leur signe, et ainsi

"combler (ou laisser) la place d'un ion" de la solution impliqué dans la réaction). Au cours de son fonctionnement, la pile se rapproche de l'équilibre, i.e. $Qr \rightarrow K$.

8.1 Capacité électrique

C'est la charge électrique totale que peut débiter la pile durant sa vie. Elle vaut

$$Q_{max} = n_{e^-} \cdot N_A \cdot e = n_{e^-} \cdot F \quad \text{où} \quad F = N_A \cdot e \quad \text{est la constante de Faraday}$$

On peut trouver n_{e^-} grace à une des deux demi-réactions impliquées.

8.2 Électrolyse

On peut inverser le sens d'évolution d'un système en lui apportant de l'énergie. L'électrolyse exploite ce fonctionnement, en apportant l'énergie grace à un générateur électrique. On peut effectuer un bilan de matière à l'aide de la relation précédente, en prenant $Q = I \cdot \Delta T$.

9 Transformations nucléaires

On note un noyau A_ZX , où X est le symbole de l'élément, A est le **nombre de masse** (nombre de nucléons), et Z le **numéro atomique** (nombre de protons). Deux noyaux ayant le même nombre de protons mais un nombre différent de nucléons sont dits **isotopes**.

9.1 Désintégration radioactive

La radioactivité est la désintégration **naturelle, aléatoire et spontanée** de noyaux, libérant une particule et de l'énergie. Lors d'une désintégration, les *lois de soddy* s'appliquent:

- Conservation du nombre de masse (total de A).
- Conservation du nombre de charges électriques (total de Z).

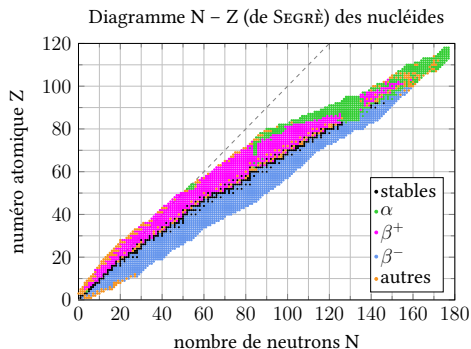
9.2 Types de radioactivité

Radioactivité	Particule émise	Symbole	Équation de la désintégration
α	Noyau d'hélium 4	${}^4_2\text{He}$	${}^A_ZX \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^4_2\text{He} \ (+ \ \gamma)$
β^-	Électron	${}^0_{-1}\text{e}$	${}^A_ZX \longrightarrow {}^A_{Z+1}Y + {}^0_{-1}\text{e} \ (+ \ \gamma)$
β^+	Positon	${}^0_{+1}\text{e}$	${}^A_ZX \longrightarrow {}^A_{Z-1}Y + {}^0_{+1}\text{e} \ (+ \ \gamma)$

Après une désintégration, le noyau obtenu se trouve généralement dans un état excité. Pour gagner en stabilité, il émet un photon de haute énergie (émission gamma).

9.3 Diagramme (N,Z)

Représente les noyaux et leurs isotopes par leur numéro atomique et nombre de masse. Sur le graphique ci-contre, une ligne représente les isotopes. Généralement, les noyaux en excès de neutrons subissent une désintégration β^- , ceux en excès de protons une désintégration β^+ , et les noyaux lourds, une désintégration α . La zone stable s'app. "vallée de la stabilité".



9.4 Activité

L'activité A en Becquerel d'un échantillon est le nombre de désintégrations par seconde.

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt}$$

Selon la loi de décroissance radioactive, elle est proportionnelle au nombre de noyaux:

$$A(t) = \lambda N \implies N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \implies t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

10 Modélisation microscopique de l'évolution d'un système

- Une transformation chimique peut être représentée comme la succession d'**actes élémentaires**, événement à l'échelle microscopique qui correspond à un choc entre deux entités, entraînant la rupture ou la formation de liaisons.
- Un **mécanisme réactionnel** est l'ensemble des actes élémentaires d'une réaction.
- Les **intermédiaires réactionnels** sont produits puis consommés lors de la réaction et **n'interviennent pas dans l'équation bilan**.
- Un **catalyseur** modifie le mécanisme réactionnel (remplace une étape lente par plusieurs rapides). Consommé puis totalement régénéré, il n'apparaît pas dans l'équation bilan.

10.1 Sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons

- **Site donneur**: site riche en électrons (*doublet non liant, liaison polarisée ou double...*).
- **Site accepteur**: atome en déficit d'électrons (*charge positive partielle ou non, lacune...*).

10.2 Formalisme des flèches courbes

On représente le mouvement d'un doublet d'électron ou cours d'un acte élémentaire par une flèche courbe, **orientée du site donneur au site accepteur**. Ces flèches modélisent la formation et la rupture d'une liaison au cours d'une transformation chimique.

