

1 Constitution et transformations de la matière

1.1 Composition d'un système

1.1.1 Modéliser des transformations acide-base par des transferts d'ion hydrogène H^+

1.1.1.1 Acide et base de Brønsted

Les réactions qui impliquent un échange d'ion hydrogène H^+ entre réactifs sont appelées réactions acido-basiques. Brønsted a défini :

- un acide, qui est une espèce chimique capable de céder un ion hydrogène H^+
- une base, qui est une espèce chimique capable de capter un ion hydrogène H^+

Exemples l'acide éthanoïque CH_3CO_2H est capable de céder un ion hydrogène :



l'ammoniac NH_3 est une base capable de capter un ion hydrogène :

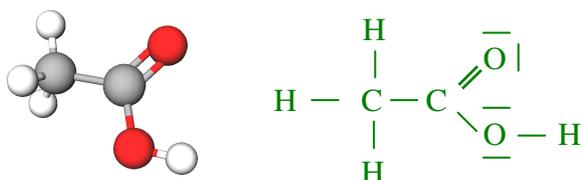


1.1.1.2 Couple acide-base

Les acides et les bases peuvent être regroupés en couples. En effet, un acide qui perd un ion hydrogène H^+ produit une espèce capable de capter un ion hydrogène appelée « base conjuguée ».

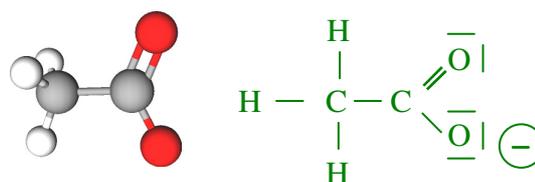
Exemples

l'acide éthanoïque (CH_3CO_2H)



l'acide éthanoïque cède un ion hydrogène H^+
 $CH_3CO_2H = CH_3CO_2^- + H^+$

l'ion éthanoate ($CH_3CO_2^-$)

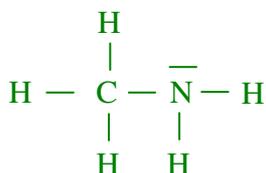
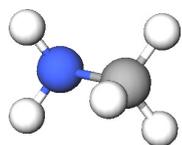


l'ion éthanoate capte un ion hydrogène H^+
 $CH_3CO_2^- + H^+ = CH_3CO_2H$

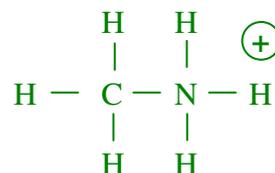
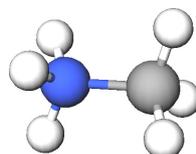
L'acide éthanoïque est la forme acide et l'ion éthanoate est la forme basique d'une même espèce chimique. L'acide éthanoïque et l'ion éthanoate forment un couple acide / base.

Ce couple est noté $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ (toujours écrit dans l'ordre acide / base)

la méthanimine (CH_3NH_2)



l'ion méthanimmonium (CH_3NH_3^+)



la méthanimine capte un ion hydrogène H^+



l'ion méthanimmonium cède un ion hydrogène H^+

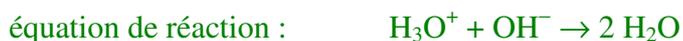


1.1.1.3 Réaction acide-base

Une base et un acide peuvent s'échanger des ions hydrogène. Ce transfert d'ions hydrogène entre deux espèces définit une réaction acide-base.

Exemple une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude ; $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$).

Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs (ils ne figurent pas dans l'équation de réaction)



Un ion hydrogène H^+ est transféré de l'ion oxonium H_3O^+ à l'ion hydroxyde OH^- .

1.1.1.4 Espèce amphotère

Une espèce amphotère se comporte à la fois comme un acide et comme une base.

Exemples

Couples acide-base de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$

Couples acide-base de l'acide carbonique : $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

1.1.2 Analyser un système chimique par des méthodes physiques

1.1.2.1 pH-métrie

Le pH (potentiel Hydrogène) est lié à la concentration molaire des ions oxonium présents dans une solution.

Pour une solution aqueuse diluée (en pratique $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \leq c \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) :

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+] / c^\circ)$$

pH : potentiel hydrogène de la solution ; sans unité

$[\text{H}_3\text{O}^+]$: concentration molaire de l'ion oxonium ; en mol.L^{-1}

c° : concentration molaire standard ; $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Réciproquement, la concentration en ions oxonium d'une solution aqueuse est une fonction du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ * 10^{-\text{pH}}$$

Remarque lorsque le pH baisse d'une unité, la concentration des ions oxonium H_3O^+ augmente d'un facteur de 10.

1.1.2.2 Spectrocolorimétrie

Cette méthode est adaptée aux solutions contenant un soluté coloré. L'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration molaire en soluté coloré :

$$A = k * c \quad (\text{loi de Beer-Lambert})$$

A : absorbance de la solution colorée ; sans unité

k : valeur qui dépend des conditions de l'expérience ; en L.mol^{-1}

c : concentration molaire en soluté coloré ; en mol.L^{-1}

Remarque la loi de Beer-Lambert est vérifiée si la concentration molaire du soluté est faible ($c < 10 \text{ mmol.L}^{-1}$)

1.1.2.3 Conductimétrie

Cette méthode est adaptée aux solutions contenant des ions. La solution est donc conductrice de l'électricité.

Conductance d'une solution ionique

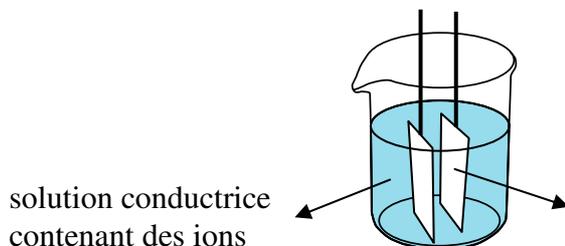
La tension et l'intensité du courant électrique aux bornes de la cellule conductimétrique sont proportionnelles :

$$I = G * U$$

I : intensité du courant électrique ; en A

G : conductance de la solution conductrice ; en Siemens (S)

U : tension électrique entre les deux plaques conductrices ; en V



cellule conductimétrique formée de deux plaques conductrices identiques et parallèles (chimiquement inattaquables).

Pour éviter les réactions d'oxydoréductions aux électrodes (comme dans une électrolyse), on utilise une tension de haute fréquence, ce qui empêche les processus chimiques de s'initier.

Conductivité d'une solution ionique

La conductance « G » dépend de la surface « S » des électrodes et de la distance « L » qui les séparent. Pour s'affranchir de cette dépendance, on préférera utiliser la conductivité « σ » (prononcer sigma) qui n'en dépend pas :

$$G = \sigma * \frac{S}{L}$$

σ : conductivité de la solution conductrice ; en $S \cdot m^{-1}$

S : surface des deux plaques conductrices de la cellule conductimétrique ; en m^2

L : distance séparant les deux plaques conductrices de la cellule conductimétrique ; en m

La conductivité d'une solution est proportionnelle à la concentration molaire du soluté :

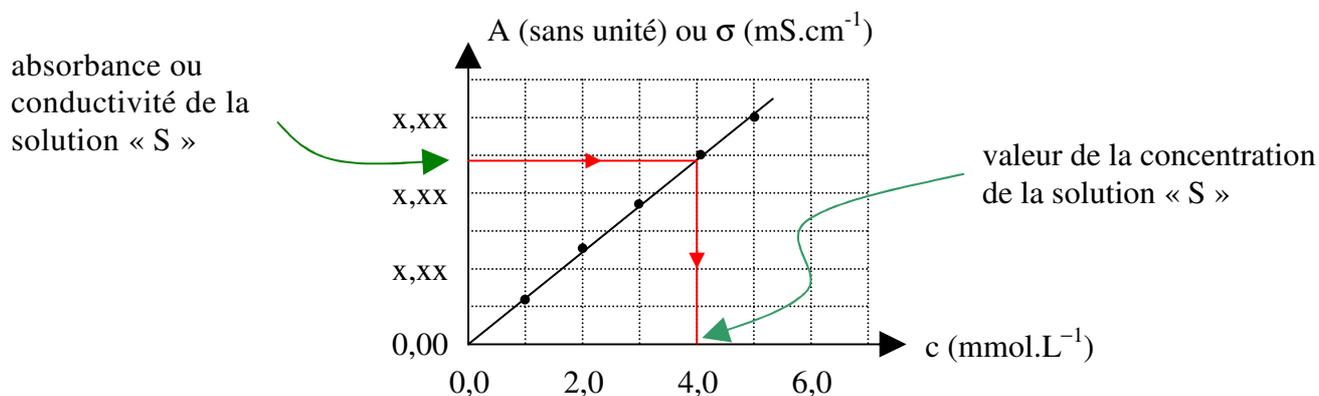
$$\sigma = k * c \text{ (loi de Kohlrausch)}$$

Remarque la loi de Kohlrausch est vérifiée si la concentration molaire du soluté est faible ($c < 10 \text{ mmol.L}^{-1}$)

1.1.2.4 Méthode d'étalonnage

Cette méthode peut-être réalisée en spectrophotométrie ou en conductimétrie (suivant la nature de la solution : colorée ou ionique) :

- à partir d'une solution mère de concentration en soluté connue, faire des dilutions pour obtenir des solutions filles de concentrations en soluté connues
- mesurer l'absorbance ou la conductivité de chaque solution fille (en prenant soin de fixer toutes les grandeurs d'influence autres que la concentration de la solution entre deux mesures)
- tracer la courbe d'étalonnage A ou $\sigma = f(c)$ représentant les variations de l'absorbance ou de la conductivité en fonction de la concentration du soluté
- mesurer l'absorbance ou la conductivité d'une solution « S » de concentration inconnue
- déterminer la concentration inconnue de cette solution « S » par une méthode graphique



1.1.2.5 La spectroscopie

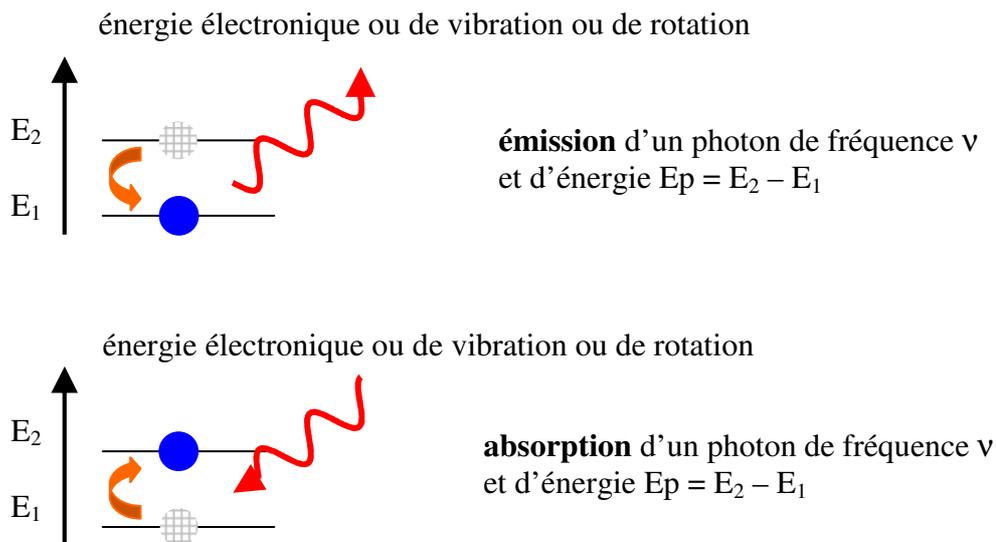
L'énergie d'une molécule est égale à la somme de :

- E_n : énergie nucléaire du noyau de ses atomes
- E_e : énergie des électrons des atomes
- E_v : énergie de vibration des liaisons entre atomes
- E_r : énergie cinétique de rotation de la molécule
- E_c : énergie cinétique de translation de la molécule

En première approximation, on a :

$$E_e (1,0 \text{ eV}) > E_v (0,1 \text{ eV}) > E_r (0,01 \text{ eV})$$

La molécule peut émettre ou absorber un rayonnement électromagnétique dont l'énergie correspond exactement à la différence d'énergie entre deux niveaux :



rayonnement électromagnétique	niveaux d'énergie concernés
UV-visible	niveaux d'énergie des électrons
infrarouge	niveaux d'énergie de vibration des liaisons entre atomes
micro-ondes	niveaux d'énergie de rotation de la molécule

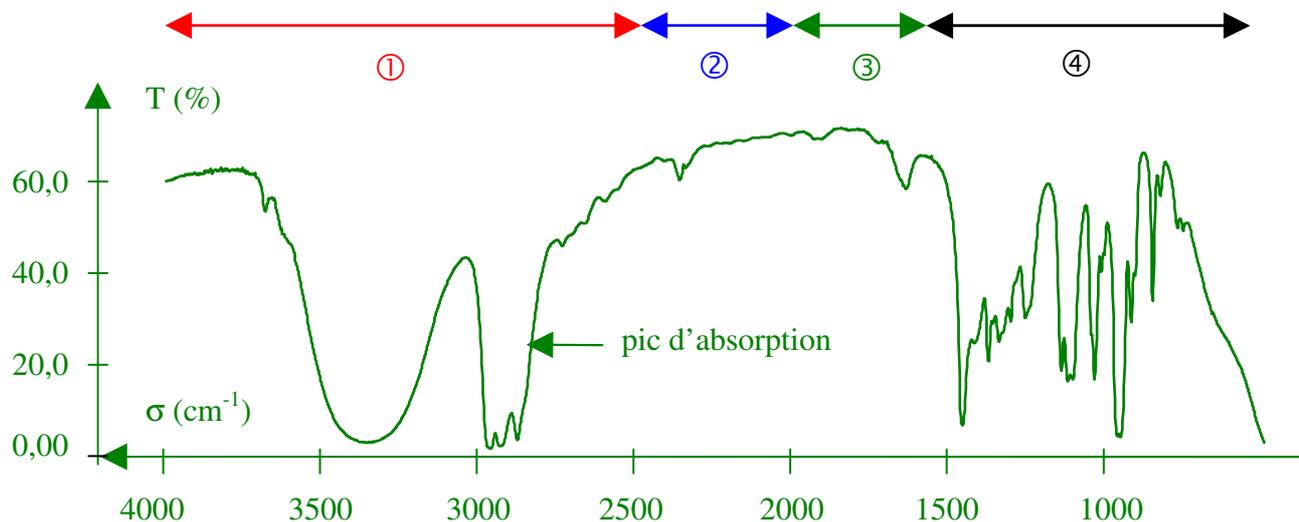
L'étude du rayonnement absorbé ou émis par une espèce chimique s'appelle la spectroscopie.

Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge renseigne sur les liaisons présentes (ou absentes) dans la molécule permettant ainsi d'en déduire la présence (ou l'absence) de groupes caractéristiques.

Exemple

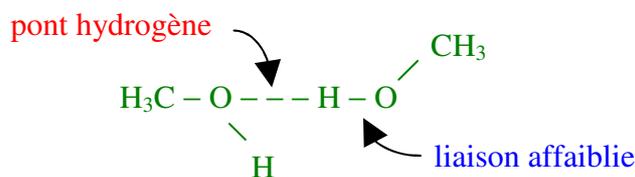
spectre infrarouge du pentan-3-ol en phase liquide



- ① élongation des liaisons simples avec hydrogène C-H ; O-H ; N-H
- ② élongation des liaisons triples C≡N ; C≡C
- ③ élongation des liaisons doubles C=C ; C=O ; C=N
- ④ vibration des squelettes carbonés ou région des liaisons simples C-O ; C-F ; C-C (rarement utilisée pour identifier les groupes caractéristiques)

Une liaison covalente polarisée est affaiblie par la présence de ponts hydrogène.

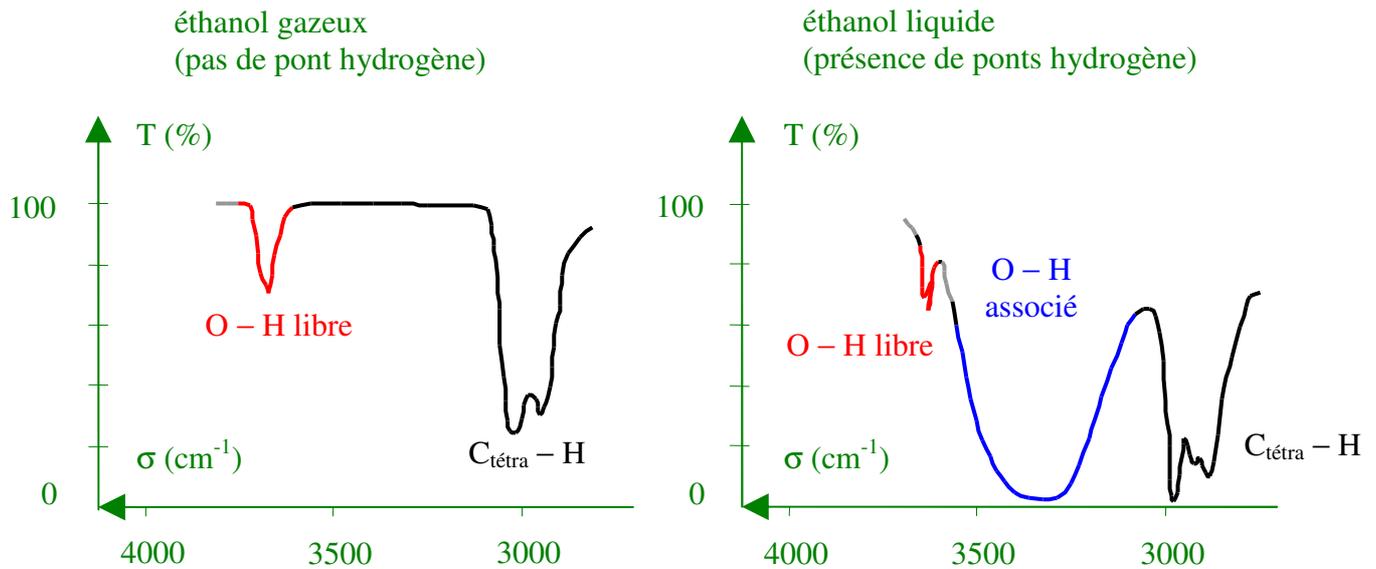
Exemple



L'affaiblissement de la liaison a pour conséquence de diminuer le nombre d'onde σ du rayonnement infrarouge absorbé par cette liaison polarisée.

Par ailleurs, on observe un élargissement de la bande d'absorption.

Exemple



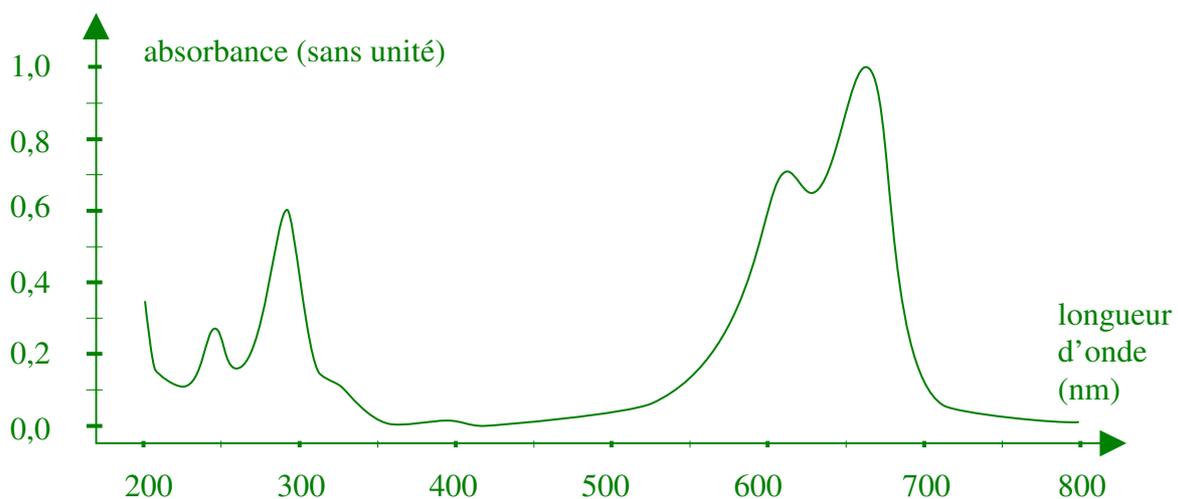
Spectroscopie UV-visible

La solution est soumise à des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 800 nm.

Pour chaque longueur d'onde, l'absorbance est mesurée.

Le graphique représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde constitue un spectre UV-visible.

Exemple spectre UV-visible du bleu de méthylène



Un spectre UV-visible comporte toujours une longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale (λ_{max}).

L'existence de maxima locaux (plusieurs pics) et la forme du spectre sont caractéristiques de l'espèce chimique analysée.

La spectrométrie UV-visible n'est pas la technique spectroscopique la plus efficace pour identifier une molécule inconnue.

Un certain nombre de chromophores (groupes caractéristiques provoquant une absorption) absorbent les UV :

groupe caractéristique	λ_{max} (nm)	intensité
- C = C - (liaison double)	173	très forte
- C \equiv C - (liaison triple)	178	forte
> C = O (carbonyle d'une cétone)	290	très faible
- CH = O (carbonyle d'un aldéhyde)	279	très faible
- COOH (acide carboxylique)	208	très faible

La présence dans une même molécule de plusieurs de ces chromophores peut se traduire par :

- une simple additivité si ces chromophores sont indépendants
- des effets bathochromes (déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde) et hyperchromes (augmentation de l'intensité) lorsque ces chromophores sont conjugués

1.1.3 Analyser un système par des méthodes chimiques

1.1.3.1 Préparation d'une solution par dilution

Titre massique

On utilise le titre massique pour des mélanges liquides dans lesquels on ne distingue plus clairement les solutés et le solvant.

Chacune des espèces chimiques dans le mélange est qualifiée de constituant.

Le titre massique « w » exprime la fraction massique d'un constituant par rapport à l'ensemble du mélange :

$$w (\text{constituant}) = \frac{\text{masse (constituant)}}{\text{masse (mélange)}} \quad (1)$$

Masse volumique

La masse volumique « ρ » d'un liquide exprime la masse d'un litre de ce liquide :

$$\rho (\text{liquide}) = \frac{m (\text{liquide})}{V (\text{liquide})} \quad (2)$$

ρ : masse volumique du liquide ; en g/L (ou g.L⁻¹)

m : masse du liquide ; en g

V : volume du liquide ; en L

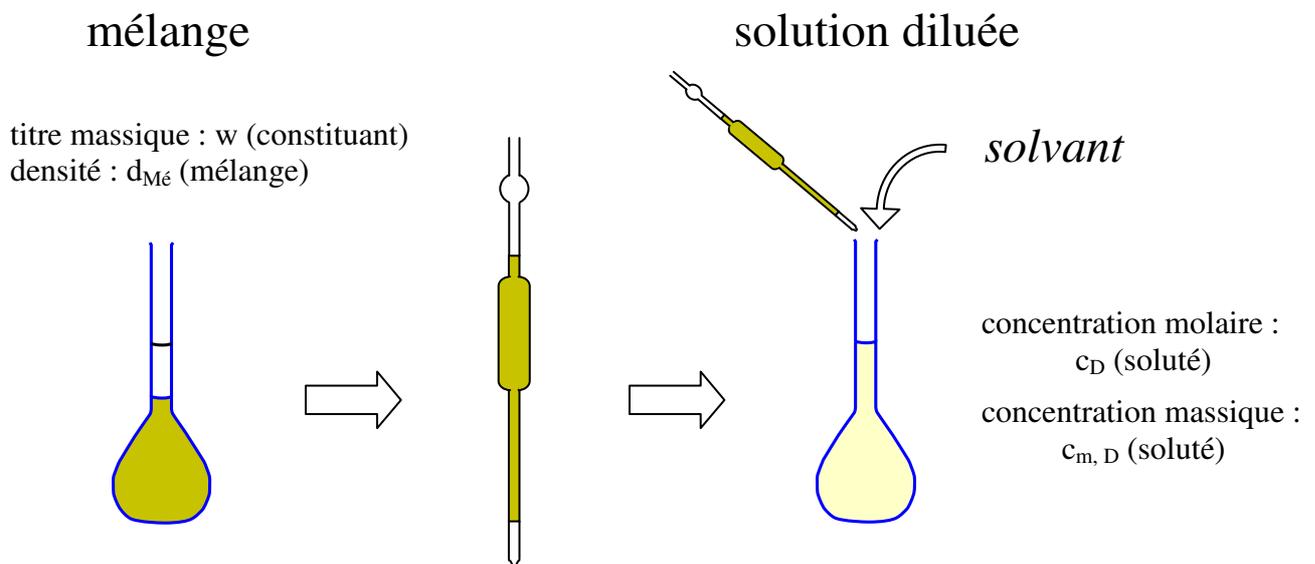
Densité

La densité d'un liquide est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique de l'eau :

$$d(\text{liquide}) = \frac{\rho(\text{liquide})}{\rho(\text{eau})} \quad (3)$$

Diluer

Diluer, c'est ajouter du solvant pour constituer une solution moins concentrée.



quantité de constituant prélevé dans le mélange = quantité de soluté contenu dans la solution diluée

$$n_{M\acute{e}}(\text{constituant}) = n_D(\text{soluté}) = c_D * V_D \quad (4)$$

c_D : conc. molaire en soluté de la solution diluée ; en mol.L^{-1}

V_D : volume de la solution diluée (volume de la fiole jusqu'au trait de jauge) ; en L

$V_{M\acute{e}}$: volume de mélange prélevé avec la pipette ; en L

w : titre massique du constituant dans le mélange ; sans unité

$d_{M\acute{e}}$: densité du mélange par rapport à l'eau ; sans unité

$\rho_{M\acute{e}}$: masse volumique du mélange ; en g.L^{-1}

Concentration molaire de la solution diluée

- $$n_{\text{M}\acute{\text{e}}} = m \text{ (constituant)} / M \text{ (constituant)}$$
- (1) $n_{\text{M}\acute{\text{e}}} = w * m \text{ (m}\acute{\text{e}}\text{lange)} / M \text{ (constituant)}$
- (2) $n_{\text{M}\acute{\text{e}}} = w * \rho_{\text{M}\acute{\text{e}}} * V_{\text{M}\acute{\text{e}}} / M \text{ (constituant)}$
- (3) $n_{\text{M}\acute{\text{e}}} = w * d_{\text{M}\acute{\text{e}}} * \rho \text{ (eau)} * V_{\text{M}\acute{\text{e}}} / M \text{ (constituant)}$
- (4) $c_{\text{D}} = w * d_{\text{M}\acute{\text{e}}} * \rho \text{ (eau)} * V_{\text{M}\acute{\text{e}}} / M \text{ (solut}\acute{\text{e}}) * V_{\text{D}}$

Relation entre concentrations massique et molaire :

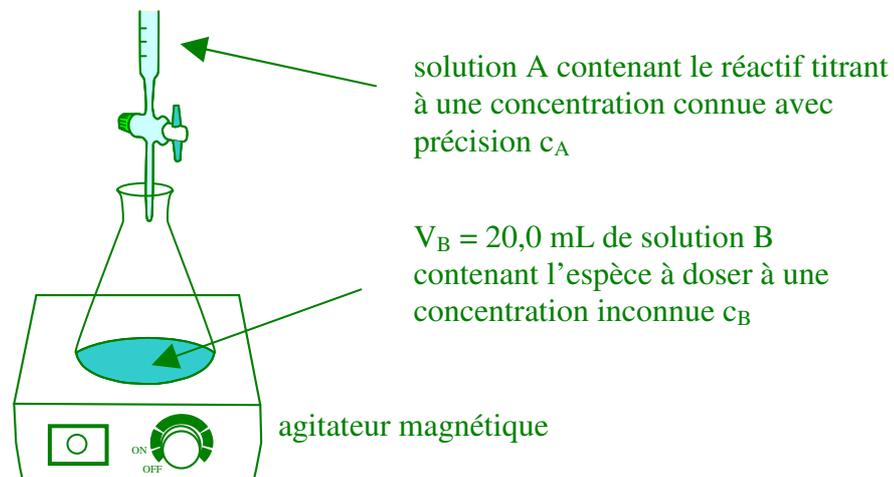
$$c_{\text{m}} \text{ (solut}\acute{\text{e}}) = c \text{ (solut}\acute{\text{e}}) * M \text{ (solut}\acute{\text{e}})$$

1.1.3.2 Dosage par titrage

Le dosage par titrage (\neq dosage par étalonnage) est une méthode mettant en oeuvre une réaction chimique entre l'espèce à doser (ou réactif titré) et une autre espèce appelée le réactif titrant.

La réaction de titrage doit être totale (elle s'effectue dans un seul sens) et si possible rapide.

Exemple



Evolution de la composition du système

Après ajout d'un volume V_A de solution titrante :

{ en mol. }	avanct	a A	+	b B	→	c C	+	d D
état initial	0	$C_A * V_A$		$n_i \text{ (B)}$		0		0
état intermédiaire	x	$C_A * V_A - a * x$		$n_i \text{ (B)} - b * x$		$c * x$		$d * x$

Notion d'équivalence

Le réactif titrant est versé jusqu'à ce qu'il ait totalement réagi. On dit alors qu'on est à l'équivalence.

A l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été entièrement consommés. L'avancement x de la réaction de dosage atteint alors sa valeur maximale x_{\max} :

{ en mol. }	avanct	a A	+	b B	→	c C	+	d D
état initial	0	$C_A * V_{A \text{ éq}}$		$n_i(B)$		0		0
état intermédiaire	x	$C_A * V_{A \text{ éq}} - a * x$		$n_i(B) - b * x$		$c * x$		$d * x$
équivalence	x_{\max}	$C_A * V_{A \text{ éq}} - a * x_{\max} = 0$		$n_i(B) - b * x_{\max} = 0$		$c * x_{\max}$		$d * x_{\max}$

A l'équivalence, on a :
$$\frac{c_A * V_{A \text{ éq}}}{a} = \frac{n_i(B)}{b}$$

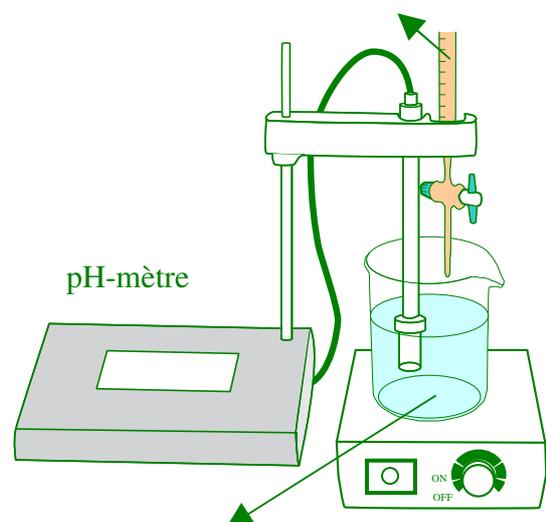
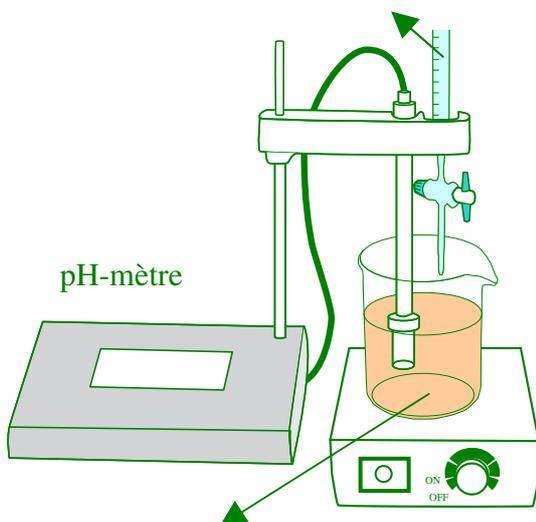
1.1.3.3 Dosage par titrage avec suivi pH-métrique

Pour réaliser un titrage avec suivi pH-métrique, on utilise un pH-mètre permettant, tout au long du dosage, de mesurer le pH de la solution contenue dans le bécher.

Exemples

solution basique de concentration molaire C_b connue avec précision

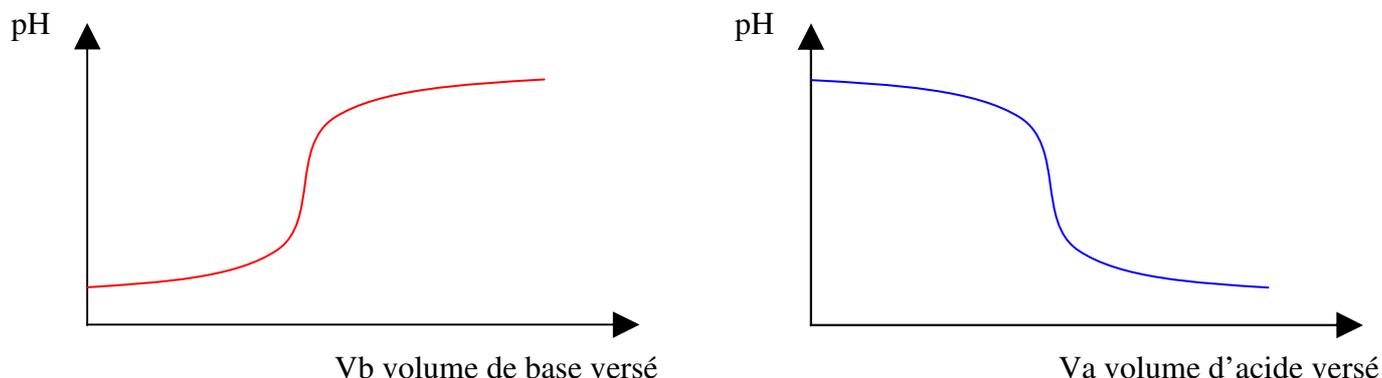
solution acide de concentration molaire C_a connue avec précision



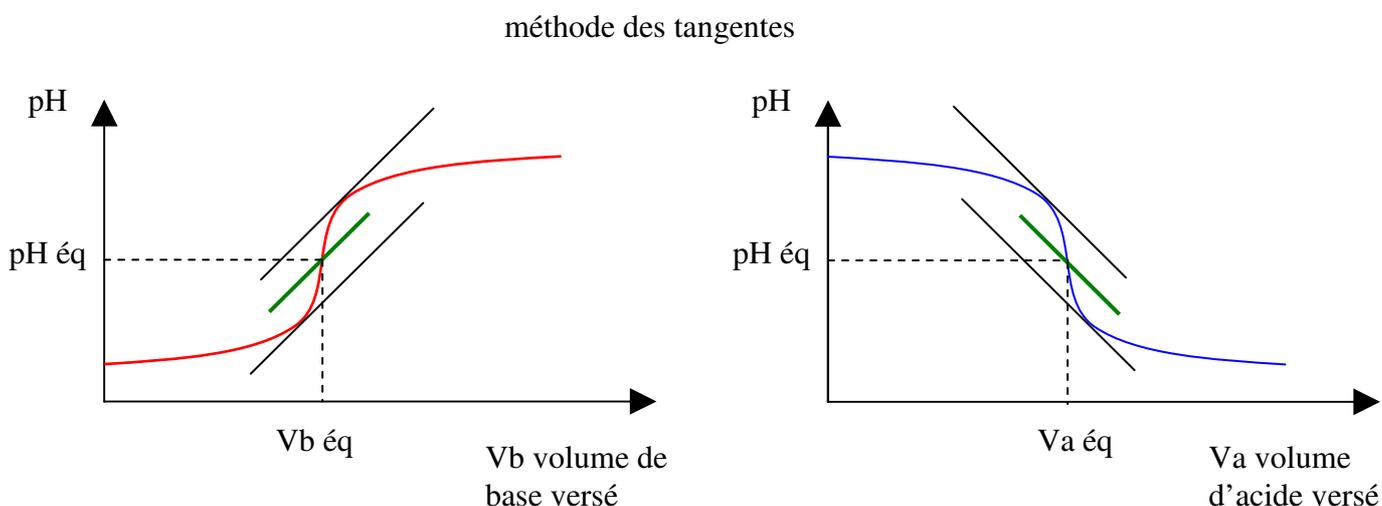
volume V_a d'une solution acide à la concentration molaire « C_a » inconnue

volume V_b d'une solution basique à la concentration molaire « C_b » inconnue

La courbe d'évolution du pH présente une zone particulière, nommée « saut de pH », pour laquelle le pH varie brutalement :



Une méthode de détermination du point d'équivalence ($V_{\text{éq}}$, $\text{pH}_{\text{éq}}$) à partir de la courbe $\text{pH} = f(V)$, nommée « méthode des tangentes », consiste à tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis de tracer une troisième droite équidistante et parallèle aux deux premières :

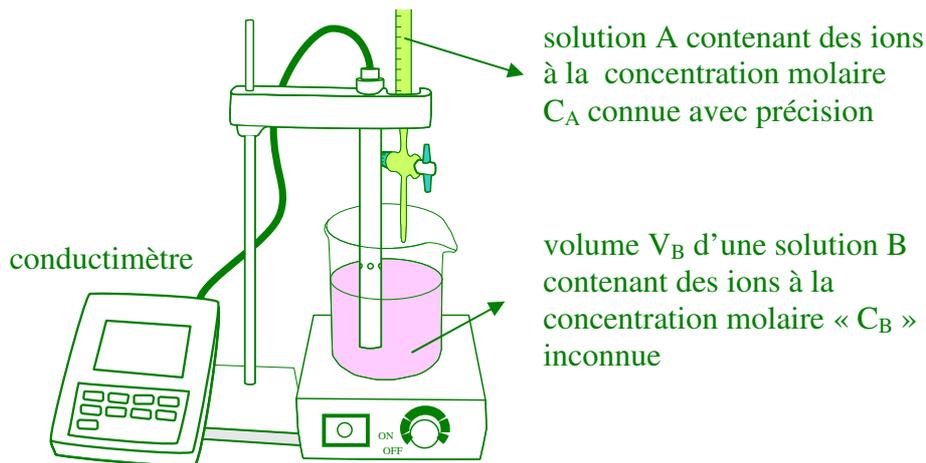


1.1.3.4 Dosage par titrage avec suivi conductimétrique

Principe

Pour réaliser le titrage avec suivi conductimétrique, on utilise un conductimètre permettant, tout au long du dosage, de mesurer la conductivité « σ » de la solution contenue dans le bécher.

Exemple



Conductivité de la solution

Tous les ions contenus dans le bécher participent à la conductivité de la solution. On note « λ » la contribution d'un ion à la conductivité « σ » de la solution ionique, on a :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i * [X_i]$$

σ : conductivité de la solution ; en $S.m^{-1}$

Σ : symbole mathématique de somme

λ_i : conductivité ionique molaire d'un ion ; en $S.m^2.mol^{-1}$

$[X_i]$: concentration molaire d'un ion ; en $mol.m^{-3}$

Exemple conductivité d'une solution de chlorure de magnésium :
 $\sigma (Mg^{2+} + 2Cl^-) = \lambda (Mg^{2+}) * [Mg^{2+}] + \lambda (Cl^-) * [Cl^-]$

Remarque les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde OH^- ont des conductivités ioniques molaires nettement supérieures à celles des autres ions.

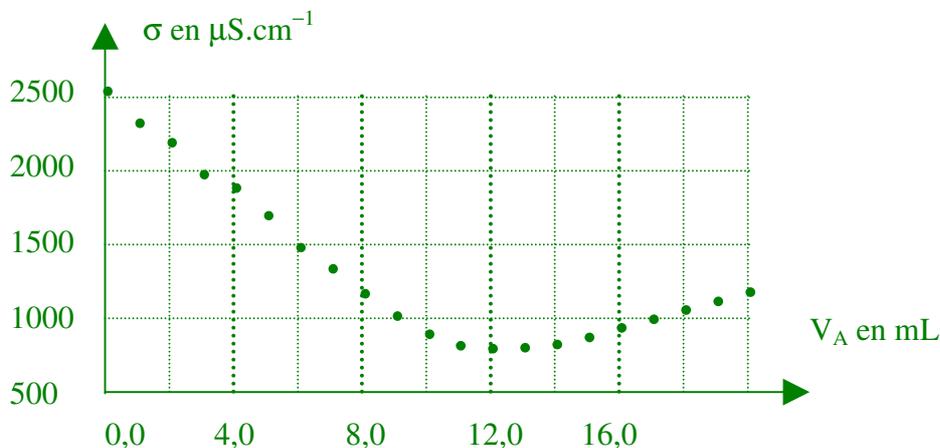
Evolution de la conductivité

L'évolution de la conductivité de la solution dans le bécher peut être visualisée en traçant les points :

- d'abscisse V_A (volume de réactif titrant A versé à l'aide de la burette)

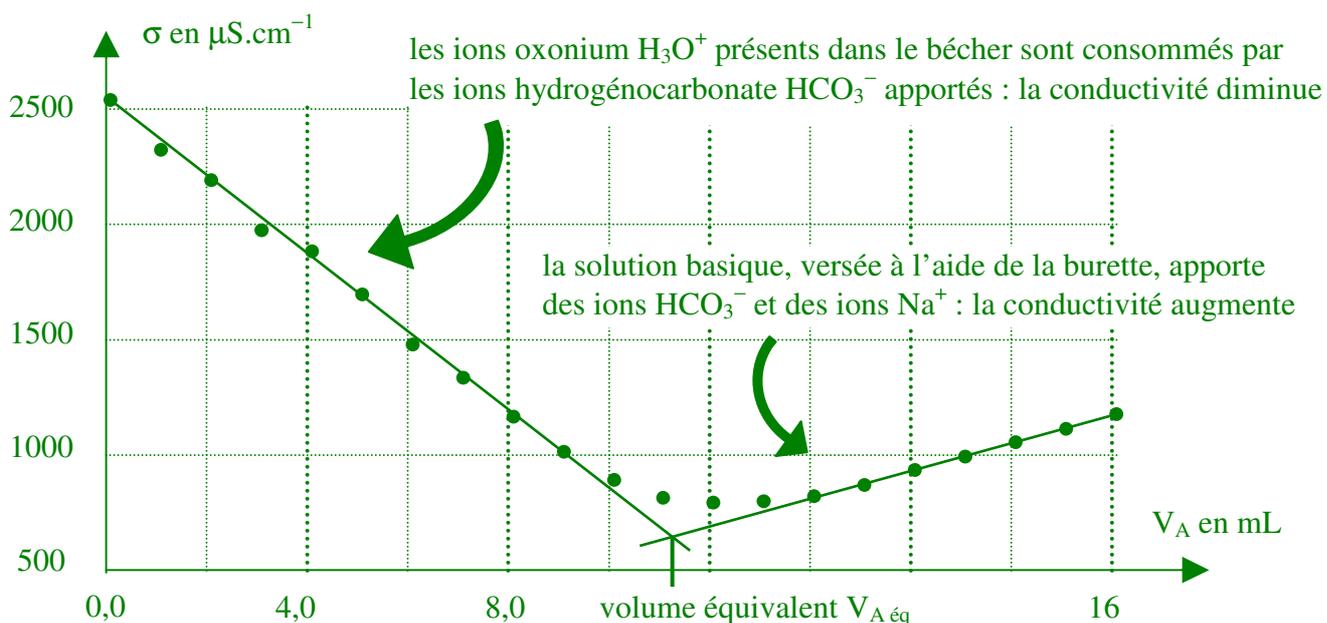
- d'ordonnée σ (conductivité de la solution dans le bécher).

Exemple la solution A contient des hydrogénocarbonate HCO_3^- et des ions sodium Na^+
la solution B contient des ions oxonium H_3O^+ et des ions Cl^-



On trace deux droites passant au plus près des points de mesure (en privilégiant les points de mesure les plus éloignés de l'intersection).
Le point d'intersection de ces deux droites permet de repérer l'équivalence du dosage.

Exemple la solution A contient des hydrogénocarbonate HCO_3^- et des ions sodium Na^+
la solution B contient des ions oxonium H_3O^+ et des ions Cl^-



1.2 Evolution temporelle d'un système

1.2.1 Transformation chimique

1.2.1.1 Modélisation macroscopique

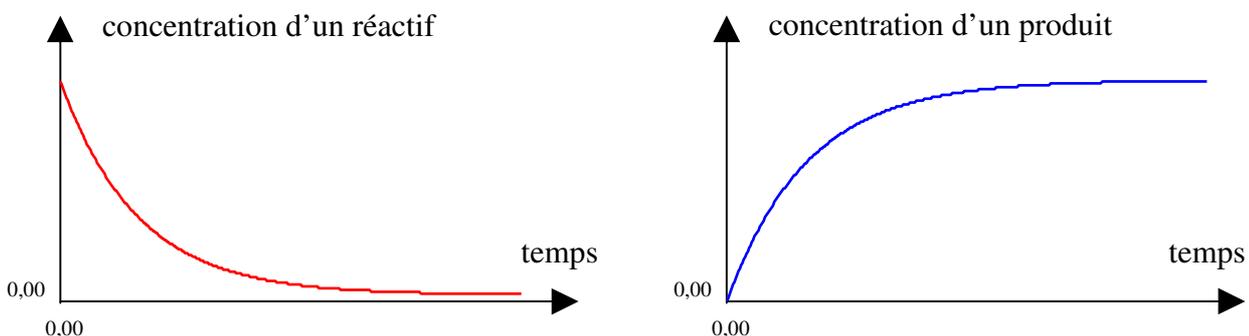
Transformations lentes et rapides

Lors d'une transformation chimique, nos sens distinguent trois types de comportement :

- 1 : la transformation est quasi-instantanée : l'évolution est trop rapide pour que l'on puisse la distinguer
- 2 : le système évolue lentement
- 3 : le système n'évolue pas : la transformation est impossible ou la transformation est possible mais d'une lenteur extrême

Pour étudier les systèmes lents (cas n°2) on peut suivre l'évolution d'une grandeur physique : couleur, pression, conductivité, pH, ... ce qui nécessite l'utilisation de capteurs qui transforment la grandeur physique en une grandeur utilisable (tension ou intensité électrique, ...).

La concentration des espèces chimiques des systèmes lents évolue souvent de la manière suivante :



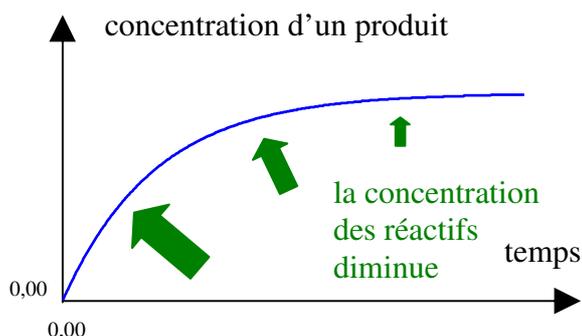
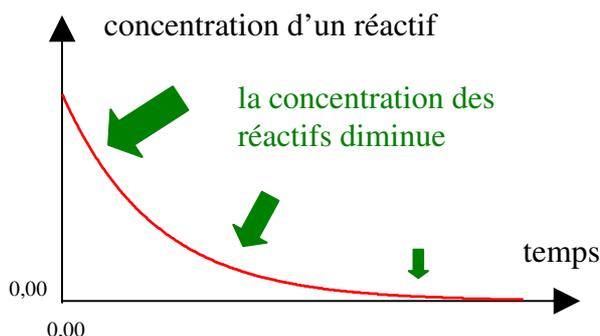
On constate que :

- la vitesse de disparition d'un réactif diminue avec le temps
- la vitesse d'apparition d'un produit diminue avec le temps

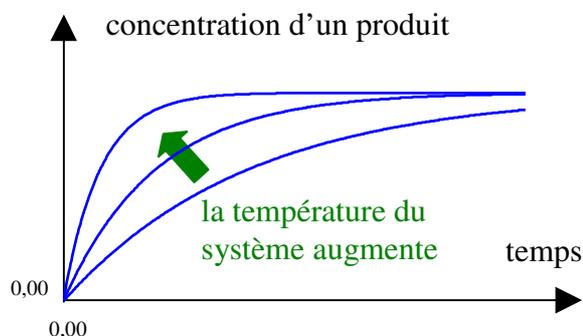
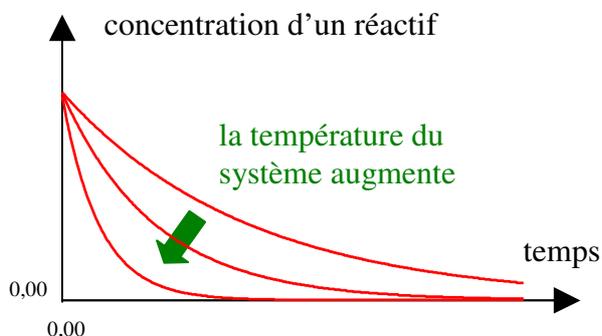
Ces vitesses s'annulent au bout d'un temps qui correspond à la fin de la réaction (asymptote horizontale).

Facteurs cinétiques

Les vitesses d'apparition d'un produit et de disparition d'un réactif diminuent quand la concentration des réactifs diminue.



En général, les vitesses d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif augmente quand la température du système augmente.



Catalyse

Un catalyseur est une substance dont la présence dans le système augmente les vitesses d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif.

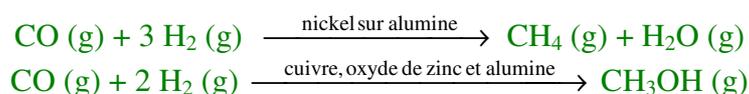
Propriétés :

- le catalyseur participe à la réaction sans rentrer dans son bilan
- le catalyseur ne rend pas possible une réaction impossible

- le catalyseur augmente les vitesses de façon d'autant plus efficace qu'il est sous forme plus divisée
- le catalyseur est souvent introduit en petite quantité dans le système par rapport à la quantité des réactifs
- le catalyseur est souvent sélectif : il augmente une vitesse d'apparition d'un produit bien précis ou il augmente une vitesse de disparition d'un réactif bien précis

Exemple

Un mélange de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène (H₂) peut réagir de plusieurs façons différentes :



Suivant le catalyseur utilisé c'est la formation du méthane (CH₄) qui est favorisée ou c'est la formation du méthanol (CH₃OH) qui est favorisée.

Vitesse volumique

Si le volume du système reste constant durant la transformation, la vitesse volumique de disparition d'un réactif « v_{dr} » ou d'apparition d'un produit « v_{ap} » peut s'exprimer en fonction de la concentration de l'espèce :

$$v_{\text{dr}} = - \frac{d[\text{réactif}]}{dt} \qquad v_{\text{ap}} = \frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

v : vitesse volumique de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit ; en mol.L⁻¹.s⁻¹

d/dt : opérateur de dérivation par rapport au temps

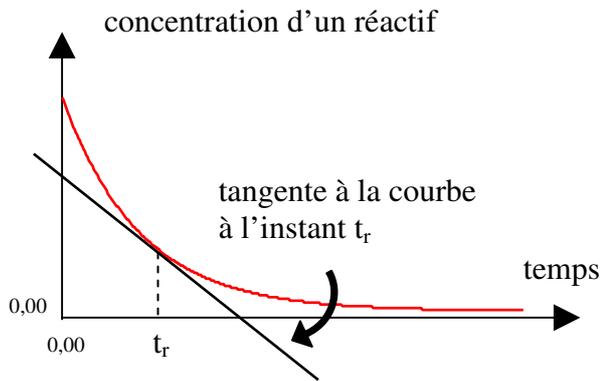
[...] : concentration molaire d'un réactif ou d'un produit du système ; en mol.L⁻¹

Exemples équation de réaction : a A + b B → c C + d D

vitesse volumique de disparition du réactif A : $v_{\text{dA}} = - \frac{d[\text{A}]}{dt}$

vitesse volumique d'apparition du produit C : $v_{\text{aC}} = \frac{d[\text{C}]}{dt}$

Interprétation graphique de la vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit :

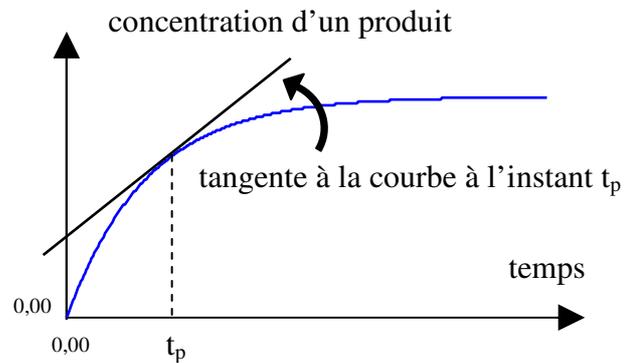


équation de la tangente à la courbe :
 $[réactif] = c_r * t + d$

« c_r » est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à l'instant « t_r » :

$$c_r = \left(\frac{d [réactif]}{dt} \right)_{t_r}$$

vitesse volumique de disparition du réactif :
 $v_{dr}(t_r) = -c_r$



équation de la tangente à la courbe :
 $[produit] = c_p * t + d'$

« c_p » est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à l'instant « t_p » :

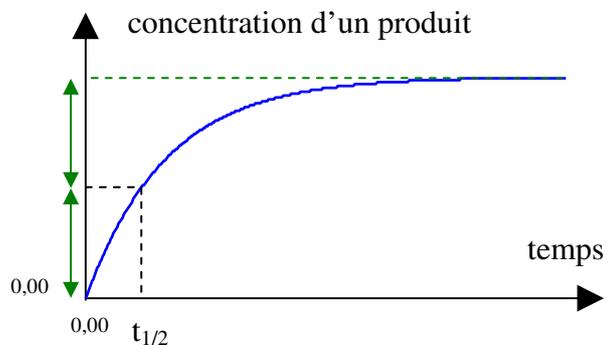
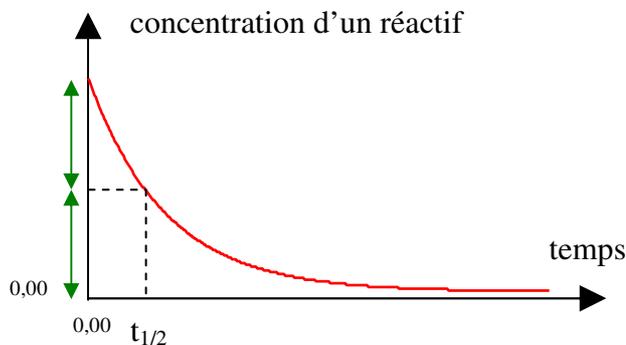
$$c_p = \left(\frac{d [produit]}{dt} \right)_{t_p}$$

vitesse volumique d'apparition du produit :
 $v_{ap}(t_p) = c_p$

Temps de demi réaction

Le temps de demi réaction, noté « $t_{1/2}$ », est la durée nécessaire pour que :

- la concentration d'un réactif parvienne à la moitié de sa valeur initiale
- la concentration d'un produit parvienne à la moitié de sa valeur finale



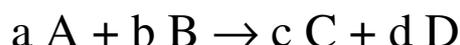
Le temps de demi réaction fournit une échelle de temps caractéristique du système étudié. En pratique, la réaction cesse d'évoluer au bout d'une durée $> 6 * t_{1/2}$.

Loi de vitesse

La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit et les concentrations des espèces du système.

Dans le cas général, la loi de vitesse doit être établie expérimentalement (on dit que c'est une loi empirique).

Pour une transformation chimique d'équation de réaction :



si la loi de vitesse peut s'écrire sous la forme : $v = k * [A]^\alpha * [B]^\beta$
alors la loi de vitesse admet un ordre égal à : $\alpha + \beta$

v : vitesse volumique de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit ; en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

k : constante cinétique ; l'unité dépend de la valeur des ordres partiels α et β

α, β : ordres partiels de la loi de vitesse (nombres réels) ; sans unité

[...] : concentration molaire d'un réactif ou d'un produit du système ; en mol.L^{-1}

Remarques

- les ordres partiels de la loi de vitesse (α et β) n'ont pas de lien avec les coefficients stœchiométriques (a et b) de l'équation de réaction sauf s'il s'agit d'un acte élémentaire (défini plus loin)
- la loi de vitesse de certaines transformations n'a pas d'ordre

Exemple



$$\alpha = 1 \text{ et } \beta = 1 \quad \Rightarrow \quad v_d (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{OH}^-]$$

La loi de vitesse de cette transformation est d'ordre 2 ($\alpha + \beta = 2$)

Exemple



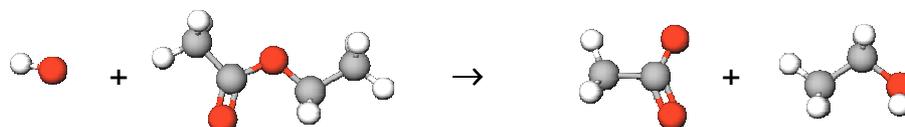
$$\alpha = 1 \text{ et } \beta = 0 \quad \Rightarrow \quad v_a ((\text{CH}_3)_3\text{COH}) = k [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

La loi de vitesse de cette transformation est d'ordre 1 ($\alpha + \beta = 1$)

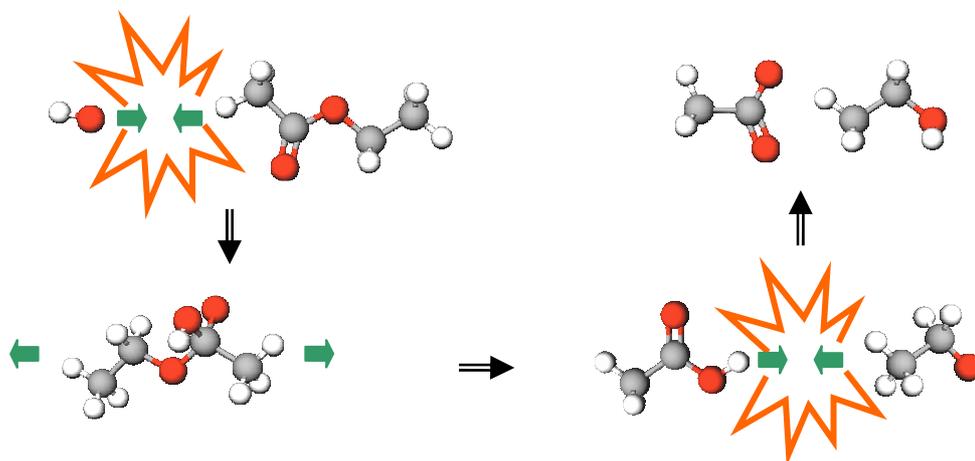
1.2.1.2 Modélisation microscopique

Mécanisme réactionnel

L'équation de réaction n'est qu'un bilan des espèces chimiques présentes dans le système avant et après la transformation :



La transformation chimique progresse par une succession d'actes élémentaires qui sont des réactions se déroulant au niveau microscopique en une seule étape (souvent à l'occasion de chocs entre réactifs) :



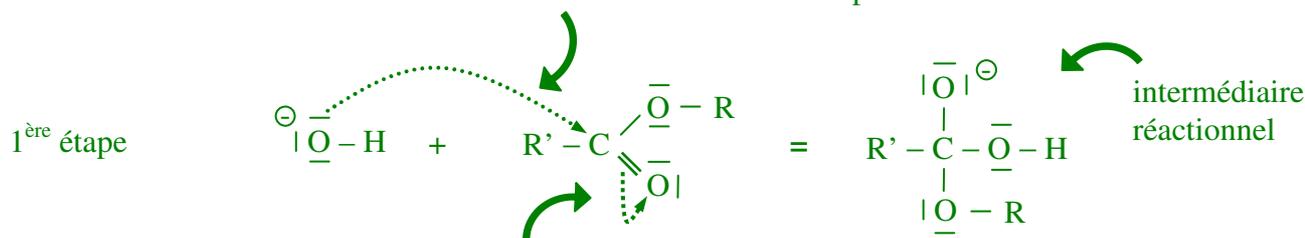
La vitesse d'un acte élémentaire est proportionnelle à la probabilité de choc et donc proportionnelle à la concentration de chaque réactif de l'acte élémentaire.

Les réactifs doivent posséder une énergie minimale pour que l'acte élémentaire puisse se produire. Cette énergie est principalement véhiculée par les réactifs sous forme cinétique. Ainsi si l'on augmente la température du système, on augmente la vitesse des réactifs on augmente la vitesse de l'acte élémentaire.

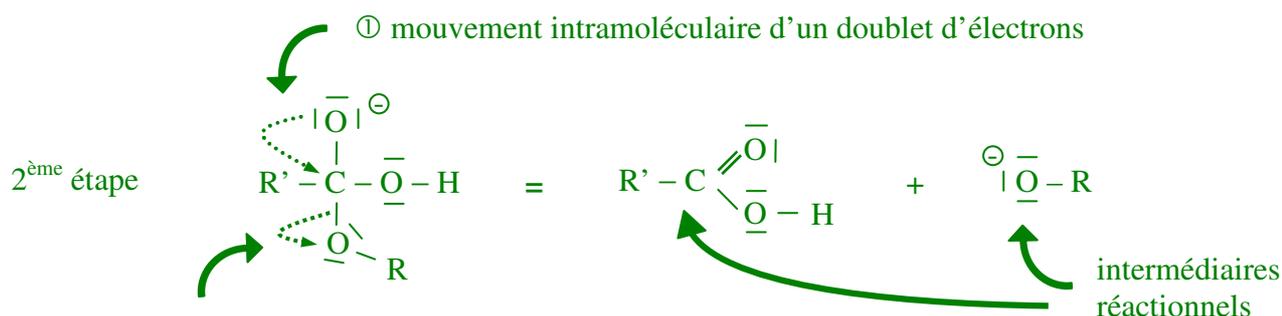
Exemple

mécanisme réactionnel d'une saponification

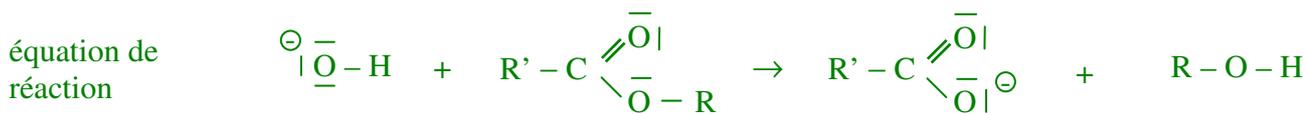
① une flèche courbe représente le mouvement d'un doublet d'électrons d'un site donneur vers un site accepteur



② la formation ou la rupture d'une liaison est due au déplacement d'un doublet d'électrons (en priorité un doublet non liant)



② l'atome de carbone ne pouvant former plus de 4 liaisons covalentes, une liaison fragile autour de lui va se rompre



Un intermédiaire réactionnel est une espèce chimique formée au cours d'une réaction mais qui n'apparaît pas dans le bilan réactionnel.

Les sites donneurs de doublet d'électrons sont :

- un atome possédant un doublet non liant
- un atome portant une charge électrique négative (partielle ou non)
- une liaison multiple (double, triple ..) entre deux atomes

Les sites accepteurs de doublet d'électrons sont :

- un atome portant une charge électrique positive (partielle ou non)

Influence du catalyseur

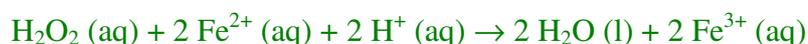
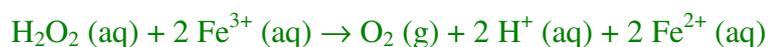
La présence du catalyseur, complique le mécanisme réactionnel en remplaçant un (ou plusieurs) acte(s) élémentaire(s) lent(s) par d'autres actes élémentaires plus rapides.

Exemple

La réaction de décomposition de l'eau oxygénée (H_2O_2) est une transformation lente d'équation de réaction :



En présence d'ions Fe^{+3} (le catalyseur), le mécanisme réactionnel est modifié :



Avec le catalyseur, deux actes élémentaires plus rapides ont lieu.

Un intermédiaire réactionnel apparaît au cours de la transformation, puis disparaît par la suite : les ions Fe^{2+} .

L'ion Fe^{2+} n'apparaît pas dans l'équation de réaction : le bilan reste inchangé.

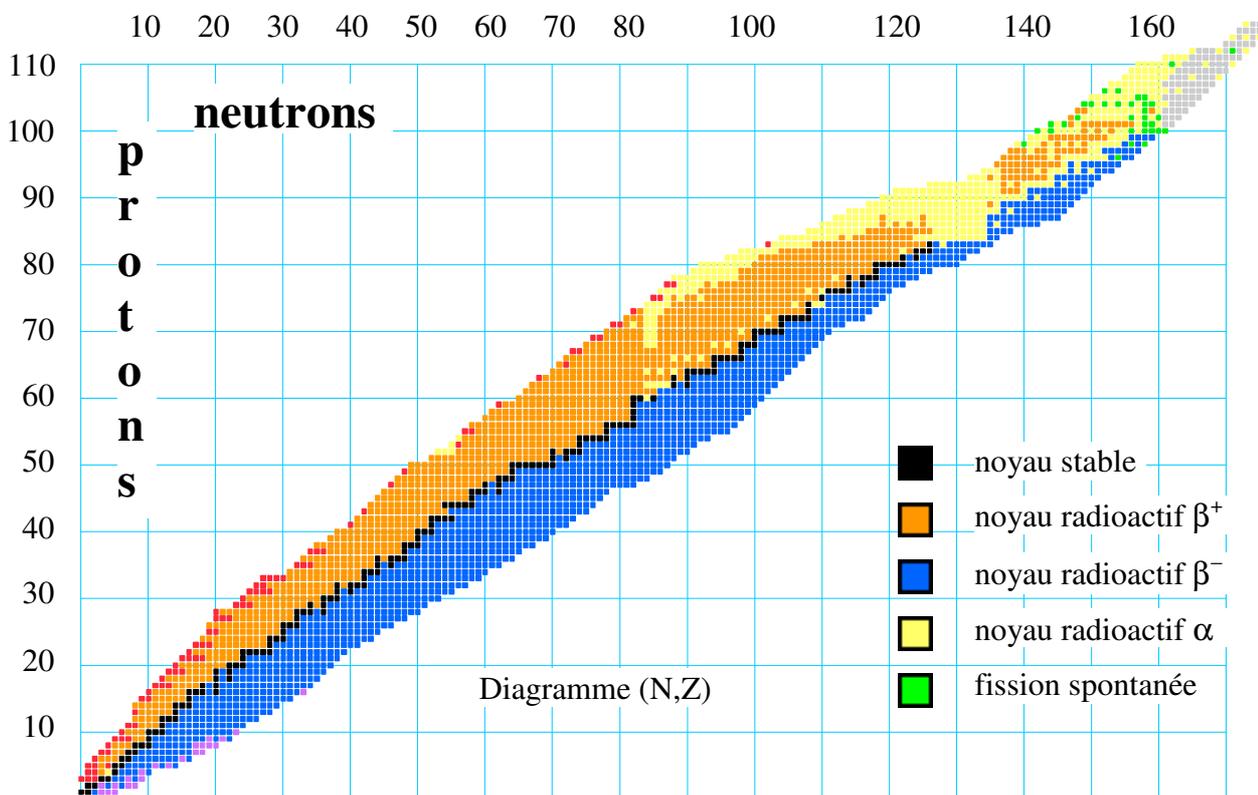
1.2.2 Transformation nucléaire

1.2.2.1 Stabilité et instabilité des noyaux

Un noyau radioactif est instable et se désintègre spontanément en donnant un noyau différent et en émettant des particules α ou β et souvent un rayonnement γ .

- les particules α sont des noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}^{2+}$
- les particules β sont des électrons (${}^0_{-1}\text{e}$ ou β^-) ou des positrons (${}^0_{+1}\text{e}$ ou β^+)
- le rayonnement γ est un onde électromagnétique de très courte longueur d'onde

Si l'on reporte sur un graphique le nombre de protons (Z) en fonction du nombre de neutrons (N), on obtient le diagramme (N, Z) de tous les noyaux possibles :



Commentaire

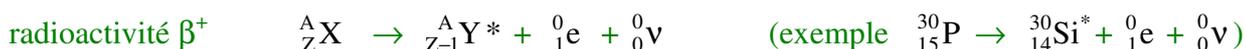
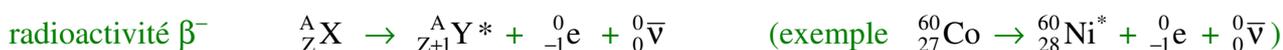
le nombre de noyaux naturellement présents sur la Terre est d'environ 325. Le nombre total d'isotopes est porté à plus de 3000 à partir des réactions nucléaires effectuées en laboratoire.

La courbe en noir correspond aux noyaux stables. On remarque que ceux-ci sont peu nombreux par rapport à l'ensemble des noyaux possibles.

1.2.2.2 Lois de conservation

Au cours d'une réaction nucléaire, il y a conservation de la charge électrique et du nombre de nucléons du noyau.

Exemples



Lors d'une désintégration, le noyau père (X, instable) expulse une particule α ou β .

Le noyau fils, issu de la désintégration, est le plus souvent dans un excité (Y^*).

Le noyau fils redevient stable en libérant l'excédent d'énergie qu'il possède sous la forme d'un rayonnement γ .

1.2.2.3 Activité radioactive

On note « N » le nombre de noyaux radioactifs, tous semblables, d'un morceau de matière.

Ces noyaux radioactifs se désintègrent spontanément et leur nombre diminue.

L'activité « A » de cette population de noyaux radioactifs mesure la vitesse de disparition du nombre de noyaux radioactifs :

$$A = - \frac{d N}{dt}$$

- A : activité d'un morceau de matière contenant des noyaux radioactifs ; en Becquerel (Bq)
d/dt : opérateur de dérivation par rapport au temps
N : nombre de noyaux radioactifs du morceau de matière ; sans unité

Exemple

L'activité radioactive du corps humain est d'environ 10 000 Bq, due essentiellement aux noyaux de carbone $^{14}_6\text{C}$ et de potassium $^{40}_{19}\text{K}$ qu'il contient.

1.2.2.4 Constante radioactive

La désintégration d'un noyau radioactif a un caractère aléatoire.

Chaque seconde, un noyau radioactif a une probabilité « λ » de se désintégrer.

Pour une population de « N » noyaux radioactifs, chaque seconde il se désintégrera, en moyenne, $\lambda * N$ noyaux.

Exemple

Si on lance une pièce de monnaie, on a une probabilité égale à 0,5 d'obtenir « pile ». On lance maintenant la pièce mille fois de suite. A la fin, combien de fois aura-t-on obtenu de « pile » ? On répondra : « environ 500 ». Résultat obtenu en multipliant la probabilité d'obtenir « pile » par le nombre de lancers.

1.2.2.5 Evolution de la population de noyaux radioactifs

La vitesse de disparition du nombre de noyaux radioactifs mesure le nombre de noyaux radioactifs qui disparaissent chaque seconde.

Exemple

La vitesse d'une voiture mesure le nombre de mètres qu'elle parcourt chaque seconde.

On a donc :

$$- \frac{d N}{dt} = \lambda * N$$

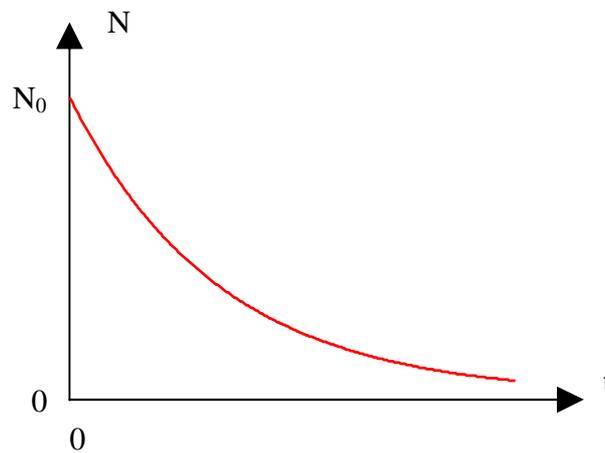
- N : nombre de noyaux radioactifs du morceau de matière ; sans unité
- d/dt : opérateur de dérivation par rapport au temps
- λ : constante radioactive du type de noyaux qui se désintègrent ; en s^{-1}

C'est une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants qui a pour solution :

$$N = N_0 * e^{-\lambda * t}$$

- N_0 : nombre de noyaux radioactifs du morceau de matière à l'instant $t_0 = 0$; sans unité
- N : nombre de noyaux radioactifs du morceau de matière encore présent à l'instant « t » ; sans unité
- λ : constante radioactive du type de noyaux qui se désintègrent ; en s^{-1}
- t : temps ; en s

Cette loi de décroissance radioactive a pour représentation graphique :



1.2.2.6 Temps de demi-vie

Pour un type de noyau radioactif, le temps de demi-vie est la durée au bout de laquelle une population de noyaux est divisée par deux (de N_0 à $N_{1/2}$) :

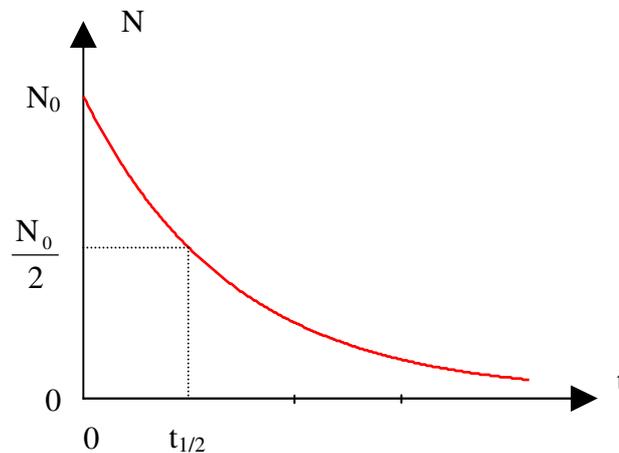
$$N_{1/2} = \frac{N_0}{2}$$

En utilisant la loi de décroissance radioactive :

$$\frac{N_0}{2} = N_0 * e^{-\lambda * t_{1/2}}$$

La relation entre le temps de demi-vie « $t_{1/2}$ » et la constante radioactive λ s'écrit :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}$$



1.2.2.7 Applications à la datation

Dans la nature, il existe deux formes isotopes du carbone : le carbone 12 (de noyau $^{12}_6\text{C}$) qui est stable et le carbone 14 (de noyau $^{14}_6\text{C}$) qui est radioactif.

Le carbone 14 est formé en permanence dans la haute atmosphère sous l'action des rayons cosmiques.

Tant qu'un organisme est vivant, il absorbe du carbone 14 et son corps contient un atome de carbone 14 pour 1 000 milliards d'atomes de carbone 12.

A sa mort, l'organisme n'absorbe plus de carbone 14 et le nombre d'atomes de carbone 14 dans son corps diminue (car les atomes de carbone 14 sont radioactifs) .

Pour dater la mort d'un organisme, on prépare un échantillon à l'aide d'une succession de réactions physico-chimiques. On ne conserve que les atomes de carbone contenus dans l'échantillon. Les deux isotopes de ces atomes de carbone sont séparés (par un spectromètre de masse couplé à un accélérateur de particules). Le comptage donne le nombre d'atome de carbone 14 (< 1) pour 1 000 milliards d'atomes de carbone 12.

On détermine la durée qui sépare le prélèvement de l'échantillon (et son analyse) de la mort de l'organisme à l'aide de la loi de décroissance radioactive et du temps de demi-vie du carbone 14 ($t_{1/2} = 5734$ ans).

1.2.2.8 Applications médicales de la radioactivité

- imagerie : radiographie et scanner
- cancer : scintigraphie et radiothérapie
- hygiène : stérilisation des matériels et des instruments

1.2.2.9 Protection contre les rayonnements ionisants

Les dangers liés à la radioactivité sont de deux types :

- la contamination : des éléments radioactifs s'introduisent dans le corps des personnes
- l'irradiation : le corps des personnes est exposé à des rayonnements

Pour protéger les personnes de l'irradiation, il suffit de les éloigner de la source radioactive ou de les protéger par des écrans.

Les particules alpha, à cause de leur taille, ont du mal à se frayer un chemin à travers la matière et peuvent être arrêtées facilement avec une simple feuille de papier ou avec une couche d'air. Néanmoins, si ces particules atteignent une personne, comme elles sont très énergétiques, elles peuvent provoquer des brûlures à la surface de la peau.

Les particules bêta sont arrêtées par une feuille d'aluminium. Si elles atteignent une personne, elles pénètrent dans toutes les couches de la peau et y provoquent des brûlures.

Le rayonnement gamma est très pénétrant et il faut plusieurs mètres de béton ou plusieurs dizaines de centimètres de plomb pour le stopper. Il pénètre profondément dans le corps et fait des dégâts, moindres que les particules α et β , mais sur toute sa trajectoire.

1.3 Etat final d'un système

1.3.1.1 Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système

Etat d'équilibre chimique

Une transformation chimique est non totale si, à l'état final, tous les réactifs et tous les produits sont encore présents dans le système.

Dans une transformation non totale, deux réactions opposées ont des vitesses de disparition des réactifs et d'apparition des produits égales dans l'état final (état d'équilibre dynamique du système).

Exemple

Imaginons qu'à un instant initial, on possède un liquide ne contenant que des molécules H₂O.

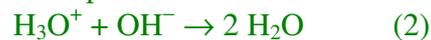
Dans cette « eau pure », des chocs entre les molécules d'eau se produisent fréquemment.

La plupart de ces chocs ne provoquent aucun événement notable.

Rarement, un choc conduit à la dissociation d'une molécule d'eau en ions hydroxyde et oxonium :



Les ions libérés par la réaction précédente peuvent se recombiner en molécule d'eau :



Cette fois, chaque choc est efficace.

Peu de temps après l'instant initial, les ions hydroxyde et oxonium se rencontrent rarement. En effet, ces ions sont très dilués dans les molécules d'eau car la réaction (1) est rare.

A mesure que le temps passe, le nombre d'ions augmente et les recombinaisons sont de plus en plus nombreuses.

Quand, dans un même intervalle de temps, le nombre des recombinaisons devient égal au nombre de dissociations, l'équilibre est atteint.

Les réactions de dissociation et de recombinaison ont alors des vitesses égales.

Constante d'équilibre

En 1864, Guldberg et Waage proposent la première expression mathématique de la constante d'équilibre « K » dans un cas simple :

Une transformation chimique non totale d'équation de réaction :



peut être modélisée par deux réactions opposées (qu'on suppose être des actes élémentaires) :



Pour un acte élémentaire, les ordres partiels de la loi de vitesse volumique de disparition des réactifs sont les coefficients stœchiométriques de l'équation de réaction :

$$v_{dr1} = k_1 * [\text{R}]^{v_r} \qquad v_{dr2} = k_2 * [\text{P}]^{v_p}$$

Pour cette transformation non totale, les deux actes élémentaires opposés ont des vitesses de disparition des réactifs égales dans l'état final ($v_{dr1} = v_{dr2}$) :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{P}]_f^{v_p}}{[\text{R}]_f^{v_r}}$$

Cette expression est incorrecte dans le cas général mais elle permet d'introduire la constante d'équilibre d'une transformation chimique.

On définit la constante d'équilibre $K(T)$ d'un système chimique siège d'une transformation non totale par :

$$K(T) = \frac{\prod a(\text{produit})_f^{v_p}}{\prod a(\text{réactif})_f^{v_r}}$$

$K(T)$: constante d'équilibre d'une transformation non totale (elle ne dépend que de la température T) ; sans unité

Π : opérateur mathématique de produit

$a(\dots)_f$: activité d'une espèce chimique à l'état final ; sans unité

v : coefficient stœchiométrique de l'espèce chimique

Un système chimique siège d'une transformation non totale évolue spontanément vers un état d'équilibre dans lequel les activités des réactifs et des produits n'évoluent plus dans le temps.

A chaque espèce chimique est associée une activité :

- liquide pur : $a = 1$

- solide pur : $a = 1$

- soluté dans une solution diluée : $a = [\text{soluté}] / c^\circ$ ($c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Exemples équation de réaction : $\text{Cu (s)} + 2 \text{Ag}^+ \text{(aq)} = \text{Cu}^{2+} \text{(aq)} + 2 \text{Ag (s)}$

$$K_1(T) = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_f * c^\circ}{[\text{Ag}^+]_f^2}$$

l'expression du quotient d'une réaction hétérogène ne fait pas apparaître les solides dont l'activité est égale à 1 (ici les atomes Cu et Ag).

équation de réaction : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} = \text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$

$$K_2(T) = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f * [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f * c^\circ}$$

l'expression du quotient d'une réaction ne fait pas intervenir le solvant. Aux concentrations usuelles ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \leq c \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) l'eau est pratiquement pure et son activité est très proche de 1.

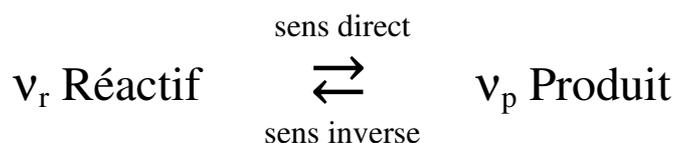
Quotient de réaction

Le quotient de réaction est la valeur prise par la constante d'équilibre lorsque le système est hors équilibre :

$$Q_r = \frac{\prod a(\text{produit})^{v_p}}{\prod a(\text{réactif})^{v_r}}$$

Au cours de la transformation, la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre $K(T)$.

Le quotient de réaction permet de prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique :



- $Q_r < K(T)$ sens spontané d'évolution direct
- $Q_r > K(T)$ sens spontané d'évolution inverse
- $Q_r = K(T)$ le système n'évolue pas (l'état d'équilibre est atteint)

Taux d'avancement final

On définit le taux d'avancement final « τ » d'une transformation chimique par :

$$\tau = \frac{X_f}{X_{\max}}$$

X_f : avancement final d'une transformation chimique ; en mol.

X_{\max} : avancement maximal d'une transformation chimique ; en mol.

$\tau = 1$ à l'état final d'une transformation totale.

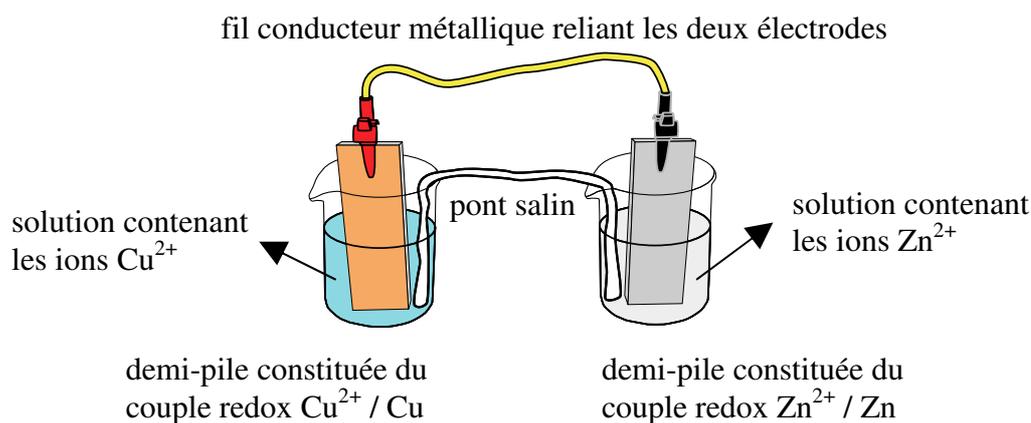
$\tau < 1$ à l'état final d'une transformation non totale.

Les piles

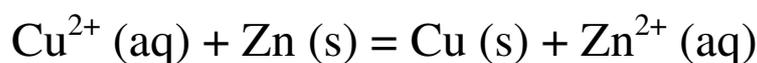
Les piles sont des dispositifs mettant en jeu des transformations spontanées permettant de récupérer de l'énergie.

On prend pour exemple la pile Daniell mettant en jeu les couples redox :





Sans préjuger du sens dans lequel se déroule la transformation, l'équation de réaction s'écrit :



Constante d'équilibre associée à cette transformation :

$$K(T) = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_f} = 10^{37,3}$$

Avant la première utilisation de la pile, le système contient les deux métaux et les deux ions à la concentration $c_i = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

$$Q_{r_{\text{init}}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1$$

$Q_{r_{\text{init}}} < K$: la transformation se fera spontanément dans le sens direct.

En résumé, les réactifs Cu^{2+} et Zn réagissent ensemble spontanément et la transformation est quasi complète.

Il faut donc séparer les réactifs Cu^{2+} et Zn (dans deux demi-piles) et permettre aux électrons de circuler d'un réactif à l'autre à l'aide d'un fil conducteur métallique.

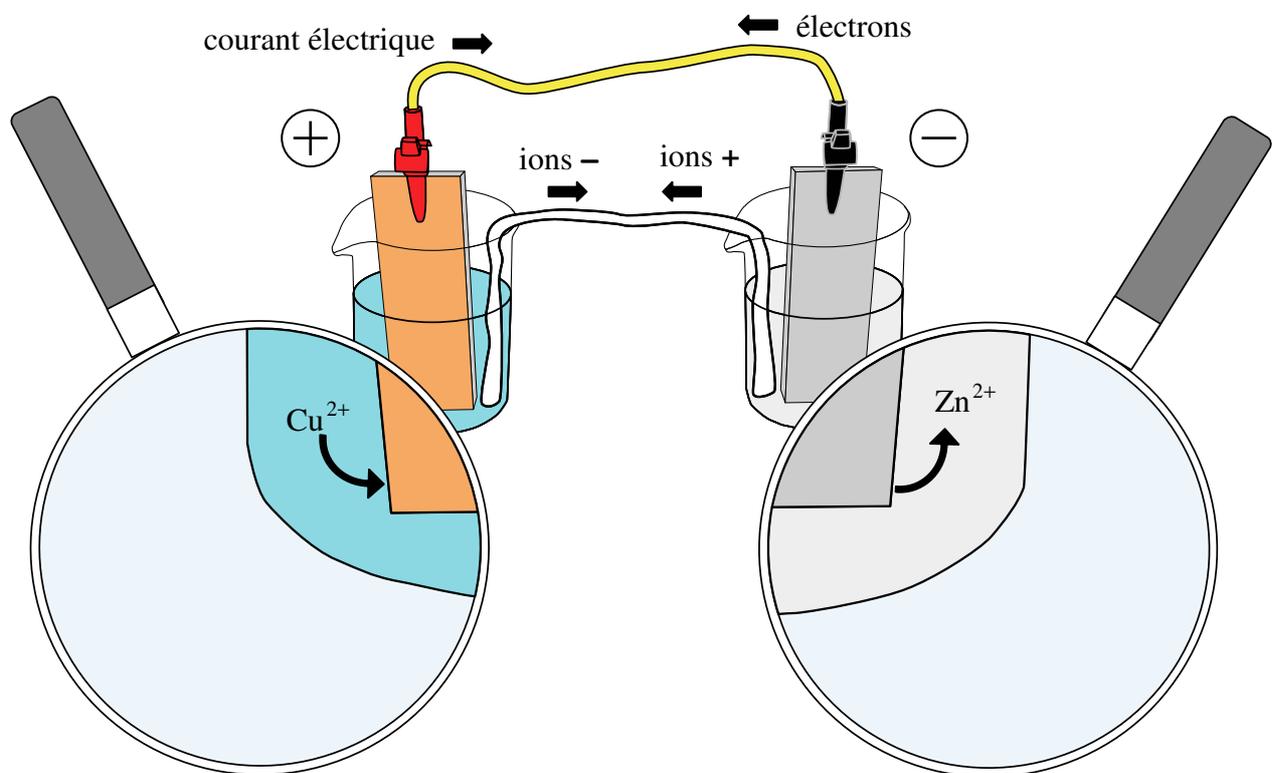
Le pont salin est constitué d'un matériaux poreux qui autorise la circulation des ions. Le pont salin permet de fermer le circuit électrique.

La demi équation électronique : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (oxydation : red = ox + ne⁻)
montre que des électrons sont générés à la surface de l'électrode de zinc (anode = oxydation).

La demi équation électronique : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$ (réduction : ox + ne⁻ = red)
montre que des électrons sont consommés à la surface de l'électrode de cuivre (cathode = réduction).

Les électrons circulent dans un fil conducteur métallique de l'électrode de zinc vers l'électrode de cuivre. Le courant électrique (qui est un déplacement de charges électriques positives) a le sens opposé de celui des électrons.

Le courant électrique circule du pôle + vers le pôle - à l'extérieur du générateur électrique (la pile) : l'électrode de cuivre est le pôle + et l'électrode de zinc est le pôle -.



La pile est un système hors équilibre au cours de son fonctionnement en générateur.

Lors de l'évolution spontanée, la valeur du quotient de réaction tend vers la constante d'équilibre. La pile à l'équilibre est « utilisée ».

Ce dispositif peut produire un courant électrique utilisable. L'énergie chimique libérée lors de la transformation est partiellement convertie en travail électrique ; l'autre partie de l'énergie libérée est cédée au milieu extérieur par transfert thermique.

La quantité d'électricité maximale q_{\max} pouvant être débitée par la pile dépend du réactif limitant :

- le réactif limitant est l'oxydant : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$
 n_i (Cu^{2+}) mol. d'ions consommés
 $2 * n_i$ (Cu^{2+}) mol. d'électrons capturés
 $2 * N * n_i$ (Cu^{2+}) électrons capturés
la pile a débité la quantité d'électricité $q_{\max} = 2 * N * e * n_i$ (Cu^{2+})
- le réactif limitant est le réducteur : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$
la pile a débité la quantité d'électricité $q_{\max} = 2 * N * e * n_i$ (Zn)

q_{\max} : quantité d'électricité maximale pouvant être débitée par la pile ; en Coulomb (C)

N : nombre d'Avogadro ; $N = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

e : charge portée par l'électron ; $e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$

n_i : quantité initiale du réactif ; en mol.

Oxydants et réducteurs usuels

Oxydants usuels : eau de Javel, dioxygène, dichlore

Réducteurs usuels : acide ascorbique (vitamine C), dihydrogène, métaux

Les métaux du « bloc s » occupent la première colonne de la classification périodique (métaux alcalins) et la deuxième colonne de la classification périodique (métaux alcalino-terreux).

L'hélium (gaz noble) et l'hydrogène (non-métal) sont exclus de cette classification.

Exemples

le sodium Na

de structure électronique



le béryllium Be de structure électronique $1s^2 2s^2$

La sous-couche de plus haute énergie de ces métaux est de type s. Ils cherchent à saturer leur couche de valence en perdant les électrons de cette sous-couche de type s pour former des cations.

Exemples

le sodium Na tend à perdre	1 électron pour former le cation	Na^+
le béryllium Be tend à perdre	2 électrons pour former le cation	Be^{2+}

La tendance à perdre des électrons est celle d'un réducteur :
réducteur \rightarrow oxydant conjugué + électrons

les métaux du bloc s sont donc des réducteurs.

1.3.1.2 Comparer la force des acides et des bases

Autoprotolyse de l'eau

Le pH de l'eau pure est de 7,0 à 25 °C. On en déduit que l'eau contient des ions oxonium à la concentration :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ * 10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Au sein des solutions aqueuses, des chocs entre molécules d'eau conduisent à la formation d'ions hydroxyde et oxonium. Les ions libérés peuvent se recombinaison.

L'existence de ces deux réactions conduit à écrire de l'équation de réaction :



Produit ionique de l'eau

L'eau pure est électriquement neutre et contient des concentrations égales d'ions oxonium H_3O^+ et d'ions hydroxyde OH^- :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

K_e , appelé produit ionique de l'eau, est la constante d'équilibre du système associée à l'équation de réaction d'autoprotolyse de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_f * [\text{OH}^-]_f / (c^\circ)^2$$

K_e : produit ionique de l'eau (ne dépend que de la température) ;
 $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25°C

$[\dots]_f$: concentration molaire de l'ion à l'état final ; en mol.L^{-1}

c° : concentration molaire standard ; $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

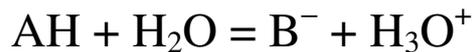
Constante d'acidité K_a

On désigne un acide par « AH » et une base par « B^- ».

Exemples



Equation de réaction d'un acide avec l'eau :



K_a est la constante d'équilibre du système associé à l'équation de réaction d'un acide avec l'eau :

$$K_a = \frac{[\text{B}^-]_f * [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f * c^\circ}$$

Electroneutralité d'une solution acide ou basique

L'eau pure contient des ions hydroxyde et oxonium et la mise en solution d'acide ou de base dans l'eau génère des cations et des anions.

Electroneutralité de la solution résultante :

$$\Sigma n * [\text{X}^{n+}] = \Sigma m * [\text{Y}^{m-}]$$

Exemples

mise en solution du carbonate de sodium Na_2CO_3 dans l'eau (couple acide-base $\text{HCO}_3^{2-} / \text{CO}_3^{2-}$) :

- équation de dissolution du solide ionique dans l'eau : $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) = 2 \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$
- équation de réaction d'une base avec l'eau : $\text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$
- autoprotolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$

$$[\text{Na}^+]_f + [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 2 * [\text{CO}_3^{2-}]_f + [\text{OH}^-]_f + [\text{HCO}_3^-]_f$$

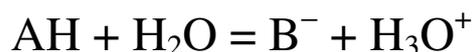
mise en solution du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans l'eau (couple acide-base $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$) :

- équation de dissolution du solide ionique dans l'eau : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (\text{s}) = 2 \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$
- équation de réaction d'un acide avec l'eau : $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
- autoprotolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$

$$[\text{NH}_4^+]_f + [\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{OH}^-]_f + 2 * [\text{SO}_4^{2-}]_f$$

Acides forts et bases fortes dans l'eau

Equation de réaction d'un acide avec l'eau :



Plus l'acide est fort, plus l'équilibre est déplacé vers la droite :

$$[\text{AH}]_f \blacktriangleright \quad [\text{B}^-]_f \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_f \blacktriangleright \quad K_a = \frac{[\text{B}^-]_f * [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f * c^\circ} \blacktriangleright$$

Ainsi, plus l'acide est fort, plus son K_a est grand.

Le caractère fort d'un acide est associé à la transformation quasi-totale de cet acide avec l'eau.

Réciproquement, plus une base est forte, plus son K_a est petit.

Le caractère fort d'une base est associé à la transformation quasi-totale de cette base avec l'eau.

On dit qu'un acide est fort si son $K_a > 1$. On dit qu'une base est forte si son $K_a < 10^{-14}$.

Composition finale d'une solution d'acide fort

équation de réaction :		AH	+	H ₂ O	→	B ⁻	+	H ₃ O ⁺
	avancé	quantités de matière en mol.						
état initial	0	n _i (AH)		excès		0		0
état final	x _{max}	0		excès		x _{max}		x _{max}

si $\text{pH} \leq 6$, on néglige les ions OH⁻ : $n_f(\text{B}^-) = n_f(\text{H}_3\text{O}^+)$

le tableau montre que : $x_{\text{max}} = n_i(\text{AH}) = n_f(\text{B}^-) = n_f(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$[\text{AH}]_i = [\text{B}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

pH d'une solution d'acide fort

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{AH}]_i \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{AH}]_i}{c^\circ}\right)$$

Composition finale d'une solution de base forte

équation de réaction :		B ⁻	+	H ₂ O	→	AH	+	OH ⁻
	avancé	quantités de matière en mol.						
état initial	0	n _i (B ⁻)		excès		0		0
état final	x _{max}	0		excès		x _{max}		x _{max}

si $\text{pH} \geq 8$, on néglige les ions H₃O⁺ : $n_f(\text{AH}) = n_f(\text{OH}^-)$

le tableau montre que : $x_{\max} = n_i (B^-) = n_f (AH) = n_f (OH^-)$

$$[B^-]_i = [AH]_f = [OH^-]_f$$

pH d'une solution de base forte

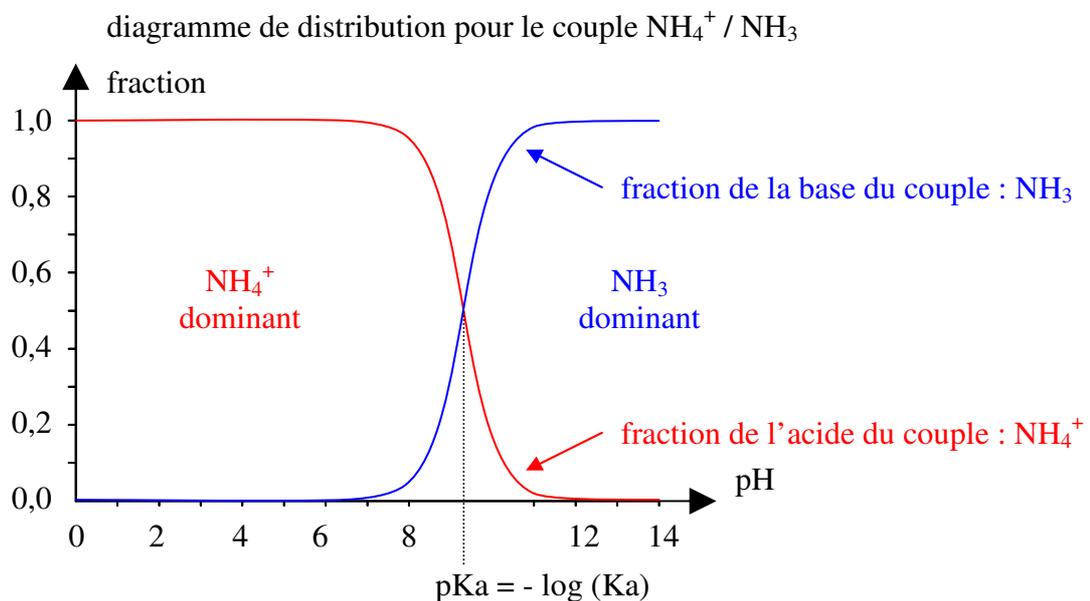
$$[OH^-]_f = [B^-]_i \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = -\log (K_e) + \log \left(\frac{[B^-]_i}{c^o} \right)$$

Acides faibles et bases faibles dans l'eau

Un acide (ou une base) est faible si la réaction de cet acide (ou de cette base) avec l'eau n'est pas totale : l'acide et sa base conjuguée coexistent dans la solution.

Diagramme de distribution d'un couple acide-base faible

Le diagramme de distribution des espèces du couple AH / B^- représente l'évolution des fractions de la forme acide AH et de la forme basique B^- en fonction du pH de la solution.



La fraction « f_{AH} » de la forme acide AH est donnée par :

$$f_{AH} = \frac{[AH]_f}{[AH]_f + [B^-]_f} = \frac{1}{1 + K_a * 10^{\text{pH}}}$$

Remarques

On voit sur le diagramme de distribution que si $\text{pH} < \text{pK}$, c'est la forme acide qui est majoritaire.

De la même manière, si $\text{pH} > \text{pKa}$, c'est la forme basique qui est majoritaire.

Composition finale d'une solution d'acide faible

équation de réaction :		AH	+	H ₂ O	=	B ⁻	+	H ₃ O ⁺
	avanct	quantités de matière en mol.						
état initial	0	n _i (AH)		excès		0		0
état final	x _f	n _i (AH) - x _f		excès		x _f		x _f

pH d'une solution d'acide faible

si $\text{pH} \leq 6$, on néglige les ions OH⁻ : $[\text{B}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_f}{V_{\text{sol}}}$

$$K_a = \frac{[\text{B}^-]_f * [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f * c^\circ} \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f^2}{(c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_f) * c^\circ}$$

Pour déterminer $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ (et en déduire le pH), on doit résoudre l'équation du 2ème degré :

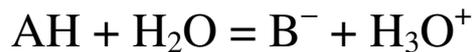
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f^2 + K_a * c^\circ * [\text{H}_3\text{O}^+]_f - K_a * c_0 * c^\circ = 0$$

Solutions courantes d'acides et de bases

nom de solutions aqueuses d'acides et de bases	formules des espèces dissoutes associées
acide chlorhydrique	H ₃ O ⁺ _(aq) et Cl ⁻ _(aq)
acide nitrique	H ₃ O ⁺ _(aq) et NO ₃ ⁻ _(aq)
acide éthanoïque	CH ₃ COOH _(aq)
soude ou hydroxyde de sodium	Na ⁺ _(aq) et HO ⁻ _(aq)
ammoniac	NH ₃ _(aq)

Diagramme de prédominance d'un couple acide-base faible

Equation de réaction d'un acide avec l'eau :



La transformation est non totale :

$$K_a = \frac{[\text{B}^-]_f * [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f * c^\circ} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{B}^-]_f}{[\text{AH}]_f} \right)$$

1^{er} domaine $\text{pH} = \text{pK}_a$

$$\log \left(\frac{[\text{B}^-]_f}{[\text{AH}]_f} \right) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [\text{B}^-]_f = [\text{AH}]_f$$

acide et base conjugués ont même concentration

2^{ème} domaine $\text{pH} < \text{pK}_a$

$$\log \left(\frac{[\text{B}^-]_f}{[\text{AH}]_f} \right) < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{[\text{B}^-]_f}{[\text{AH}]_f} < 10^0$$

$[\text{AH}]_f > [\text{B}^-]_f$: prédominance de la forme acide AH

3^{ème} domaine $\text{pH} > \text{pK}_a$

$$\log \left(\frac{[\text{B}^-]_f}{[\text{AH}]_f} \right) > 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{[\text{B}^-]_f}{[\text{AH}]_f} > 10^0$$

$[\text{AH}]_f < [\text{B}^-]_f$: prédominance de la forme basique B⁻

Diagramme de prédominance



Indicateur coloré acido-basique

Un indicateur coloré acido-basique est constitué par un couple acide base dont les espèces conjuguées ont des couleurs différentes.

La teinte de l'indicateur dépend de l'espèce qui prédomine et donc du pH de la solution :

- $\text{pH} < \text{pKa}$: l'indicateur à sa teinte acide
- $\text{pH} > \text{pKa}$: l'indicateur à sa teinte basique

Exemple

Le bleu de bromothymol (BBT) est jaune pour $\text{pH} \leq 6,0$ et bleu pour $\text{pH} \geq 7,6$.

Si $6,0 < \text{pH} < 7,6$ le BBT présente une couleur verte (mélange des couleurs de l'acide jaune et de sa base conjuguée bleue) qui correspond à la zone de virage.

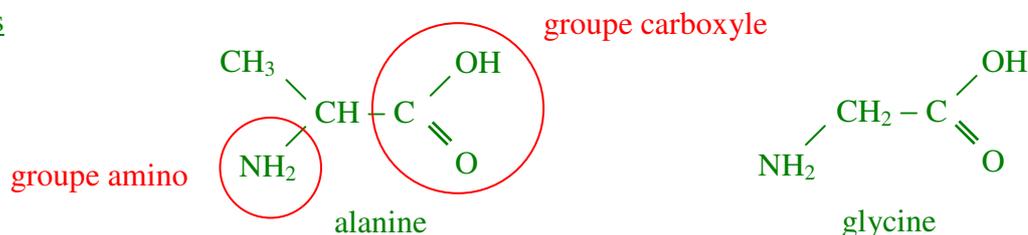
Les acides alpha-aminés

Les acides aminés possèdent deux groupes caractéristiques :

- COOH groupe carboxyle dont les propriétés définissent la famille des acides carboxyliques
- NH_2 groupe amino dont les propriétés définissent la famille des amines

Dans un acide α -aminé les groupes caractéristiques amino et carboxyle sont liés au même atome de carbone (le carbone α).

Exemples



Le groupe caractéristique carboxyle donne à l'acide α -aminé le comportement d'un acide (Ka_1) et le groupe caractéristique amino donne à l'acide α -aminé le comportement d'une base ($\text{Ka}_2 < \text{Ka}_1$).

Un transfert interne d'ion hydrogène est possible entre les deux groupes caractéristiques :

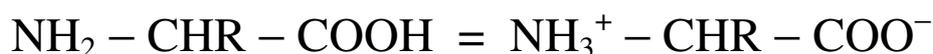
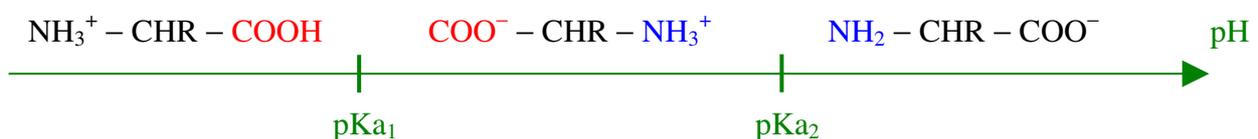


Diagramme de prédominance



Remarques la forme $\text{NH}_2 - \text{CHR} - \text{COOH}$ n'existe pratiquement pas en solution aqueuse si les deux pK_a ont des valeurs suffisamment éloignées (≥ 4), chaque groupe caractéristique se comporte de manière indépendante de l'autre

Solution tampon

Une solution tampon maintient son pH constant malgré l'addition de petites quantités d'acide ou de base, ou malgré une dilution.

Une solution tampon est souvent composée du mélange (assez concentré) d'un acide faible et de sa base conjuguée (ou d'une base faible et de son acide conjugué). Son pouvoir tampon est maximal lorsque $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Exemple le sang humain est une solution tampon qui utilise le couple acide base $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ et qui maintient son pH entre 7,35 et 7,45.

1.3.1.3 Forcer le sens d'évolution d'un système

Exemple de transformation forcée

On étudie, pour exemple, une transformation mettant en jeu les couples redox :



Cu^{2+} : cation cuivre II

Cu : atome de cuivre

Br_2 : molécule de dibrome

Br^- : anion bromure

Sans préjuger du sens dans lequel se déroule la transformation, l'équation de réaction s'écrit :



Constante d'équilibre du système associée à cette transformation :

$$K(T) = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_f * [\text{Br}^-]_f^2}{[\text{Br}_2]_f * (c^\circ)^2} = 10^{25,1}$$

Le système initial contient les ions Cu^{2+} et les ions Br^- à la concentration initiale de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$Q_{r_{\text{init}}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i * [\text{Br}^-]_i^2}{[\text{Br}_2]_i * (c^\circ)^2} = \frac{0,1 * 0,1}{0 * 1^2} = +\infty$$

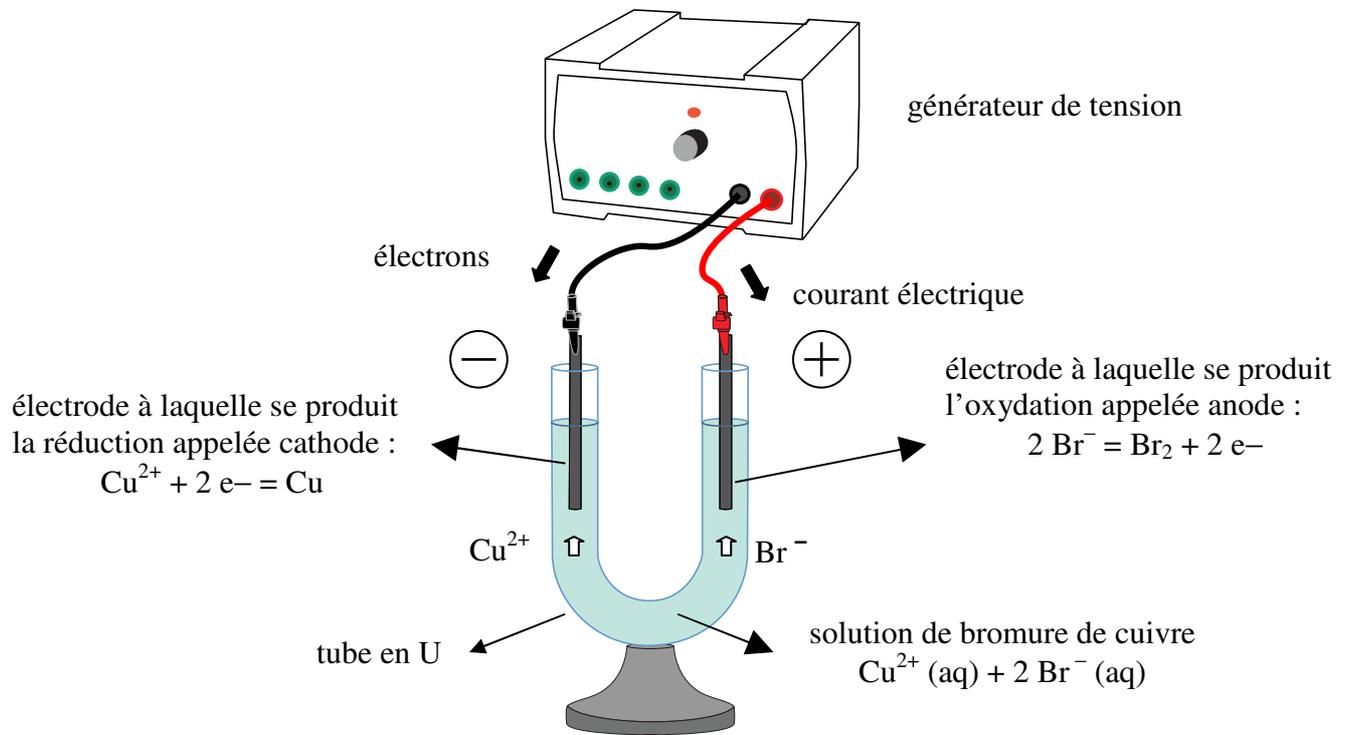
$Q_{r_{\text{init}}} > K(T) \Rightarrow$ le sens spontané de la transformation est le sens inverse.

Remarque

La valeur élevée de la constante d'équilibre suggère qu'il suffit qu'il se forme une quantité infinitésimale de dibrome pour que Q_r devienne égal à $K(T)$. Le système n'évolue quasiment pas.

Pour forcer le sens d'évolution du système, on va lui fournir du travail électrique.

On réalise ceci en imposant, à l'aide d'un générateur, un courant électrique de sens inverse à celui observé lorsque le système évolue spontanément.



équation de réaction :		Cu^{2+}	+	2Br^-	=	Cu	+	Br_2
	avancé	quantités de matière en mol.						
état initial	0	$n_i (\text{Cu}^{2+})$		$n_i (\text{Br}^-)$		0		0
état final	x_f	$n_f (\text{Cu}^{2+})$		$n_f (\text{Br}^-)$		x_f		x_f

La demi équation électronique : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$ montre que :

$$n_f (\text{e}^-) = 2 * x_f \quad (1)$$

Si l'intensité du courant électrique est constante durant toute l'électrolyse, on a :

$$q_f = I * \Delta t \quad (2)$$

q_f : quantité d'électricité qui a circulé dans le circuit durant toute l'électrolyse ; en C

I : intensité constante du courant électrique ; en A

Δt : durée de l'électrolyse ; en s

L'électricité est transportée dans les fils métalliques par des électrons :

$$q_f = n_f(e^-) * e * \mathcal{N} \quad (3)$$

q_f : quantité d'électricité débitée dans l'électrolyseur ; en C

\mathcal{N} : nombre d'Avogadro ; $\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

e : charge portée par l'électron ; $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$n(e^-)$: quantité initiale du réactif ; en mol.

(1), (2) et (3) : $I * \Delta t = 2 * x_f * e * \mathcal{N}$

Stockage et conversion d'énergie chimique

Exemples de dispositifs mettant en jeu des conversions et stockages d'énergie chimique : piles, accumulateurs, organismes chlorophylliens, ...

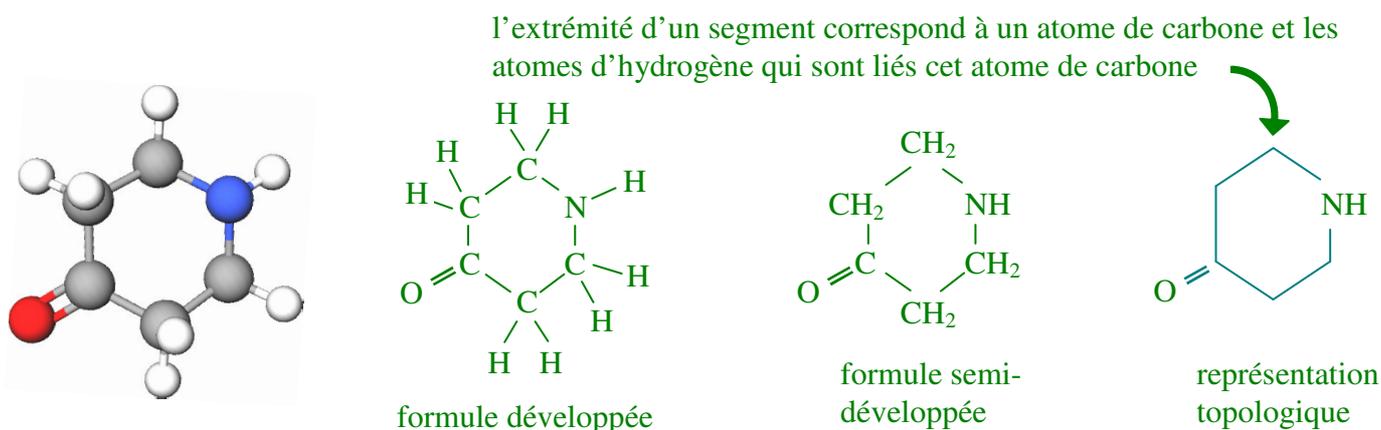
1.4 Stratégies en synthèse organique

1.4.1.1 Structure et propriétés

Formule topologique

La formule topologique est semblable à la formule semi-développée mais les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène liés à ces atomes de carbone ne sont pas représentés.

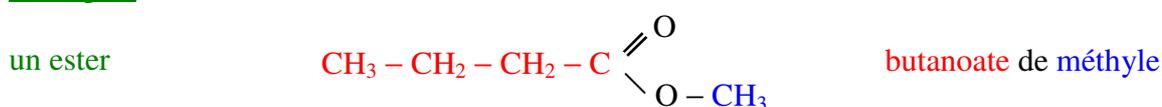
Exemple le 4-piperidinone, de formule brute C_5H_9NO

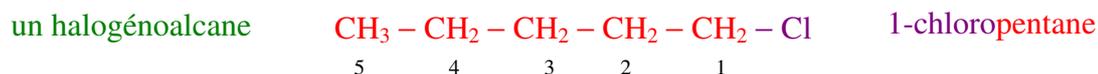
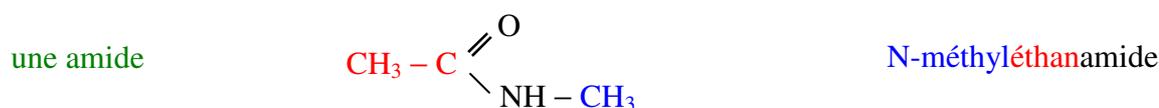
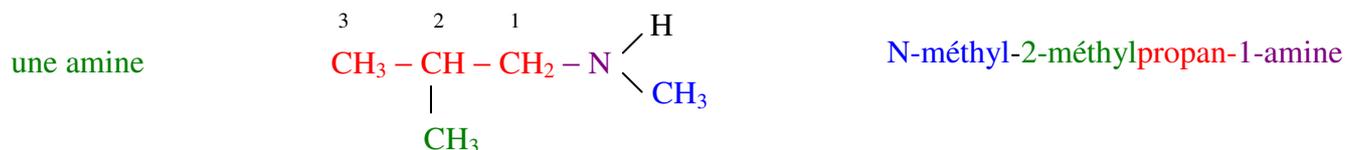


Familles fonctionnelles

famille	ester	amine	amide	halogénoalcane
formule développée du groupe caractéristique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{N} \quad \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C} - \text{X} \\ \end{array}$
nom du groupe caractéristique	ester	amino	amide	halogéno
nom de la molécule	... oate amine	... amide	halogéno ...

Exemples





Squelette carboné insaturé

Un squelette carboné d'une molécule organique est constitué d'atomes de carbone liés entre eux.

Exemple



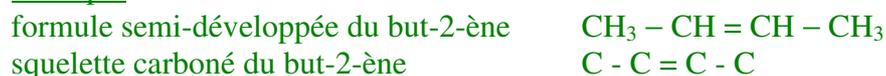
Une molécule organique peut avoir plusieurs squelettes carbonés.

Exemple



Un squelette carboné d'une molécule organique est insaturé s'il possède au moins une liaison double ou une liaison triple entre deux atomes de carbone.

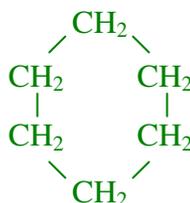
Exemple



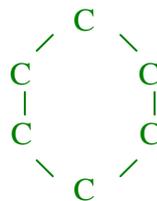
Squelette carboné cyclique

Un squelette carboné d'une molécule organique est cyclique s'il se referme sur lui-même.

Exemple



squelette carboné du cyclohexane



Isomérisie de constitution

Deux isomères sont deux espèces chimiques ayant la même formule brute mais dont les molécules sont différentes. Il n'est pas possible de passer de l'une à l'autre par des rotations autour des liaisons.

Des espèces chimiques peuvent être isomères de constitution : l'enchaînement des atomes est différent entre les deux isomères.

Exemples

alcane de formule brute C_4H_{10} (l'isomérisie implique le squelette carboné)



alcènes de formule brute C_4H_8 (l'isomérisie implique la position d'un groupe caractéristique ou d'une insaturation)



cétone et aldéhyde de formule brute C_3H_6O (l'isomérisie implique la présence de groupes fonctionnels différents)



Polymères

Un polymère est un matériaux contenant de très grandes molécules (des macromolécules). Dans une macromolécule un motif se répète un grand nombre de fois.

Exemples

(n un entier très grand)



polyéthylène

PLA (Poly Lactique Acide)

Parmi les polymères synthétiques les plus connus on trouve le polyéthylène, le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène.

Parmi les polymères naturels les plus connus on trouve la cellulose, la soie, le caoutchouc naturel.

1.4.1.2 Optimisation d'une étape de synthèse

Optimisation de la vitesse de formation d'un produit

On ajoute un catalyseur dans le système pour augmenter la vitesse d'apparition d'un produit sans modifier l'état d'équilibre du système.

On augmente la température du système pour, en général, augmenter la vitesse d'apparition d'un produit sans modifier l'état d'équilibre du système.

Optimisation du rendement d'une synthèse

De nombreuses transformations sont équilibrées. Pour augmenter leur rendement, on peut déplacer l'équilibre.

Déplacer l'équilibre c'est faire évoluer le mélange vers un nouvel état d'équilibre où les proportions des constituants sont différentes.

Exemple un des réactifs est bon marché



Exemple un des produits est volatil



1.4.1.3 Stratégie de synthèse multi-étapes

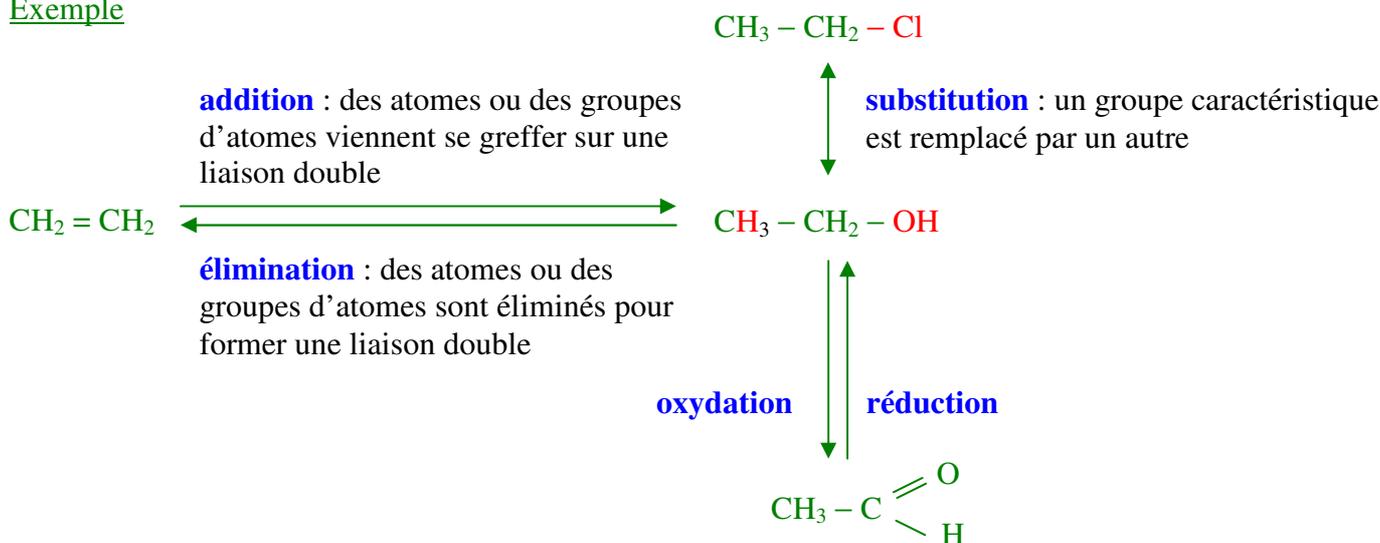
Modification de groupe caractéristique

Les transformations d'oxydoréduction, de substitution, d'addition et d'élimination permettent de modifier un groupe caractéristique.

Ces transformations sont réversibles.

Ainsi, le chimiste peut, par un choix judicieux des réactifs et des conditions expérimentales, synthétiser la molécule de son choix.

Exemple



Modification de chaîne carbonée

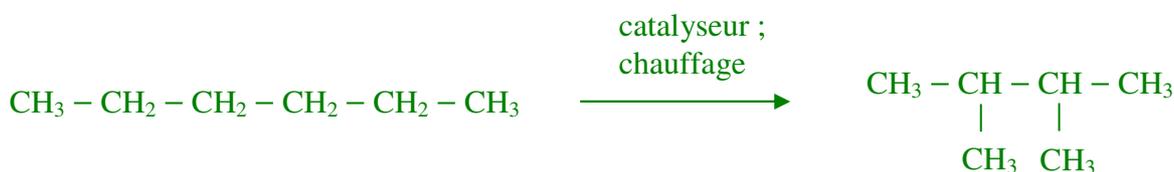
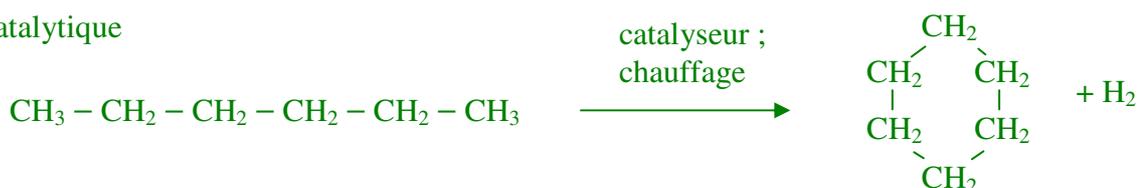
Trois procédés industriels permettent de modifier le squelette carboné d'une espèce chimique :

- le reformage catalytique (ramifier, cycliser ou déshydrogéner des hydrocarbures de cinq à neuf atomes de carbone)
- le craquage catalytique (raccourcir de longues molécules)
- le vapocraquage (obtenir des alcènes de faibles masses moléculaires et de l'hydrogène)

Exemples



reformage catalytique



Polymérisation

C'est la transformation chimique d'un monomère, ou d'un mélange de monomères, en polymère.

Un monomère est une molécule qui contient, au moins, un site réactif capable de former une liaison chimique avec un autre monomère.

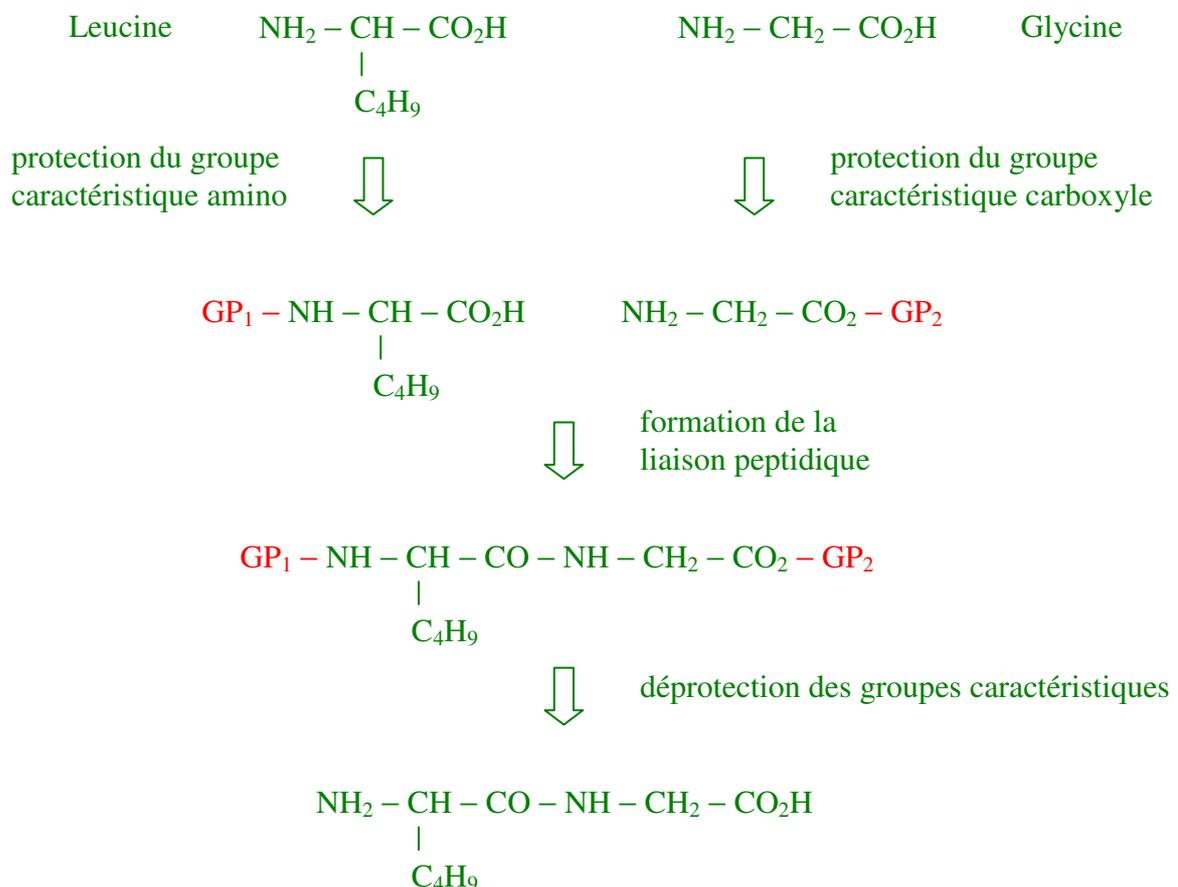
Protection / déprotection

La protection de fonction a pour but de préserver un groupe caractéristique dans un espèce chimique polyfonctionnelle.

On préserve un groupe caractéristique d'une molécule en le transformant temporairement en un autre groupe caractéristique.

Le groupe protecteur résiste aux réactions chimiques ultérieures que subit la molécule. Il est ensuite enlevé pour retrouver le groupe caractéristique initial.

Exemple synthèse du dipeptide Leucine-Glycine



Si aucune précaution n'est prise, on obtient plusieurs dipeptides : Leucine- Leucine, Glycine-Glycine, ...

Synthèses écoresponsables

Pour diminuer l'impact environnemental d'une synthèse, on peut :

- concevoir des processus chimiques qui consomment peu d'énergie
- concevoir des processus chimiques qui réduisent ou valorisent les sous-produits (souvent qualifiés de « déchets »)
- trouver des substituts aux réactifs dangereux ou non renouvelables

Exemple l'économie d'atomes

On classe les atomes des réactifs en deux catégories : ceux qui sont incorporés dans le produit recherché et ceux qui se retrouvent dans des sous-produits indésirables.

Les atomes des sous-produits indésirables constituent des « déchets » qu'il est écologiquement souhaitable de minimiser.

L'utilisation d'un catalyseur permet, le plus souvent, d'optimiser l'efficacité du procédé.