

# Architecture de la matière

## Chap. I: Atomes, molécules et liaisons

### Liaison covalente:

Partage en commun de 2 électrons de valence parant des 2 atomes

Zone de densité électronique élevée entre deux noyaux dont résulte un minimum d'énergie au état d'équilibre correspondant à la distance internucléaire.

### Rayon covariant:

$\frac{1}{2}$  distance entre les 2 atomes d'une liaison covalente homonucléaire A-A

## I/ Propriétés de la liaison covalente

### A/ Polarisation

Electronégativité:  $X$ , capacité d'un atome à attirer à lui des électrons.

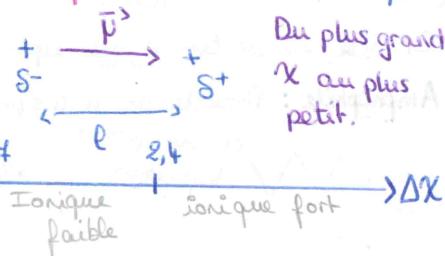
Fluor est le plus électronégatif.

Liaison polarisée: Liaison covalente entre 2 atomes d'électronégativités différentes.

Charges partielles :  $S^+$  et  $S^-$

Degré d'ionicité

Moment dipolaire:  $\mu = S \cdot e l$  en  $D = \text{Debye}$



### B/ Longueur et énergie de liaison.

Longueur: Distance moyenne entre les deux noyaux liés. ( $\sim 100 \text{ pm}$ )

Energie: Energie à fournir en phase gaz pour rompre homolytiquement la liaison ( $\sim 100 \text{ kJ/mol}$ )

### Rupture homolytique:

Chaque atome repart avec son électron de valence servant dans la liaison.

	C-H	C-C	O-H	C-O	O-O
Energie	415	344	463	350	143 (kJ/mol)
Distance	107	154	96	143	(pm)
		C=C	C≡C		
	615 / 134		812 / 120		

La force / longueur d'une liaison augmente/diminue avec : la multiplicité, la polarisation

## II/ Représentation des molécules dans le plan

### A/ Electrons de valence

Ils sont responsables de la formation des liaisons.

• Colonne = nombre d'électrons de valence (pour les 3 premières lignes = périodes)

Colonne	Nom
1	Alcalins
2	Alcalino-terreux
4	Halogénés
8	Gaz nobles

### B/ Modèle de Lewis

Règle de l'octet: Le nombre maximal de paires d'électrons de valence que peut posséder un élément de la deuxième période (= ligne) est 4.

Règle du duit: Pour la première période : 1 paire d' $e^-$  au max.

• La majorité des molécules simples sont symétriques, et les H sont terminaux.

Les atomes des périodes supérieures peuvent être hypervalents

• Attribuer les charges aux atomes les plus électronégatifs

## C/ Délocalisation électronique

Formes mésomères: Représentations de Lewis d'une même molécule



La forme la plus stable : tous les atomes respectent l'octet et le moins de charges formelles.

Les charges formelles doivent être cohérentes avec les  $\chi$  des atomes.

Pour les molécules avec délocalisation électronique la longueur/énergie des liaisons est intermédiaire entre

## III/ Représentation des molécules dans l'espace

### A/ Modèle VSEPR

Linéaire

$$\Theta = 180^\circ$$

$AY_2$

Triangle

$$60^\circ$$

$AY_3$

Tétrraèdre

$$109,5^\circ$$

$AY_4$

$AX_nE_m$

atomes voisins de A  
doublets non liants

$AY_{n+m}$

Les doublets non liants exercent une plus grande répulsion que les liants.

Géométries

• Linéaire

• Triangulaire Odnf  
• Coudée 1 dnf

• Tétrraèdre Odnf  
• Pyramide base triangulaire 1 dnf

• Coudée ( $H_2O$ ) Ednf.

### B/ Représentation de Cram

- plan ;  $\blacktriangleleft$  avant ;  $\blacktriangleright$  arrière

### C/ Polarité d'une molécule

Moment dipolaire: Du barycentre  $\Theta$  au  $\oplus$

## Chap. II: Solvant et interactions intermoléculaires

### I/ Le solvant

Solvant: Phase liquide ou solide pouvant contenir des espèces présentes en moindre quantité, appelées solutés.

#### A/ Propriétés du solvant

Polarité: Pouvoir ionisant (Exacerbe la polarité des solutés)

$H_2O$ ; Acétone; Ethanol.

PROTICITÉ: Capacité à donner des protons.

$H_2O$

Pouvoir dissociant: Aptitude à séparer les charges

$H_2O$

$\epsilon_r$ : permittivité relative.

apolaire  $\Rightarrow$  aprotique

#### B/ Solubilité et miscibilité

Solubilité: Concentration d'une solution saturée

DISCIBILITÉ: Équivalent non quantifiable pour 2 solutés.

Dissolution: Incorporation d'une espèce formant sa propre phase dans un solvant conduisant à une phase. Augmentent généralement avec  $T$ .

### II/ Mise en solution d'une espèce

Solvatation: Création d'interactions stabilisantes entre le solvant et les solutés.  
Les solutés sont alors solvatés.

#### A/ Dissolution d'une espèce ionisable

Ionisation:  $NaCl \rightarrow (Na^+; Cl^-)$  solvant polaire ( $\mu \neq 0$ )

Dissociation:  $(Na^+; Cl^-) \xrightarrow{\text{puis}} Na^+ + Cl^-$  solvant dissociant ( $\epsilon \neq 0$ )

Solvatation:  $Na^+ + Cl^- \rightarrow Na^{(aq)} + Cl^{(aq)}$   
 $\hookrightarrow$  sphère de solvatation

Electrolyte fort: Composé dont la dissolution conduit totalement à des ions solvatés.

#### B/ Solvatation d'une espèce non ionisable

$\equiv$  solvation

### C/ Mise en solution d'une espèce insoluble

Amphiphile: Possède des parties polaires / apolaires distinctes

chaine apolaire  
hydrophobe  
Tête polaire hydrophile

micelles:



micelles inverses:



## D/ Emulsions

Emulsion: Système colloidal dans lequel des gouttes de liquide sont dispersées dans un solvant auquel elles sont immiscibles.

Système colloidal: molécule du soluté  $\gg$  solvant

## III/ Interactions de faible énergie

1 à 50 kJ/mol.

VS.  $\sim 100$  kJ/mol pour une liaison covalente.

### A/ Interactions de Van der Waals

$$\text{en } -\frac{1}{r^6}$$

Interaction de Keesom:  $\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}$        $C = \frac{2\mu_1^2 \mu_2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T}$

potentiel entre dipôles permanents  $\sim 30$  kJ/mol  
Explique les  $T^\circ$  d'ébullition

Polarisabilité: Capacité du noyau  $e^-$  à se déformer sous l'effet d'un champ  $E$  extérieur.  
Augmente avec le volume de la molécule/atome



Interaction de Debye:  $\langle V \rangle = -\frac{\mu_1 \mu_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6} < 2 \text{ kJ/mol}$

entre dipôle permanent 1 et une espèce polarisable 2.  
Explique la solubilité de gaz apolaires.

dipôle induit  $\leftarrow$

Interaction de London:  $\langle V \rangle = -\frac{3\mu_1 \mu_2' I_1 I_2}{8\pi\epsilon_0 r^6 (I_1 + I_2)}$

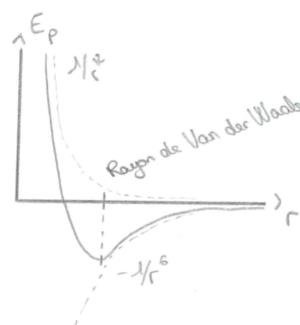
entre dipôles induits

Explique la cohésion de la matière.

Potentiel de Lennard-Jones:

$$V = 4\epsilon \left[ \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right]$$

répulsion des nuages  $e^-$ .      attraction van der waals



### B/ Liaison hydrogène

A: Accepteur d' $e^-$ , très électronegatif.

Hydrogène lié à un atome très électronegatif B donneur.

180° liaison directive



Explique les  $T^\circ$  d'ébullition/fusion.

Explique la glace moins dense que l'eau liquide

London	Keesom	Debye	Liaison H
10-30	$\sim 30$	6	10-40 kJ/mol.

## Chap. III: Cristallographie

### I/ Classification des solides

#### A/ Solides cristallins et amorphes

Cristallin: Régulièrement organisé

Amorphe: Aléatoirement positionnés dans l'espace.

Semi-cristallin: phases cristallines / phases amorphes

Polycristallin: plusieurs phases cristallines.

#### B/ Variétés allotropiques

Ex: Carbone Diamant / Graphite

### II/ Processus de cristallisation

Par évaporation / Par refroidissement.

### III/ Modèle du cristal parfait

Ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace, à l'infini et sans défaut.

#### A/ Empilements compacts de sphères

maille  $\begin{cases} \text{compacte hexagonale} \\ \text{cubique face centrée} \end{cases}$

#### B/ Caractéristiques

Population: atome/maille       $P_{FCF} = 4$

Coordinance: plus proches voisins       $C = \frac{12}{P_{FCF}}$

Compacité:  $\tau = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$

Classe volumique:  $\rho = \frac{m_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$

$$C_{FCF} = 12$$

$$C_{CC} = 4$$

$$\tau_{FCF} = 74\% \text{ (compacte)}$$

#### C/ Limites

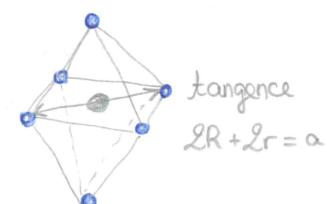
pas infini, imperfections/défauts.

#### D/ Sites intersticiels

Habitabilité: Rayon maximal d'une sphère pouvant habiter le site.

\* Site octaédrique: Au centre de la maille + milieu des arêtes

$$12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ sites.}$$



\* Sites tétraédriques: Au milieu des  $\frac{1}{8}$  de cube.  
8 proches par maille (que proches)

Tangence selon la grande diagonale du cube.

$$\frac{D}{4} = r_T + R$$

$$D = 4\sqrt[3]{a}$$

## IV/ Métaux et alliages

### A/ Liaison métallique

Métal: Conductivité élevée qui décroît quand la température augmente.

Liaison métallique: covalente entre 2 métaux ( $e^-$  délocalisés)

### B/ Propriétés des métaux

Modèle d'Young élevé, malléables, ductiles

	Na	Cu	Ag	Au	Zn	Fe
$\sigma \times 10^6$ N/m	21,1	62,5	66	45	16	10

### C/ Description des alliages

Mélange de plusieurs composés dont le majoritaire est un métal.

## V/ Solides covalents et moléculaires

Liaisons covalentes, H ou de Van der Waals (et)

### VI/ Solide ionique

#### A/ Modèle

Ions: sphères dures immobiles, charges ponctuelles

Structure: cristal parfait, électronutre, minimum d'énergie

#### B/ Le rayon ionique

$R_{anion} > R_{atome} > R_{cation}$

#### C/ Cohésion du solide ionique

- Energie de cohésion élevée (800 kJ/mol)
- $T_f$  fusion élevée.

Métal	solide covalent	solide moléculaire	solide ionique	
100-800	100-300	1-40	800	kJ/mol
liaison métallique	covalente	. Van der Waals . H	ionique	
$\times 10^3$	$2 \times 10^3$	$< 10^3$	$2 \times 10^3$	$\rho \text{ kg/m}^3$

# Cinétique Chimique

## Chap. I: La loi de vitesse

### I/ Expression de la vitesse

#### A/ Vitesses volumiques

$$v_i = \pm \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{d[A_i]}{dt} \text{ en isochore}$$

avec  $dn_i = \sqrt{2\pi} \sigma_i$

$$v = \frac{1}{V_i} \frac{d\sigma}{dt}$$

#### B/ Actes élémentaires

Reaction chimique traduisant une réalité moléculaire. (Flèche simple)

faible molécularité (<3); faible réarrangement des liaisons  
coeff. stoechiométriques entiers.

#### C/ La loi de vitesse

$$v = k[A]^n [B]^m$$

n et m: ordres partiels

n+m: ordre global.

Pour un acte élémentaire, on a  $m_i = \sqrt{i}$

Loi de Van't Hoff et  $m_i$  produit = 0.

### II/ Ordre d'une réaction monomoléculaire

#### A/ Méthode intégrale

On suppose un ordre et on le vérifie:

Ordre	Solution	$T^{1/2}$
0	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A]_0 / (2k)$
1	$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$	$\ln(2) / k$
2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$\frac{1}{k[A]_0}$

↓  
Savoir démontrer systématiquement

#### B/ Temps de demi-réaction

Temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale

$$\boxed{\tau = \frac{0.693}{k}}$$

#### C/ Méthode différentielle

$$\text{Tracer } \frac{d[A]_0}{dt} = f(\ln[A]_0) \quad v = k[A]^n$$

coefficient directeur égal à n

### III/ Cas des réactions polymoléculaires

#### A/ Vitesses initiales

$$[A]_0 \text{ varie; } [B]_0 = \text{cste: } \frac{v_i}{v} = \left( \frac{[A]_1}{[A]_0} \right)^n$$

#### B/ Dégénérence de l'ordre

Tous les réactifs en large excès sauf 1:

$$\boxed{v = k_{app} [A]^n} \text{ avec } k_{app} = k[B]^m$$

≡ Cas monomoléculaire.

### IV/ Aspects énergétiques

#### A/ Loi empirique d'Arrhenius

$$\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \boxed{k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

$E_a$ : énergie d'activation

#### B/ Profils énergétiques

Réversible: Chemin réactionnel identique dans les deux sens.

Etat de transition: Etat de plus haute ET énergie du profil réactionnel

Complexe activé: Structure hypothétique associée à l'ET trop rapide pour être détecté ( $10^{-13}$  s)

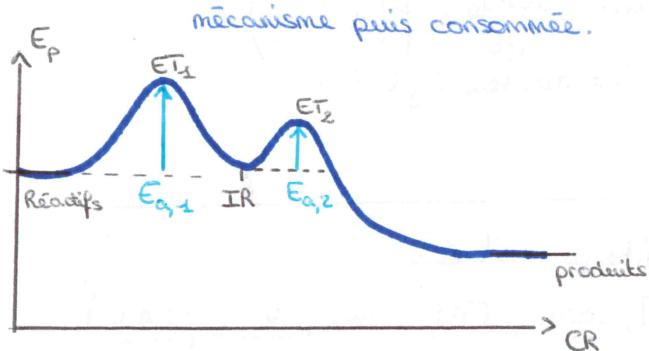
# Chap. II : Mécanismes Réactionnels

## I/ De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel

Mécanisme réactionnel: Succession d'actes élémentaires qui composent une réaction chimique.

### A/ Allure du profil énergétique

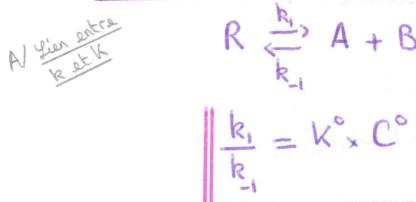
Intermédiaire réactionnel: Espèce formée dans le mécanisme puis consommée.



### B/ Vitesse de formation d'un composé dans une réaction composée

$$v_i = \frac{d[i]}{dt} = \sum_j v_{ij} V_j$$

## II/ Lien entre cinétique et thermodynamique



### B/ Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique

Contrôle cinétique	Contrôle thermodynamique
$t=0$ : Concentrations évoluent	$t_{eq}$ : Equilibre atteint
$k_A > k_B \Leftrightarrow E_{a,B} > E_{a,A}$	$K_B > K_A \Leftrightarrow [A]_{eq} < [B]_{eq}$
A produit cinétique	B produit thermodynamique.

## III/ Approximations permettant de déterminer la loi de vitesse d'une réaction composée

### A/ Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

$$E_{a,1} > E_{a,2}, E_{a,3} \Rightarrow k_1 \ll k_2, k_3$$

L'étape 1 impose sa vitesse à la réaction:  $V = V_1 = k_1 [réactifs_1]$

## B/ Approximation des états quasi-stationnaires

Principe de Bodenstein: IR formé lentement, consommé rapidement:

$$\frac{d[CIR]}{dt} = 0$$

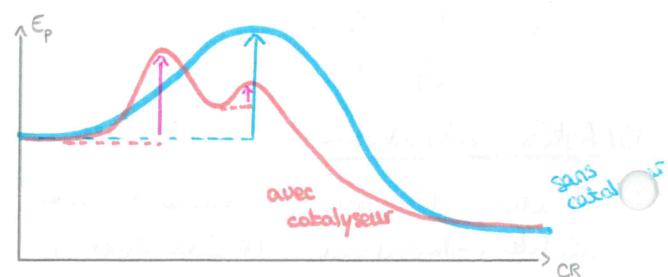
## IV/ Catalyse

### A/ Influence de la catalyse sur la cinétique chimique

Catalyseur: Espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans apparaître dans le bilan.

↳ Consommé puis reformé.

↳ opposé: inhibiteur

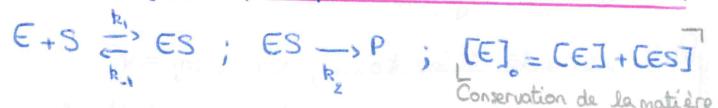


↳ homogène: Réactifs et catalyseur dans la même phase

↳ hétérogène: Réactifs et catalyseur en différentes phases ( $\rightarrow$  solide en gel)

↳ enzymatique: Le catalyseur est une enzyme (protéine)

### B/ Catalyse enzymatique - Modèle de Michaelis-Menten



### C/ Le complexe enzyme-substrat

site actif: Site de fixation du substrat au niveau duquel a lieu la réaction catalysée.

## Chap. III : Procédés industriels continus

### I/ Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

Bilan de matière:

$$dn_i = dn_{i,\text{entre}} - dn_{i,\text{sort}} + dn_{i,\text{créé}}, \quad i \text{ produit}$$

$$dn_i = \underbrace{C_i Q_{i,\text{LS}}}_{\text{entre}} dt$$

Q: Débit volumique [ $\text{L}^3 \text{T}^{-1}$ ]

$$\frac{F_{i,\text{LS}}}{dn_i} = r_i V_{i,\text{LS}} \quad \text{F}_i: \text{Débit molaire de } i \text{ [mol.T}^{-1}]$$

Taux de conversion:  $X_A$

$$F_{A,S} = (1 - X_{A,S}) F_{A,e}$$

En régime permanent:  $X_{A,S} F_{A,e} = rV$

$r$ : vitesse de la réaction

Temps de passage:  $\tau = \frac{V}{Q_e}$

$$\boxed{\tau_{RPAC} = \frac{X_{A,S} C_{A,e}}{r}}$$

RPAC: Modèle de réacteur ouvert dont l'agitation est telle que les concentrations sont uniformes et indépendantes du temps dans le réacteur et en sortie.

## II/ Réacteur piston (RP)

RP: Modèle de réacteur dans lequel l'écoulement se fait par tranches parallèles. Ces tranches n'échangent pas de matière et sont de composition et de température uniformes.

$$d^2n_i = C_i(t+dt)dV - C_i(t)dV = \frac{\partial C_i}{\partial t}dV dt$$

$$= \underbrace{F_i(z)dt}_{\frac{\partial F_i}{\partial z}dzdt} - \underbrace{F_i(z+dz)dt}_{\frac{\partial F_i}{\partial z}dzdt} + \underbrace{v_i r dV dt}_{\text{vitesse de l'écoulement}}$$

$$\boxed{\frac{\partial C_i}{\partial t} = v_i r - \frac{\partial C_i}{\partial z} v}$$

$$\boxed{\tau_{RP} = \frac{V}{Q_e} = C_{A,e} \times \int_0^{X_{A,S}} \frac{dX_A}{r}}$$

Un RP est une succession de mini-RPAC de volume  $dV$  mis en série.

$$\boxed{\frac{1}{S} \frac{dF_i}{dz} = v_i r \quad \text{Équation de fonctionnement en régime permanent.}}$$



# Chimie orbitale

## Chap. I : Le modèle quantique de l'atome

### I/ La fonction d'onde

#### A/ Équation de Schrödinger stationnaire

Fonction d'onde:  $\Psi$  décrit l'état quantique de l'électron

Équation de Schrödinger stationnaire:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V\Psi = E\Psi$$

Conservation de l'énergie

cinétique
potentielle

$$\text{Hamiltonien } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$$

#### B/ Interprétation de la fonction d'onde

Densité de présence de l'électron en un point:

$$|\Psi|^2$$

Probabilité que l'électron soit dans un volume  $d^3T$ :  $d^3P = |\Psi|^2 d^3T$  et  $\int d^3P = 1$

Densité de charge:  $-e|\Psi|^2$

### II/ Atomes monoélecttroniques

Ion hydrogénoides: ion de numéro atomique  $Z$  possédant un unique électron. He et Li

#### A/ Résolution de l'équation de Schrödinger

$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  : Potentiel de Coulomb en un noyau  $Ze$  et un électron  $-e$ .

$$|\Psi(r, \theta, \varphi)| = R(r) \times Y(\theta, \varphi)$$

$\hookrightarrow$  Harmonique sphérique

$R$  dépend de  $n$  et  $l$

$n$ : nombre quantique principal ( $E \propto N^n$ )

$l$ : secondaire ( $E \propto n-l$ )  
azimuthal

•  $\Psi$  dépend de  $l$  et  $m_l$

$m_l$ : nombre quantique magnétique ( $E \propto l$ ;  $l \geq 0$ )

Orbitale atomique: Fonction d'onde associée à un triplet ( $n, l, m_l$ ) pour l'atome/ion hydrogénoides

$n$ : couche électronique

$n+l$ : sous-couche électronique  $\rightarrow (l+1) \times l$  électrons

$n+l+m_l$ : orbitale atomique (OA)  $m_l$   $l_m$

$m_s$ : nombre quantique de spin  $\left\{ \pm \frac{1}{2} \right\}$

Principe d'exclusion de Pauli:

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques égaux.

### C/ Énergie et rayon des orbitales atomiques

$$E_n = -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z^2}{n^2}$$

- dégénérescence des sous-couches.

Rayon orbitalaire: Rayon qui maximise la densité radiale.

$$\text{Pour un hydrogénoidal: } R = \frac{n^2}{Z} a_0$$

$a_0$  : Rayon Bohr  
 $53 \text{ pm}$

Rayon de l'OA de H.

Densité radiale:  $P(r) = R^2(r) \times r^{-3}$

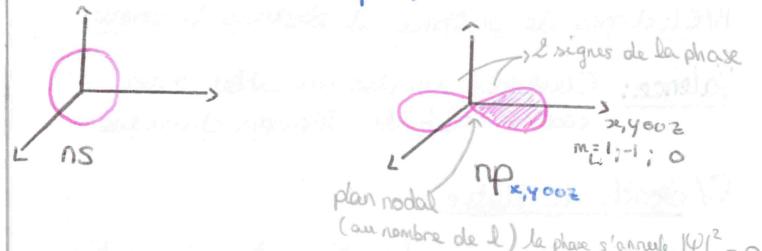
### D/ Représentation des OA

$l$	0	1	2	3
$\ell$	s	p	d	f

On note  $n \ell m_l$

$$(2, 1, 0) \rightarrow 2p_z$$

Isodensité électronique:



### III/ Atomes polyélectroniques

#### A/ Approximations nécessaires

Approximation orbitale / électronique:

$$\Psi = \prod_{i=1}^N X_i$$

$N$ : nombre d'électrons de l'atome

$X_i$ : orbitale atomique

## Modèle de Slater: Ecranage

Chaque électron reçoit une charge effective  $Z^* = Z - \sigma$   
avec  $\sigma$ : constante d'écran  
Les électrons extérieurs n'influent pas sur l'atome étudié



### B/ Influence de ces approximations

Levée de dégénérescence des sous-couches

$$E_{n,l} = -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z^2}{n^2}$$

Règle de Klechkowski: L'énergie des sous couches augmente avec  $n+l$  puis  $n$  pour les  $n+l$  égaux.

Rayon orbitalaire:

$$r = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

Rayon atomique: Rayon de la dernière CA occupée.

(# Rayon covalent =  $\frac{1}{2} d_{A-A}$ )

## IV/ Configuration électronique

### A/ Etablissement de la configuration

Règle de Hund: L'état de plus basse énergie maximise le spin au sein d'une sous-couche.

Les configurations électroniques les plus stables sont celles avec des sous-couches  $\frac{1}{2}$  pleines ou pleines

$$n \text{ pleine} < n \frac{1}{2} \text{ pleine} < n \frac{1}{2} \text{ pleine}$$

$$\text{Li: } 1s^2 2s^1 \longrightarrow 1s^2$$

### B/ Electrons de valence et électrons de cœur

Valence: Electrons les plus accessibles d'un atome. Font les liaisons chimiques.

### C/ Modèle de Slater

### D/ Lien entre classification et configuration

$n$ : numéro de la période (ligne)

S,p,d,f: bloc dans lequel se situe l'élément.

chiffre: colonne de l'élément dans le bloc

Mn: bloc d, 5e colonne du bloc, 4e ligne

$$\text{Mn: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$$

## Colonnes à connaître:

\* Alcalins: 1

supplément élément 8 : I. gop

\* Alcalino-terreux: 2

\* Terres-rares: 3

\* Halogènes: 17

\* Gaz nobles: 18

# X orga: I / Représentation plane et nomenclature

## I / Éléments des composés organiques

- C, H, O, N
- Non métallos Cl, Br, I, S, P
- Métaux: Na, Li, Mg, Zn

## II / Représentation plane des molécules organiques

### 1) Formule brute

Nature des atomes et leur nombre

### 2) Formule semi-développée

On ne représente pas les liaisons avec H

### 3) Formule développée

Tous les atomes, liaisons et doublets non liants

### 4) Représentation topologique

On note pas les C: propane: △

## III / Nomenclature

### 1) Objectif

### 2) Nomenclature systématique

Alcanes:  $C_n H_{2n+2}$

Suffixe -ane

Alcanes ramifiés: Groupes alkyles.



- Plus longue chaîne carbonée: Chaîne principale
- Groupements alkyles. Numéro du carbone portant la 1<sup>ère</sup> ramification, le plus petit. (A chiffre égal: ordre alphabétique)
- Noms des substituants dans l'ordre alphabétique  
prefixe di ou tri: 2,3-dimethyl
- Tiret entre lettre et chiffre et virgule entre 2 chiffres.

Alcènes: Chaîne principale, indice du C=C le plus petit, terminaison -ène

Alcynes: \_\_\_\_\_ du C≡C \_\_\_\_\_, terminaison -yne

Triple liaison: C-C≡C-C = \_\_\_\_\_

Hydrocarbure cyclique: Cycle = chaîne principale:

i-alkyl/cycloalc-i-ane/ène/yne

Pas chaîne principale:

i- cycloalkyl alcane

Cycle aromatique: Cycles à 6 atomes C avec 3 doubles liaisons

Groupe phényle: Ph



Carbone fonctionnel: Carbone portant la fonction.

- Chaîne la plus longue portant le carbone fonctionnel
- Plus petit numéro possible pour ce C.
- Préfixe / Suffixe

fonctions      La fonction  
secondaire      prioritaire,  
de l'ordre & pique

## IV / Isomérie de constitution

### 1) Définitions

Isomères: Même formule brute mais différentes liaisons ou différente disposition spatiale des atomes (stéréoisomères)

Isomères de constitution: Formules développées différentes.

### 2) Nombre d'insaturation

Composé saturé: Tous les atomes qui le composent porte un nombre maximal de H.

Une insaturation: Un défaut de 2 atomes H.

Ex: =; cycle; ≡ (2 insat.)

Nombre d'insaturations:

$$N_i = \frac{2n_c + 2 - n_H + n_N - n_X}{2}$$

### 3) Isomérisation de constitution:

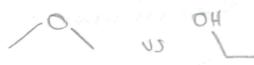
Isomérisation de chaîne: Chaîne principale différente



Isomérisation de position: Même fonction à des positions différentes (épizoisomères)



Isomérisation de fonction: Fonctions différentes

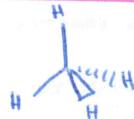


## Chap. II: Stéréochimie

### I/ Introduction

### II/ Représentation plane des structures spatiales

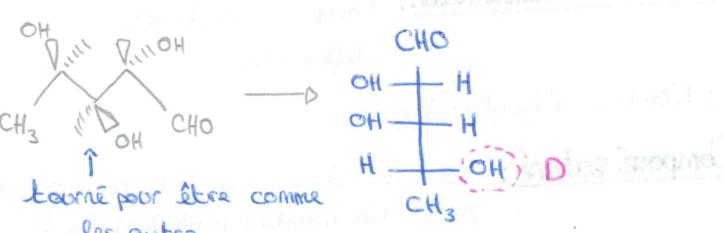
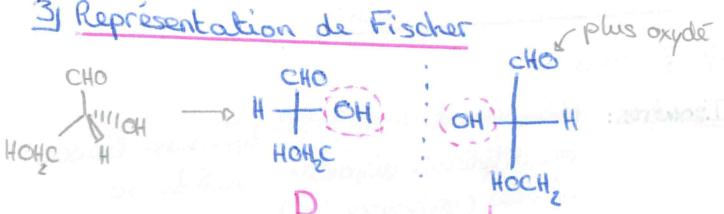
#### 1) Représentation de Cram



#### 2) Représentation de Newmann



#### 3) Représentation de Fischer



#### 4) Stéréoisomérie

Stereoisomères: Même formule développée mais représentations dans l'espace différentes.

de configuration

de conformation.  
(conformères)

### III/ Stéréoisomérie de configuration

Il est nécessaire de rompre des liaisons pour passer de l'un à l'autre.

( $\Delta$  impossible de tourner autour d'une liaison multiple)

Sites stéréogéniques: Carbones asymétriques C\* ou liaison multiples

Molécule chirale: Pas superposable à son image par un miroir plan.

Une molécule qui possède UN SEUL C\* est chirale.

Une molécule possédant  $> 1$  C\* est achirale ssi elle comporte un plan ou un centre de symétrie.  $\Delta$  pas un axe!

Carbone asymétrique: C\* lié à 4 substituants différents.

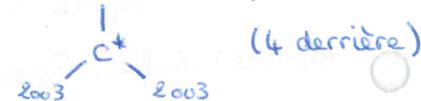
Descripteur stéréochimique: S ou R  
à d'un C\*.

Règles de Cahn, Ingold et Prelog: (CIP)

- Priorité au plus grand z.
- Pour un même z, on considère l'ordre suivant
- Les n-liaisons sont vues comme n liaisons simples.
- Pour deux isotopes, priorité au plus lourd.

Représentation:

⊕ prioritaire (1)

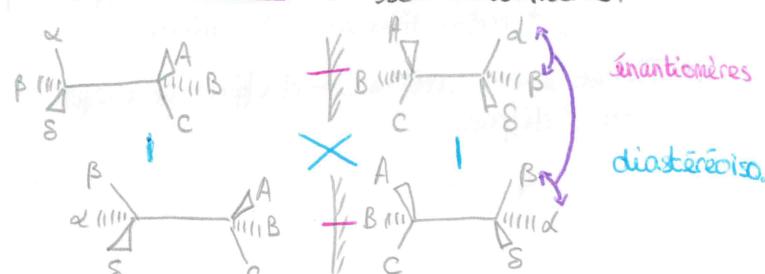


Enantiomères: Stéréoisomères de configuration, images l'une de l'autre par un miroir plan, et non superposables

$$C^*(R) \not\equiv C^*(S)$$

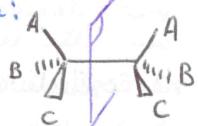
Diastéréoisomères: Stéréoisomères de configuration qui ne sont pas enantiomères

Pour les composés avec  $nC^*$ , il y a au maximum  $2^n$  stéréoisomères.



## X orga

Si la molécule comporte un plan de symétrie:



↳  $2^n - 1$  stéréoisomères.

### Diastéréoisomères

Propriétés  $\varphi, \chi$   
différentes

### Enantiomères

Propriétés  $\varphi, \chi$   
identiques SAUF  
leur effet sur une  
lumière plane polarisée  
électivement.

$\alpha(+)$ : dextrogyre  
 $\alpha(-)$ : levogyre

### Loi de Biot:

$$\Delta = \sum_i [d_i] \cdot l \cdot C_i \text{, pouvoir rotatoire}$$

$\Delta = 0$  ( $\pm$ ) Hélice racémique:

50% de chaque énantiomère.

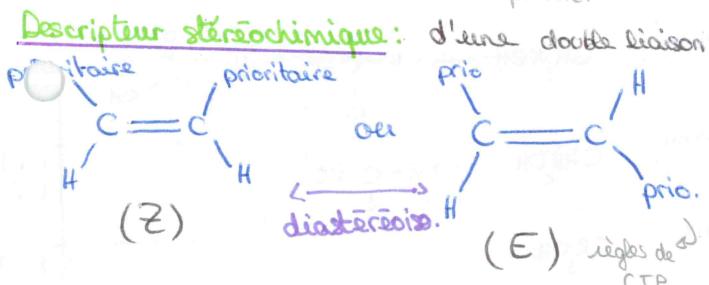
### Excès énantiomérique: (ee)

$$ee = \left| \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \right| \times 100$$

### Pureté optique: (po)

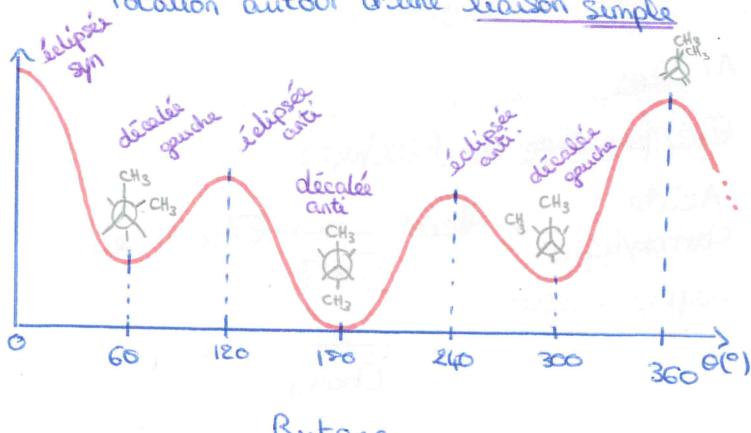
$$po = \left| \frac{\Delta_{exp}}{\Delta_{max}} \right| \times 100$$

↳  $\Delta$  si un seul des énantiomères est présent.



## IV/ Stéréoisomères de conformation

On peut passer de l'un à l'autre par rotation autour d'une liaison simple



## Chap. III: Réactions en chimie organique

### I/ Outils pour écrire les mécanismes

#### A/ Réactions de base

Substrat: Réactif du substrat

Site actif: Atome ou groupe d'atomes du substrat subissant une transformation lors de la réaction chimique.

Addition: Le site actif possède plus de liaison simple dans le produit que dans le substrat.  
(Hors liaison C-H)

Elimination: Le site actif possède moins de liaison simple dans le produit que dans le substrat.

Substitution: Le site actif subit le remplacement d'un atome/groupe. Le nombre de liaisons simples autour de lui reste constant.

Acide-base: Un proton est échangé.

Oxydation: le degré d'oxydation du site actif augmente

Réduction: le d.o. du site actif diminue.

#### B/ Sites réactifs sur une molécule organique

##### ① Sites acides/basiques

Plus les charges sont délocalisées, plus l'espèce est stable.

Plus la base est stable, moins elle est forte plus le  $pK_a$  est faible → plus l'acide conjugué est fort.  
Le proton échangé est dit labile.

##### ② Sites nucléophiles, électrophiles et nucléofuges

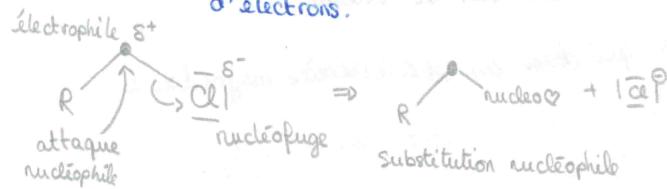
Nucléophile: Espèce ou site actif capable de donner un doublet électronique possède un doublet libre (liant ou non) et est chargé  $\ominus / S^-$

Electrophile:

d'accepter un doublet électronique

Possède une lacune ou une liaison facilement rompue et est chargé  $\oplus / S^+$

Nucléofuge: Groupe pouvant se détacher de la molécule en récupérant son doublet d'électrons.



## C1 Déplacement d'électrons

- \* Des sites nucléophiles vers électrophiles.
- \* Des sites basiques vers les protons des sites acides.

en une étape:



- \* D'un doublet liant vers un site nucléophile.

## II/Réactivité des alcools

### A1 Déshydratation d'un alcool



Élimination dont la loi de vitesse à un ordre global de 1 : E1

**Réaction sélective:** Réaction conduisant à la formation de plusieurs régioisomères dont l'un est majoritaire.

**Règle de Zaitsev:** Si plusieurs alcènes peuvent être produits par une réaction d'élimination, c'est l'alcène le plus stable qui sera formé majoritairement.

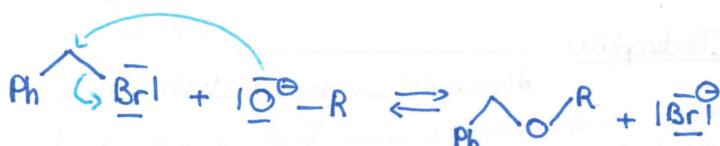
### B/ Synthèse de Williamson

Alcool + base  $\xrightarrow{\text{Acide/Base}}$  Alcoolate  $\xrightarrow{\text{Addition}}$  Ether

### ① Substitution nucléophile d'ordre 2 ( $S_N2$ )

Loi de vitesse d'ordre global 2

Un unique acte élémentaire:



Pour un centre électrophile stéréogène, cela conduit à un changement de configuration : inversion de Walden

ce qui donne un régioisomère majoritaire

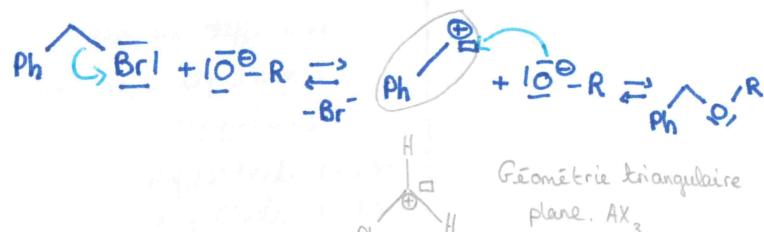
Attaque nucléophile opposée au nucléofuge.

**Réaction stéréospécifique:** Réaction dont la stéréochimie du réactif a une influence sur celle des produits

**stéréoselective:** Réaction pour laquelle il existe plusieurs produits stéréoisomères les uns des autres, dont l'un est majoritaire.

### ② Substitution nucléophile d'ordre 1 ( $S_N1$ )

Mécanisme en deux étapes:



Le nucléophile peut s'additionner indifféremment de part et d'autre du plan du carbocation.  $S_N1$  n'est pas stéréoselective.

Choix entre  $S_N1$  ou 2 :



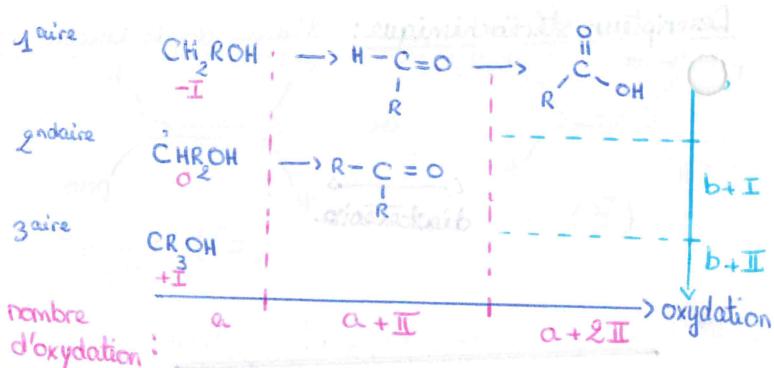
plutôt  $S_N2$

plutôt  $S_N1$

stabilité

**Postulat de Hammond:** 2 états proches en coordonnées réactionnelles ont des énergies proches.

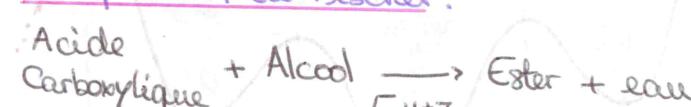
## C1 Oxydation des alcools



## III/Esters et amides

### A1 Esters

#### Esterification de Fischer:



#### Saponification:

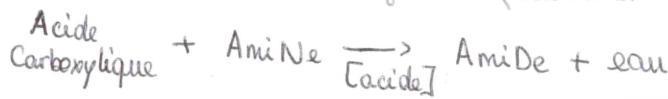


# Xorg

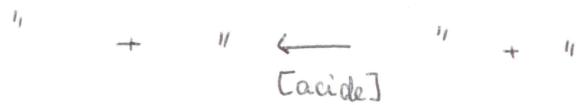
3

## B/ Amides

Amidification: Ex: synth. du paracétamol



## Hydrolyse



## IV/ Réductions

### A/ D'un composé carbonyle

Pour réduire un composé carbonifié, on utilise des donneurs d'hydrogènes à base d'aluminium ou de bore.

### O/ Hydrogénéation d'un alcène



## V/ Sécurité et environnement





# Chap. II: Dosage acido-basique

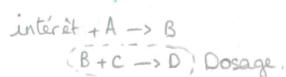
## I/ Dosage et titrage

Titrage: Dosage basé sur une réaction chimique destructif.

Dosage par étalonnage: Dosage utilisant une courbe d'étalonnage d'une grandeur physico-chimique.  
Non destructif.

Titrage direct: en une seule réaction sur l'espèce qu'on veut doser.

Titrage indirect: - en retour:



- par excès pour réaction lente.  
interêt + A en excès mais connu  
dosage sur A restant

$$[A]_{\text{ini}} - [A]_{\text{eq}} = [\text{intérêt}]$$

Relations à l'équivalence:

$$\left| \frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b} ; \frac{CV_0}{a} = \frac{CV_{\text{eq}}}{b} \right. \\ aA + bB = dD + eE$$

## II/ Titrage acido-basique

### 1) Méthode détermination du volume équivalent

Ph-métrie: Electrode au calomel saturé (référence)  
Electrode de verre AgCl (mesure)

Conductimétrie: Ohmètre qui mesure R entre 2 plaques de surface S, distantes de l

$$\sigma = kG = \frac{I}{S} G \quad \text{La conductance en } S.$$

Loi de Kohlrausch:

$$\left| \sigma = \sum_i z_i^2 \sigma_i^0 C_i \right. \\ \text{nbre de charges ajouté} \quad \text{conductivité (tabulée) molaire ionique par unité de charge} \\ \left. \sigma_{\text{corr}} = \sigma \times \left( \frac{V+V_0}{V_0} \right) \right. \quad \text{facteur de dilution} \\ \text{initial pH}$$

⚠ Ne pas oublier les contre-ions

colorimétrie: Indicateur coloré acido-basique.

### 2) Titrage d'un acide fort par une base forte.

$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ ;  $K = 10^{-14} = \frac{1}{K_w}$   
car acide et base totalement dissociés dans l'eau.

Équivalence:  $n(H_3O^+) = n(OH^-)$  variée

### 3) Titrage d'un acide faible par une base forte.

Courbure au début du titrage: Très peu de  $H_3O^+$ .

(Acide faiblement dissocié dans l'eau)

On dose  $H_3O^+$  et l'acide faible.

$$A \quad V_{1/2} = \frac{V_0}{2} ; \quad pH = pK_a \text{ pour un couple acide/base faibles.}$$

### 4) Titrage d'un polyacide ou d'un mélange d'acides

$\Delta pK_a < 4$ : On dose les acides en même temps un seul saut de pH

$\Delta pK_a > 4$ : On dose les acides successivement, plusieurs sauts de pH

## 5) Solution tampon

$$\bullet pH \approx pK_a$$

Pouvoir tampon: Variation du pH par ajout d'acide/base forte.

C: concentration acide faible

$$\left| C = \frac{|dC|}{d\text{pH}} \right| \quad \text{C'est quoi C?}$$

Maximal pour un mélange équimolaire d'acide et base faibles conjugués

# Chap. III: Equilibres de complexation

## I/ Présentation des complexes

### 1) Définition

Complexe métallique / Composé de coordination:

Edifice polyatomique composé d'un centre atomique (srt cation métallique) autour duquel sont liés (coordonnés) des ligands



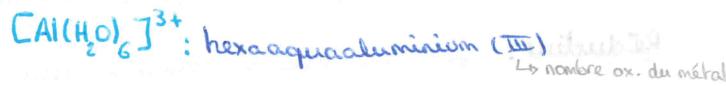
Monodentate / Polydentate: Liaison métal-ligand assurée par un seul/ plusieurs atomes du ligand.

= monodentates/polydentates

Chélate: Entité contenant un ligand lié à un atome central par au moins 2 sites

### 2) Nomenclature

$H_2O$ : aqua	$Cl^-$ : chloro	$OH^-$ : hydroxo
$NH_3$ : amine	$F^-$ : fluoro	(Nom du ligand)
$Br^-$ : bromo	$I^-$ : iodo	



### 3) Constante d'équilibre

#### Constante de formation:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]_{eq}}{[M][L]^n} C^n$$

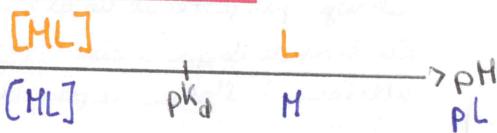
#### Constante de dissociation:

$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{1}{\beta_n}$$

↳ Successives:  $\beta_n = \prod_i^n K_{di}$

$$K_d = \prod_i^n K_{di}$$

### 4) Diagramme de prédominance

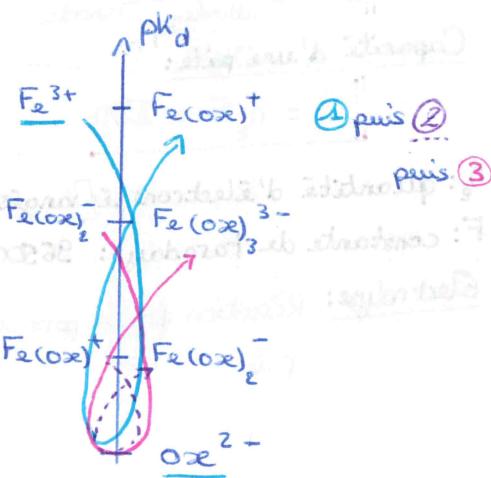


### III/ Détermination de la composition d'une solution à l'équilibre

### IV/ Influence du pH

L'apport d'acide fort dans une solution de complexe va donc modifier les concentrations des espèces à l'équilibre, entraînant une dissociation du complexe.

### V/ Titrages complexométriques



## Chap. IV: Equilibres de précipitation et dissolution

### I/ Réaction de dissolution d'un solide ionique

#### 1) Définition

Dissolution: dissociation du solide en ses ions constitutifs

Précipitation: formation du solide à partir de ses ions constitutifs.

Solution saturée: coexistence espèces solides et dissoutes.

#### 2) Produit de solubilité

$$A_p B_q : K_s = \frac{[A^{q+}]^p \cdot [B^{p-}]^q}{C^0} \quad C^0 = P + q$$

! Le  $K_s$  n'est défini que pour une solution saturée.

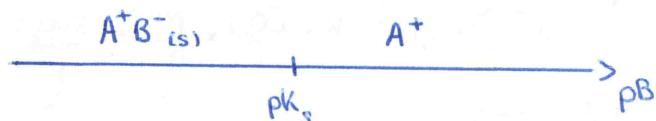
#### 3) Condition de précipitation

$Q < K_s$ : formation des ions

$Q = K_s$ : équilibre : 1 grain de précipité

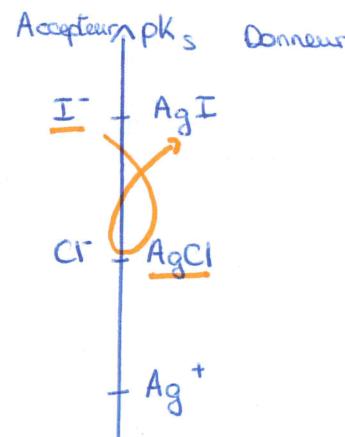
$Q > K_s$ : précipitation

#### 4) Diagramme d'existence



Point angulaire du diagramme de distribution: un seul grain de précipité (1er ou dernier)

#### 5) Précipitations compétitives



### II/ Solubilité

Solubilité s: Quantité maximale qu'on peut dissoudre dans un litre.

en mol/L ou g/L

#### 1) Température

En général, s augmente avec T: dissociation endothermique

Sauf calcaire  $CaCO_3$  et quelques autres.

## 2) Effet d'ion commun

La solubilité d'un solide dans une solution contenant déjà un de ses ions constitutifs est inférieure à s dans la solution sans cet ion.

## 3) La complexation

L'ajout d'un ligand adapté augmente la solubilité.

## 4) Le pH

Si le solide est composé d'un anion basique, l'ajout d'acide permet d'augmenter la solubilité.

## III / Titrage par précipitation

Seuils potentiométrique; conductimétrique; colorimétrique (direct ou indirect)

## IV / Solubilité d'un gpe/solide moléculaire

$$* \frac{O_{(g)}^{\circ}}{O_{(aq)}^{\circ}} = \frac{O_{(aq)}^{\circ}}{O_{(g)}^{\circ}} : K = \frac{[O_2]}{P_{O_2}^{\circ}} \times \frac{P_{O_2}^{\circ}}{[O_2]} = \frac{s(O_2)}{P_{O_2}^{\circ}}$$

$$* I_{2(s)} = I_{2(aq)} : K = s(I_2)$$

## Chap. IV: Réactions d'oxydo-réduction

### I / Oxydant et réducteur: généralités

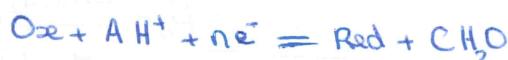
#### 1) Définitions

**Oxydant:** espèce susceptible de capturer un électron

**Réducteur:** espèce susceptible de donner un électron

**Oxydation/Réduction:** perte/gain d'électron

Noté Oxe/Red:



#### 2) Équation redox

① Ecrire les 1/2 équations

② Combinaison linéaire des 1/2 équations pour égaler les e<sup>-</sup> échangés.

③ En milieu basique, ajouter autant de OH<sup>-</sup> que de H<sup>+</sup> de chaque côté.

#### 3) Nombre d'oxydation

Charge que porterait un atome si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome le plus électronegatif.

Fe<sup>3+</sup>: +III ; H<sub>2</sub>: 0 ; CO<sub>2</sub>: n.o.(C) = +IV

n.o. Maximal = nombre d'électrons de valence.

## II / Potentiel d'électrode, potentiel redox

Cathode: Réduction

Anode: Oxydation

Convention: pole négatif à gauche (anode)

f.e.m de la pile / tension à vide:

$$\parallel e = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

Capacité d'une pile:

$$\boxed{Q = n_e F = I \Delta t}$$

$n_e$ : quantité d'électrons échangés

F: constante de Faraday : 96500 C/mol

Electrolyse: Réaction forcée pour recharger la pile.

## 2) Potentiel Redox

Electrodes de référence:

E.S.H :  $E = 0V$

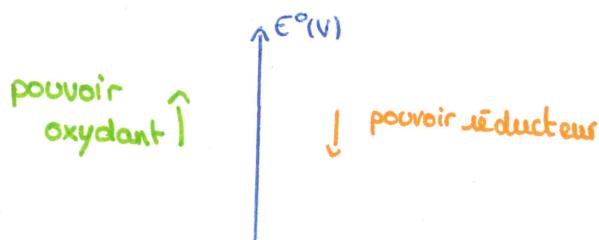
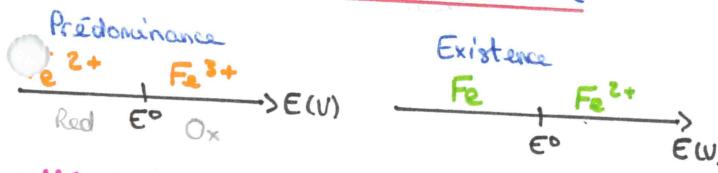
Calomel saturé :  $E = 0,24V$

### 3) Équation de Nernst

$$\begin{aligned} E_{\text{Ox}/\text{Red}} &= E^{\circ}_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{Ox}]^{v_i}}{[\text{Red}]^{v_i}} \right) \\ &= E^{\circ}_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{[\text{Ox}]^{v_i}}{[\text{Red}]^{v_i}} \right) \end{aligned}$$

## III/ Prévision des réactions redox

### 1) Diagramme de prédominance/existence



A l'équilibre, il y a égalité des  $E$  des différents couples.

Oxydant le plus fort + Réducteur le plus fort:

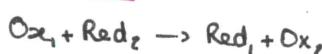
$$K = 10^{\frac{n\Delta E^{\circ}}{0,06}}$$

faible

faible:

$$K = 10^{-\frac{n\Delta E^{\circ}}{0,06}}$$

$$\log(K) = n \frac{E^{\circ}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) - E^{\circ}_2}{0,06}$$



## 3) Influence ...

### ... de la précipitation:

pouvoir  $\begin{cases} \text{Réducteur} \uparrow \\ \text{Oxydant} \downarrow \end{cases}$

### ... de la complexation:

... du pH:

"

"

## IV/ Titrage

### 1) Types d'électrodes

Electrodes d'argent, de platine, calomel saturé.

2) Seuvi potentiométrique

3) — calorimétrique.

## Chap. VI: Diagrammes potentiel - pH et potentiel - pL

### I/ Construction d'un diagramme $E$ -pH

#### 1) Convention de tracé

\* Espèce dissoute/solide:  $C_t = [\text{dissoute}]$

\* Espèce dissoute/gaz:  $C_t = [\text{dissoute}] ; P_t = P_{\text{gas}}$

\* 2 espèces dissoutes:

\* Convention simple:  $C_1 = C_2 = C_t$

\* — espèce:  $C_1 = C_2 = C_t/2$

\* — atomique:  $2C_{I_2} + C_{I^-} = C_t$

#### 2) Frontière entre 2 espèces de même nombre d'oxydation.

Echange de protons : Droites verticales



$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \log C_t$$

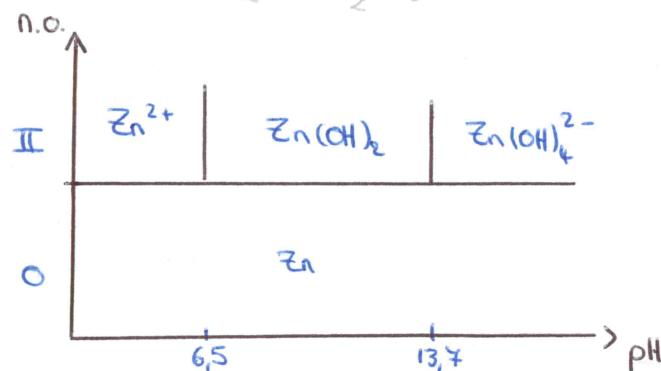


Diagramme de situation

#### 4) Frontière entre 2 espèces de nombre d'oxydation différent

Echange d'électrons: Droites horizontales obliques

Il y a continuité des potentiels aux pH frontière.

#### II/ Utilisation du diagramme E-pH

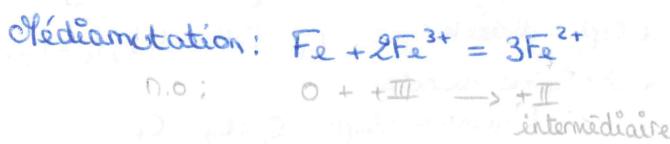
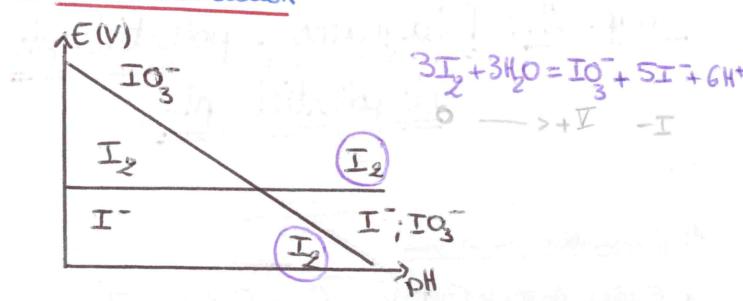
##### 1) Prévision de la réactivité

Espèces incompatibles: diagrammes disjoints

⚠ Il peut exister un blocage cinétique rendant très lente une réaction thermodynamiquement favorable.

##### 2) Calcul de constantes thermodynamiques

##### 3) La dismutation



#### III/ Diagramme E-pL



# Spectroscopies

Spectroscopie: L'étude d'un système physique par le biais d'une radiation électromagnétique avec laquelle il interagit ou qu'il émet.

Spectrométrie: Mesure de ces radiations ayant pour but d'obtenir des informations sur un système et ses constituants.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Transition électronique; vibrationnelle; rotationnelle  
 $(1-10 \text{ eV})$        $(0,1-1 \text{ eV})$        $(10^{-4}-10^{-2} \text{ eV})$   
 Visible                    IR                    IR lointain  
 UV proche                Radio  
 IR proche

## Chap. I

### Spectroscopie d'absorption

#### UV - visible

##### I/ Description d'un chromophore

Chromophore: Partie de la molécule responsable des transitions électroniques observées.

##### II/ Loi de Beer-Lambert

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I_t} \right)$$

La couleur d'une solution est le complémentaire de son maximum d'absorption.

$$A \propto \epsilon l C$$

$\epsilon$ : le coefficient d'absorption molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

C: la concentration (en  $\text{mol/L}$ )  $< 10^{-2} \text{ mol/L}$

$l$ : la longueur de la cuve (en cm)

##### III/ Influence du milieu

Influence du pH pour les indicateurs colorés.

## Chap. II

### Spectroscopie d'absorption IR

##### I/ Modélisation de la liaison par un oscillateur harmonique

Loi de Hooke:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\nu$ : la fréquence de résonance Hz

k: force de la liaison N/m

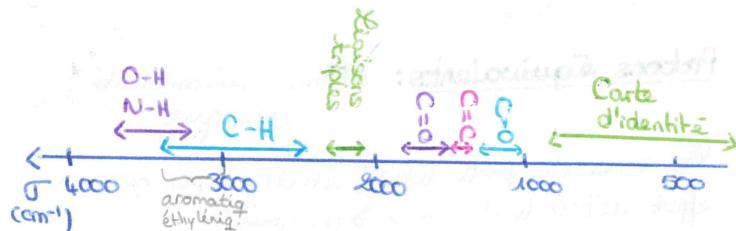
$\mu$ : masse réduite kg

$$\text{Nombre d'onde: } \sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

##### II/ Allure d'un spectre IR

- \* Vibrations d'elongation et de déformation
- \* Faisant varier le moment dipolaire
- \*  $\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$ : mouvement de déformation

Empreinte / Carte d'identité de la molécule.



##### III/ Influence du milieu et de l'environnement

\* Liaisons hydrogènes abaissent  $\sigma$  et élargit la bande.

\* Conjugaison de liaisons doubles abaissent  $\sigma$ .

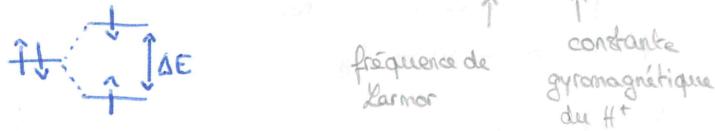
# Chap. III : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

## I/ Principes de la RHN

Levée de dégénérescence du spin des protons  ${}^1\text{H}$  sous l'action d'un champ  $\vec{B}$  externe:

Effet Zeeman

$$\text{Ecart entre 2 niveaux: } \Delta E = h\nu_0 = \hbar\gamma B_0$$



Spectromètre:  $\nu_0 \approx 300\text{ Hz}$ ;  $B_0 \approx 6,67\text{ T}$

Résonance:  $\nu = \nu_0(1-\sigma)$ ,  $\sigma = \text{écrantage}$

## II/ Analyse d'un spectre RHN

### A/ Déplacement chimique

Déplacement chimique:  $\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6$  (en ppm)

↳ Ecrantage fort  $\rightarrow \nu$  diminue  $\rightarrow \delta$  diminue

↳ Entre -14 — 0

Protons équivalents: même environnement chimique

Les zones de forte densité électronique ont un effet déblindant  $\rightarrow \delta$  augmente

↳ atome  $\chi \gg 1$ ; liaison multiple

↳ diminuer l'écrantage,  $\text{H}^+$  apparaît en  $e^-$

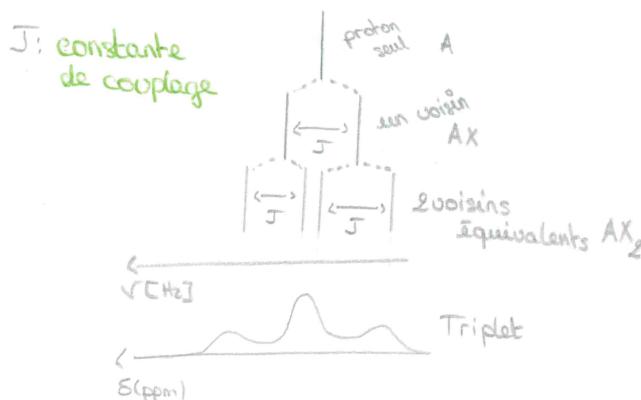
Intégration: Nombre de protons équivalents.

### B/ Multiplicité

\* Proton isolé A Singulet

\*  $n$  voisins équivalents:  $(n+1)$ -uplet

Schéma de couplage  $n=2$ :



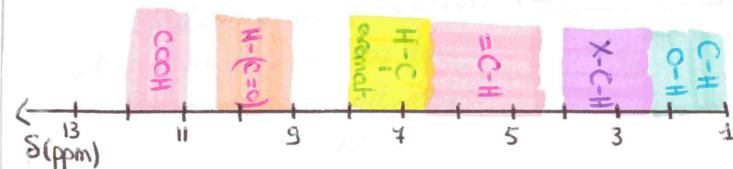
\* AHX: H et X pas équivalents

Doublet de triplet

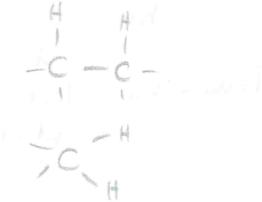
AH

AX<sub>2</sub>

\* Liaison O-H: Singulet



Couplage vicinal:  $^{3}\text{J}$



Couplage géminal:  $^{2}\text{J}$



# Thermochimie

## Chap. I: Outils pour la thermodynamique chimique

### I/ Vocabulaire

#### 1) Le système

Isolé	Fermé	Ouvert
Calorimètre	Appareil à distiller	RPAC

#### 2) Evolution à T et P

#### 3) Paramètres

### II/ Principes de la thermodynamique

#### 1) Premier principe

##### Principe de conservation

#### 2) Second principe

$$dS = S_e S + S_i S$$

avec:

$$S_e S = \frac{S_0}{T} ; S_i S \geq 0 \text{ entropie croissante.}$$

#### Principe d'éclution

### III/ Expressions différentielles

Transformation réversible:  $\frac{dU}{dS} = T$

$$dU = T dS - P dV$$

#### 2) H, F et G

##### Enthalpie H :

$$H = U + PV \quad dH = T dS + V dP$$

##### Energie libre:

$$F = U - TS ; \quad dF = - SdT - PdV$$

##### Enthalpie libre:

$$G = U - TS + PV ; \quad dG = - SdT + VdP$$

H pour P=cste

F pour T; V ctes

G pour T et P ctes

#### 3) Relation de Gibbs-Helmholtz

$$\left( \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = - \frac{H}{T^2}$$

Démonstration:  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$  or  $G = H - TS$  donc

$$\begin{aligned} \frac{G}{T^2} &= \frac{H}{T^2} - \frac{S}{T} \\ &= \frac{H}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

$$\text{et } \left( \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_P - \frac{G}{T^2} = - \frac{H}{T^2}$$

### IV/ Condition d'évolution et d'équilibre

[T et P constantes]

$$dG = -T_{ext} S_i S$$

$T = \text{cste} = T_{ext}$   
 $P = \dots = P_{ext}$

Donc  $dG < 0$

et A l'équilibre  $dG = 0$ ; G est minimale.

# Chap. II: Potentiel chimique

## I/ Differéntielles totales

### 1) $\mu$

$$d\mu = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial \mu}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j \neq i}; T = \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i}; P = -\sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i}$$

### 2) $H, F$ et $G$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right) dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i$$

## II/ Fonctions d'état

$$\mu = TS - PV + \sum \mu_i n_i$$

$$G = \sum \mu_i n_i$$

$$F = -PV + \sum \mu_i n_i$$

$$H = TS + \sum \mu_i n_i$$

## III/ Grandeur molaires partielles

### 1) Dépendance en $T$ et $P$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Théorème de Schwarze:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{n_i, P} = -\left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \text{ et } \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

Entropie moleaire partielle:  $\bar{s}_i = \frac{\bar{s}_i}{V_i}$

$$-\bar{s}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{n_i, P} \text{ et } \bar{V}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i}$$

### 2) Relation de Gibbs-Helmoltz

$$\left( \frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\frac{\bar{H}_i^{\text{molaire partielle}}}{T^2}$$

## IV/ Condition d'évolution et d'équilibre

A d'un constituant  $i$  entre plusieurs phases

$$[T \text{ et } P = \text{cst}] \quad (dP = dT = 0)$$

[2 phases  $\alpha$  et  $\beta$ ]

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha$$

$$\text{avec } dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$$

(conservation de la matière)

$$\text{A l'équilibre: } dG = 0 \Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

## V/ Expressions du potentiel chimique

### 1) Préambule

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(\alpha_i)$$

potentiel chimique de référence

### 2) Phase gaz

$$\mu_{i,g}(T, P) = \mu_{i,g}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

### 3) Phase condensée

$$\mu_i^{\text{ref}}(T, P) = \mu_i^\circ(T) + \int_{P_0}^P \frac{1}{V_i} dP$$

négligé en phase condensée:  $\int \frac{1}{V_i} dP \approx 0,001$

Solvant majoritaire:

$$\mu_{i,e}(T) = \mu_{i,e}^\circ(T) + RT \ln(\alpha_i)$$

→ potentiel standard du corps pur: choisi comme référence

Solutions diluées:

$$\mu_{i,e}(T) = \mu_{i,e}^\infty(T) + RT \ln(\alpha_i)$$

$\infty$ : la référence est la solution infiniment diluée.

### 4) Limitation: Ecart à l'idéalité

$$\mu_i = \mu_i^{\text{idéal}} + RT \ln(\gamma_i)$$

$\gamma_i$ : Coefficient d'activité

prend compte de l'écart à l'idéalité

prend en compte les interactions

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\alpha_i \gamma_i)$$

$$\begin{cases} \mu_i^\circ + RT \ln(\alpha_i \gamma_i^\circ) \\ \mu_i^\infty + RT \ln(\alpha_i \gamma_i^\infty) \end{cases}$$

# Chap. III:

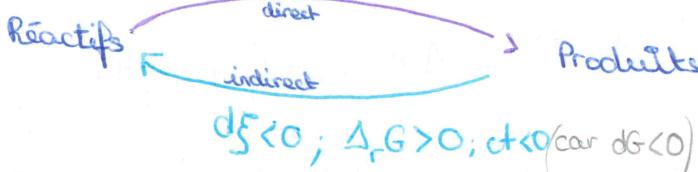
## Équilibre chimique

### I/ Evolution d'un système en réaction chimique

#### 1) Avancement de la réaction

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{v_i} \text{ donc } dn_i = v_i d\xi$$

$$d\xi > 0, \Delta_r G < 0, ct > 0$$



#### 2) Conditions d'évolution et d'équilibre

$$dG = \sum p_i dn_i = \sum p_i v_i d\xi = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

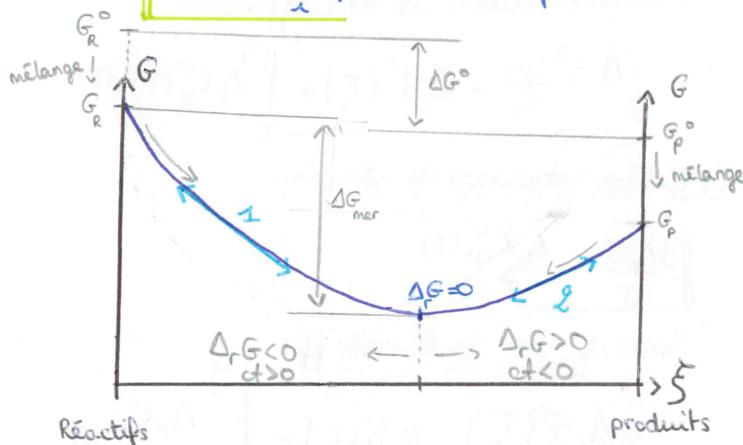
$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)$$

Enthalpie libre de réaction:

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i p_i v_i$$

Affinité chimique:

$$ct = - \sum_i p_i v_i = - \Delta_r G$$



À l'équilibre  $\Delta_r G = 0$

- < 0, avant → direct
- > 0, après → indirect

### II/ Constante d'équilibre

$$p_i = p_i^{\circ} + RT \ln(k_i) \text{ et } \Delta_r G = \sum_i v_i p_i$$

$$\Delta_r G^{\circ} = \sum v_i p_i^{\circ} \quad \text{Enthalpie libre standard de réaction}$$

Constante d'équilibre standard:

$$K_T^{\circ} = \exp \left( - \frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT} \right)$$

ne dépend que de la température

$$\Delta_r G^{\circ} + RT \ln(K^{\circ}) = 0$$

$$K^{\circ} = \prod_i (a_i^{\circ})^{v_i}$$

effet pression  
fudge  
négligé.

### III/ Déplacement d'équilibre

#### 1) Loi de modération

- Addition produit / élimination réactif : indirect
- " réactif / " produit : direct
- Dilution : sens d'augmentation du nombre de (à P et T fixes) particules
- Loi de Le Chatelier:

Augmentation de la pression totale en phase gazeuse

↓  
Le système évolue dans le sens qui fait diminuer la pression c'est à dire qui diminue le nombre de particules de gaz.

#### 2) Loi de Van't Hoff : Influence de T sur la constante d'équilibre

Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^{\circ}}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^{\circ}}{T^2}$$

$$\Delta_r G^{\circ} = - RT \ln(K^{\circ})$$

Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$$

• Exothermique:  $\Delta_r H^\circ < 0$

• Endothermique:  $\Delta_r H^\circ > 0$

• Athémique:  $\Delta_r H^\circ = 0$

## Chap. IV : Grandeurs de réaction

### I/ Définition

#### 1) Etude générale

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta Z = \int \Delta_r Z dG \\ \Delta_r Z = \sum_i v_i \bar{Z}_i \end{array} \right. \quad (\text{à } P \text{ et } T \text{ fixes})$$

#### 2) Enthalpie, entropie, enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r S = \sum_i v_i \bar{S}_i \quad \Delta_r H = \sum_i v_i \bar{H}_i$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

#### 3) Enthalpie et transfert thermique à P constante

Système fermé à l'équilibre mécanique:

( $dP=0$ )

$$dH = SQ \rightarrow \Delta H = Q_p$$

Pour un gaz parfait / une phase condensée :

$$\Delta H \approx \Delta_r H^\circ \quad (\text{Effet pression négligeable})$$

$$Q_p = \Delta H = \sum_i \Delta_r H^\circ \quad (\text{à } P \text{ et } T \text{ fixes})$$

### II/ Grandeurs standard de réaction

$$\Delta_r Z^\circ = \sum_i v_i \bar{Z}_i^\circ$$

#### 1) Etat standard de référence

Etat standard de référence: Phase, à  $P=1 \text{ bar}$ , thermodynamiquement stable d'un élément dans ces conditions de  $T$  et  $P$ .  
On parle aussi de variété allotropique stable à  $T$  et  $p^\circ$ .

#### 2) Entropie standard de réaction

#### Entropie standard de réaction:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i v_i \bar{S}_i^\circ$$

#### 3) Enthalpie standard de réaction

#### Enthalpie de formation standard:

Grandeur notée  $\Delta_f H^\circ(T)$  associée aux réactions de formation des corps purs, dans un état donné, sous 1bar et à  $T$ , à partir des corps simples qui les composent, pris dans leur état standard de référence à cette température.

Par convention:  $\Delta_f H^\circ_{\text{corps pur}} = 0$

$$\text{Loi de Hess: } \Delta_r H^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta_f H^\circ_i(T)$$

#### 4) Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta_f G^\circ_i(T)$$

ou

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

### III/ Influence de la température sur les grandeurs

#### 1) Enthalpie standard de réaction

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ(T) \quad \frac{dH}{dT} = C_p \quad (\text{Loi de Joule})$$

#### Première Relation de Kirchhoff:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ(T) dT$$

#### 2) Entropie standard de réaction

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T}$$

#### Seconde loi de Kirchhoff:

$$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$$

### 3) Approximation d'Ellingham

Approximation d'Ellingham: Néglige la variation de l'enthalpie standard avec la température et l'entropie.

$\Delta_f G^\circ(T)$  est une fonction affine de  $T$

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ$$

Disponible loin des températures de chgt d'état.

## Chap. V :

### Diagrammes binaires:

#### Liquide - Vapeur

Courbe d'ébullition: Courbe qui donne  $T$  à l'équilibre liquide-vapeur en fonction de la fraction molaire du constituant  $x_B$  en phase liquide:  $T_{\text{liq-vap}} = f(x_B)$

Courbe de rosée:

phase gaz:  $T_{\text{liq-vap}} = f(x_B)$

### I/ Variables utilisées

#### Fraction molaire

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

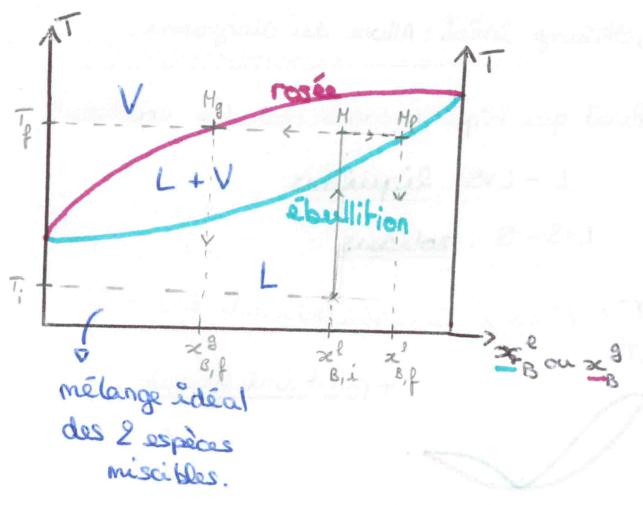
#### Fraction massique

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j}$$

### II/ Mélange idéal

#### 1) Allure du diagramme

Diagramme en fusain simple:

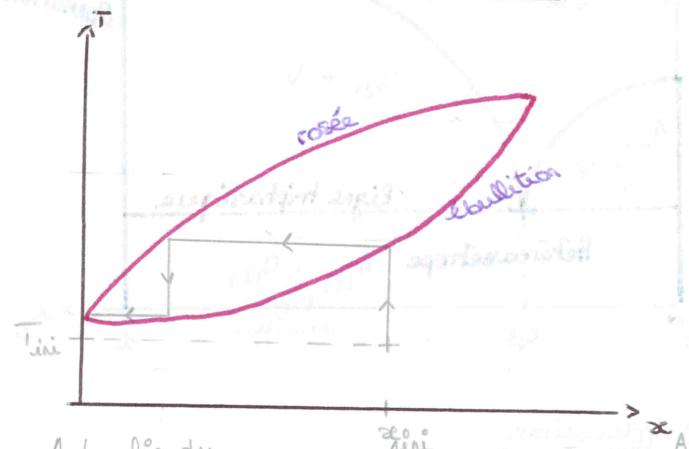


### Règle des moments chimiques:

$$\frac{n_e}{n_g} = \frac{M_H g}{M_V g}$$

③

#### 2) Application: Distillation fractionnée

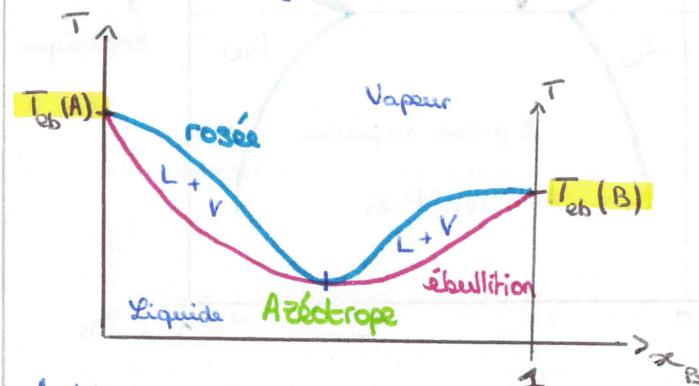


A la fin du processus, si le nombre de plateaux est suffisant, la vapeur est débarrassée de l'espèce A (ici)  $\rightarrow$  B pur dans le distillat.

Il faut que les deux espèces aient des températures d'ébullition différentes.

### III/ Mélange réel, avec miscibilité totale.

#### 1) Allure du diagramme



Azéotrope au minimum de température:

Liaisons A-A et B-B plus fortes que A-B

#### 2) Application: Distillation azéotropique

Azéotrope au minimum:

Azéotrope dans le distillat

(A-B en proportion de l'azéotrope)

Azéotrope au maximum:

Distillat composé de A ou B pur suivant

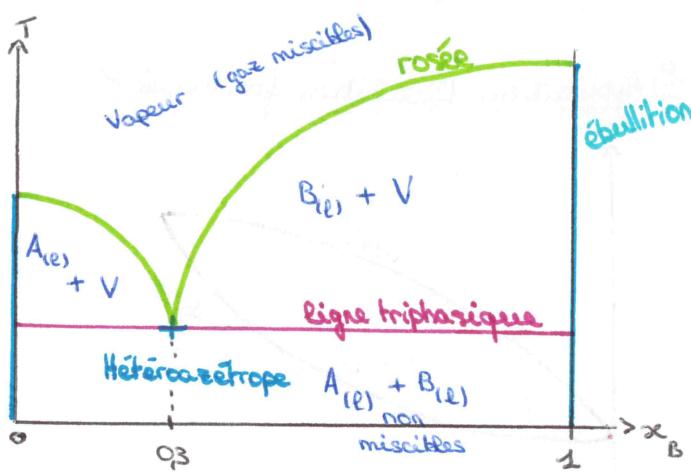
que la composition initiale est à droite

(B pur dans le distillat) ou à gauche (A pur dans le distillat)

de l'azéotrope.

#### IV / Mélange à miscibilité nulle ou partielle

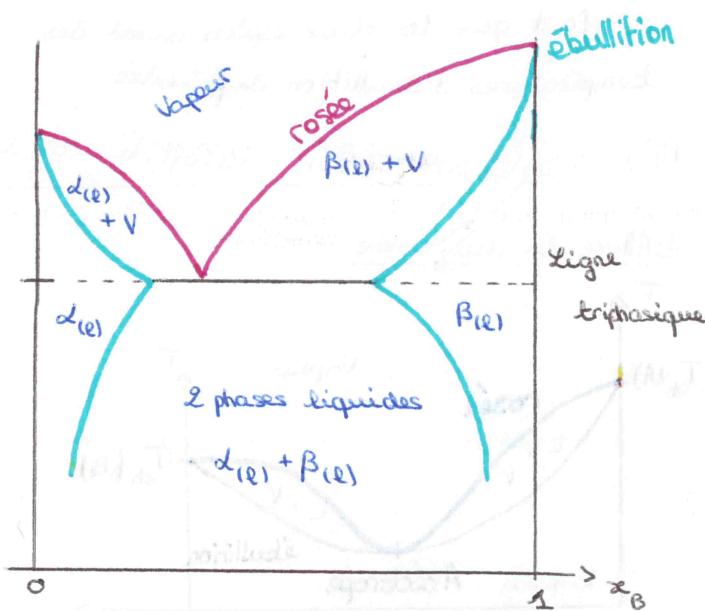
##### 1) Mélange à miscibilité nulle



##### 2) Applications

Appareil de Dean-Stark → ? jury

##### 3) Mélange à miscibilité partielle



## Chap. VI:

### Diagrammes binaires: Solvide - Liquide

#### I/ Notion de variance

$$V = C + 2 - \phi$$

V: variance, nombre de paramètres intensifs libres.

C: nombre de constituants indépendants

$C = \text{nombre d'espèces différentes} - \text{réaction chimique} - \text{relation}$

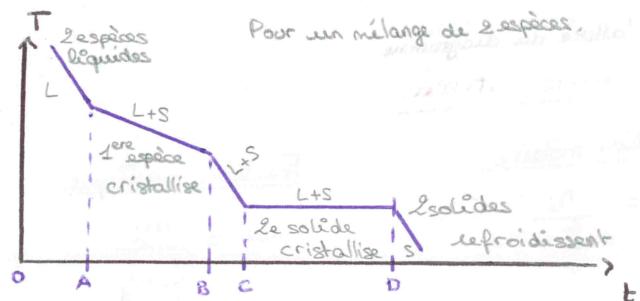
$$\Delta x : x_A^{(l)} = x_A^{(g)} \text{ à l'azéotrope}$$

2: P et T

$\phi$ : nombre de phase

#### II/ Obtention expérimentale: courbes d'analyse thermique

##### 1) Allure des courbes de refroidissement



##### 2) Tracé du diagramme

Ici  $P$  fixé  $\rightarrow \Delta H = \text{constante}$  et  $V = V'$

Variance: OA:  $V' = 2$

AB:  $V' = 1$

CD:  $V' = 1$

DA:  $V' = 2$

$C = 2; \phi = 1$

$C = 2; \phi = 2$

$C = 2; \phi = 2$

$C = 2; \phi = 1$

#### III/ Mélange idéal, allure du diagramme

Parallèle que le liquide vapeur avec les courbes:

L - L+S: liquides

L+S - S: solides

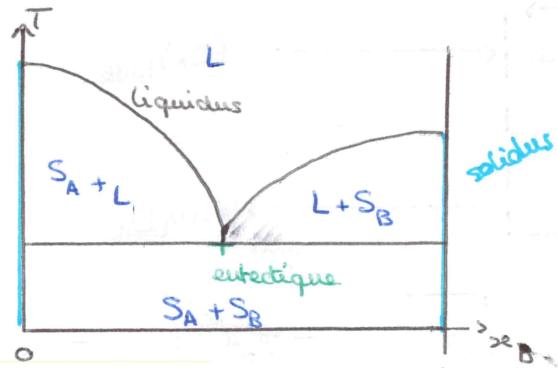
#### IV/ Mélange réel avec miscibilité totale:



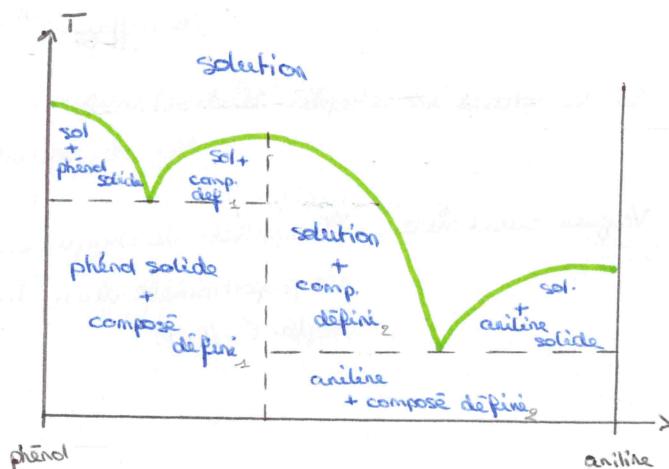
## II/ délange à miscibilité nulle ou partielle

### 1) délange réel avec miscibilité nulle

$\phi_{\text{final}} = 2$  car il y a 2 solides non miscibles



### 2) Cas particulier : les composés définis



## Chap. VII : Thermo et

### cinétique de l'oxydo-réduction

#### I/ Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

$$\Delta W = e dq$$

$e$ : fém ou tension à vide     $e = V_+ - V_-$

### 1) Utilisation des potentiels de Nernst.

$$e = V_+ - V_- = E_+ - E_-$$

Pour une pile qui débite:

$$E_+ = E_{\text{cat}} \quad \text{et} \quad E_- = E_{\text{an}}$$

donc:

$$e = e^\circ + \frac{RT}{n_+ n_- F} \ln \left( \frac{1}{Q} \right)$$

$Q$ : quotient de réaction

$$e^\circ: E_+^\circ - E_-^\circ$$

A P et T constantes:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$$

$$dG = \Delta_r G d\ln(Q) \quad \text{et} \quad dG = edq$$

donnent

$$\Delta_r G^\circ = -n_+ n_- e^\circ F$$

### 2) Notion d'enthalpie libre standard

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r g_+^\circ - \Delta_r g_-^\circ$$

$$\Delta_r g^\circ = -nFE^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r g = -nFE$$

### 3) Entropie standard de réaction

$$\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = n_+ n_- \frac{de^\circ}{dT}$$

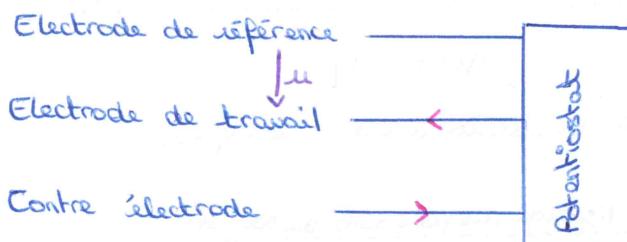
$\frac{de^\circ}{dT}$ : Coefficient de température de la pile

## II / Cinétique des réactions d'oxydo-réduction

1) L'intensité comme une mesure de la vitesse de réaction

$$i = \frac{dq}{dt} = nF \frac{dE}{dt} : i = nFv$$

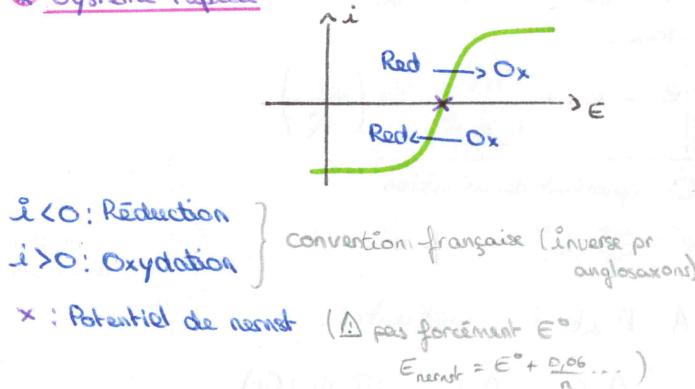
2) Montage à 3 électrodes



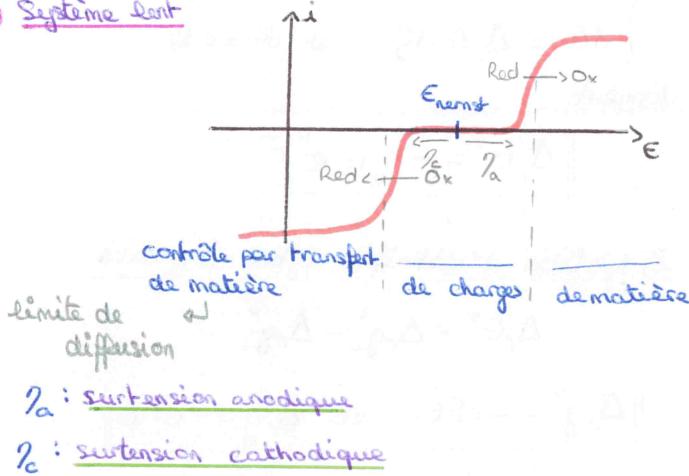
⚠ agitateur indispensable

3) Allure des courbes ( $i, E$ )

• Système rapide



• Système lent



4) Facteurs influençant la cinétique

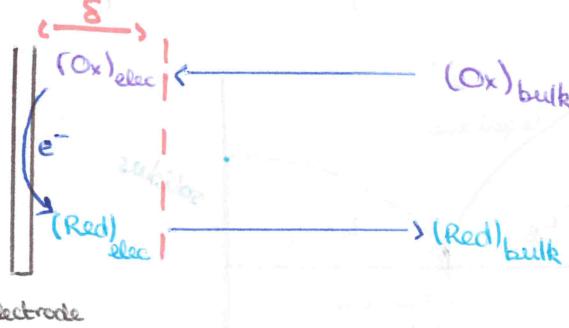
- Le transfert électronique ( $\rightarrow$  syst. lent, surtension)
- Le courant limite

$$i = nF \times ct \times D_{red} \times ([Red]_{bulk} - [Red]_{elec})$$

ct: la surface de l'électrode

D: le coefficient de diffusion

S: épaisseur de la couche de Nernst



5) Cas particuliers

- Si l'électrode est un réactif: Pas de limite de diffusion
- Si le solvant est l'espèce électrochimique: Hor du solvant
- Vagues successives: L'amplitude de chaque vague est proportionnelle au n du couple Ox/Red.

$$= nF ct D_{ox} ([Ox]_{elec} - [Ox]_{bulk}) \times \frac{1}{S}$$

# Chap. VIII:

## Corrosion

### I / Oxydation du fer

#### 1) Aspect thermodynamique

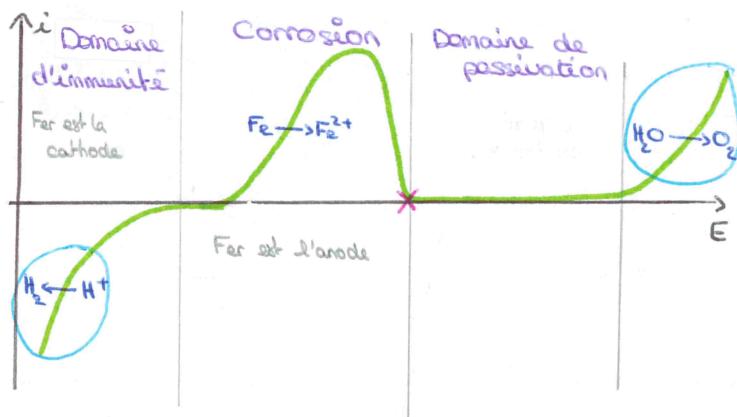
Corrosion: le métal s'oxyde

Immunité: le métal est stable

Passivation: formation d'une couche d'oxyde protectrice (pas assez bon pour le fer)

Concentration usuelle de tracé:  $\sim 10^{-6}$  mol/L car correspond au seuil de détection de la corrosion.

#### 2) Aspect cinétique



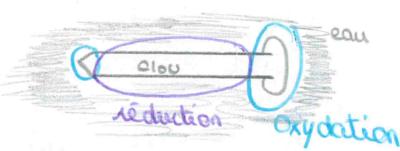
×: Potentiel de Flade

○: mur du solvant

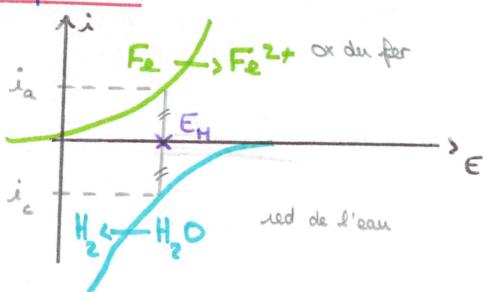
### II / Corrosion différentielle

#### 1) Expérience du clou

Hicropiles de corrosion



#### 2) Interprétation



$E_H$ : Potentiel mixte

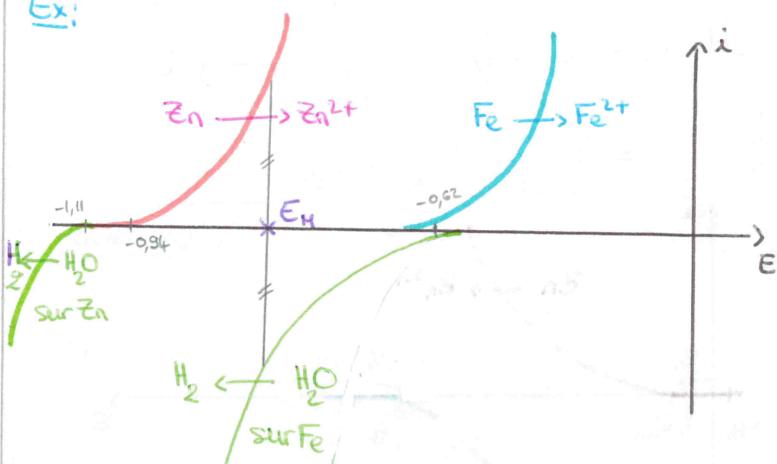
$i_a = -i_c$ : courant anodique / cathodique

↳ intensité de corrosion

### III / Protection de la corrosion

- Par revêtement
- Par courant imposé
- Par anode sacrificielle

Ex:



La réaction privilégiée est celle avec le plus grand courant.

# Chap. IX:

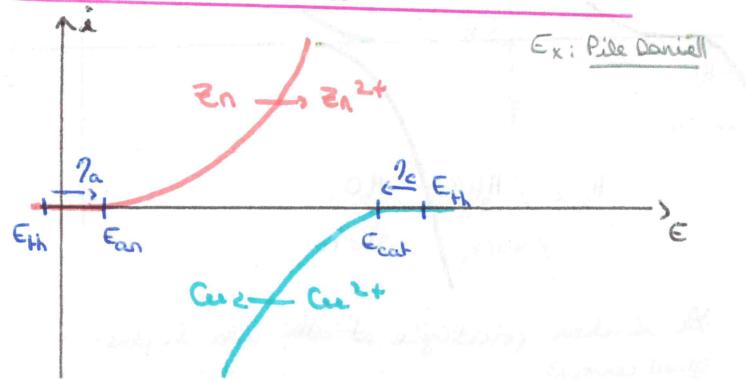
## Electrolyse

### II/ Piles Générateur

Tension délivrée par la pile :

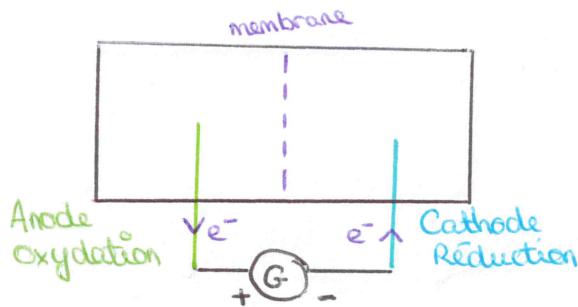
$$U(i) = \epsilon + \eta_c^{(i)} - \eta_a^{(i)} - r_i$$

$$= E_{an} - E_{cat} - r_i$$

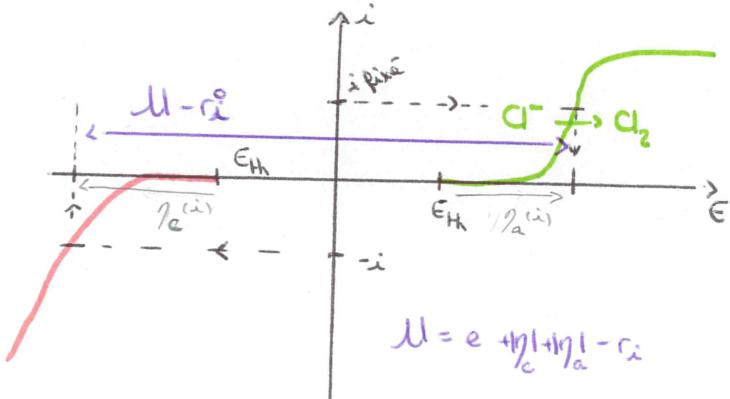


$r_i$ : Chute chimique

### II/ Electrolyseur Récepteur



On impose  $i$  ou  $E$ , ce qui fixe  $\epsilon$  ou  $i$ .



On choisit l'électrode de sorte à :

- Diminuer : la tension à imposer
- Limiter l'oxydation parasite de l'eau.