

CLAIR!

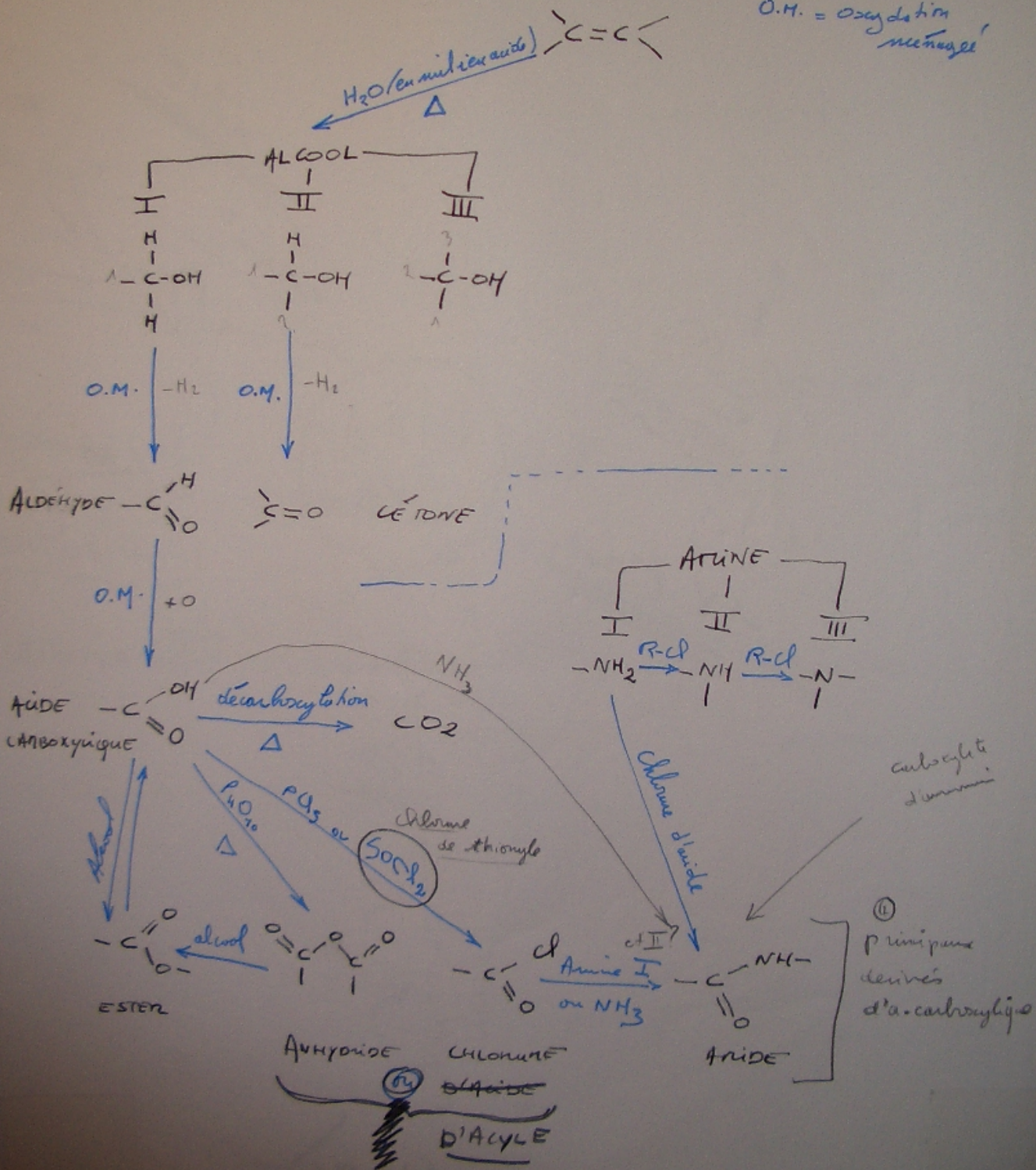
groupements fonctionnels en chimie organique

→ : passage entre 2 fonc°

⊙ reactifs

Δ = chauffage

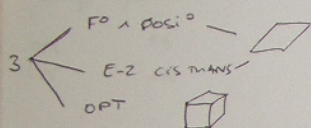
O.M. = oxydation ménagée



ISOM

INT

= FOK BAUTE *



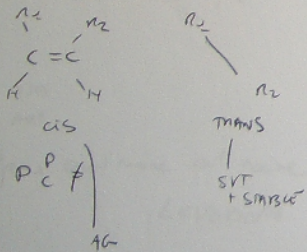
• FO = CONSTITU° 1 POSITION

\rightarrow C₄H₁₀O EXO NOM

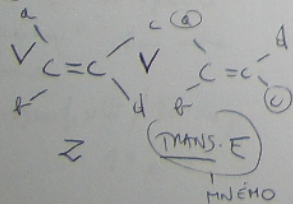
\rightarrow PENTANONE - 2

- 3 etc...

• CIS TRANS



• EZ

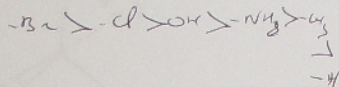


IMP GROUPEMENT

3 RÈGLES

CAHN-INGOLD-PRELOG

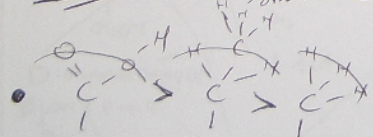
① Z + GD



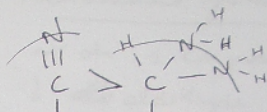
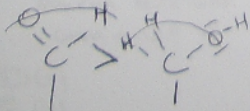
② NO À VOISINS

$-COOH \rightarrow -CH_2-CH_3 \rightarrow -CH_3$
 Lorsque 2 liés mt le m
 Z1 \neq pas leur sub
 on compte sub d'o se
 2 le + elevé

~~EZ~~ * jamais pour même Z



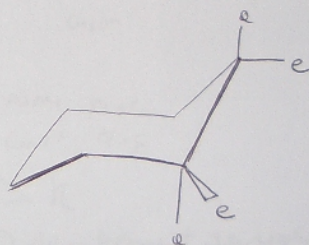
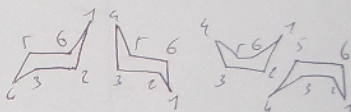
③ = 2A°
 = 3A°



CYCLANES

MÉRIDIE CYCLE

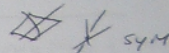
PARA AXIAL
 VERT ÉQUÉ



• cis = (e,e) \leftrightarrow (e,e)

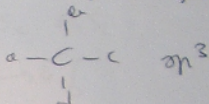
• trans = (e,e) \leftrightarrow (e,e)

- OPT C CHIRAL



SUPERPOSABLE d son
 IMAGE est un miroir

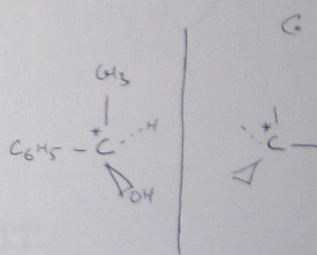
• C ASYMETRIQUE



3 2 CONF° et 2 sub

IMAGES

SUPERPOSABLE



FAUT compter 2 LC

Fontes d \rightarrow Fontes z

ISOM OPT

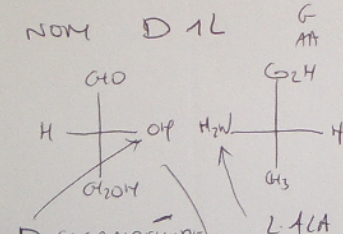
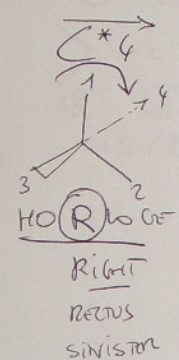
= ENANTIOMÈRES

= DIASTÈRES OPT

= ANTIPODES OPT

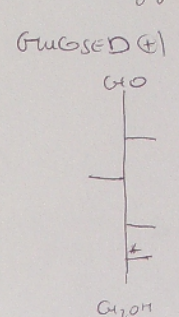
un pol
 deux dissymétries
 échips opt⁺
 opt +α
 lev -α

~~CNF~~ CNF CNF
 résoudre RVS



D-Glyceraldehyde
 (+)
 D-menthylamine
 ou via rotation 1
 CNF CNF
 D(+)
 M(-)

restatement formel
 nr str 1 composé
 à aldohyde
 glycosique

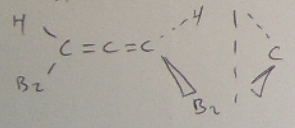


NOM D L
 CNF CNF

D doublement as régulières
 Diastères binaires
 $\begin{cases} M(R) \\ M(S) \end{cases} + A(R) \rightarrow \begin{cases} MA(RR) \\ MA(SR) \end{cases}$
 2 mix séparés

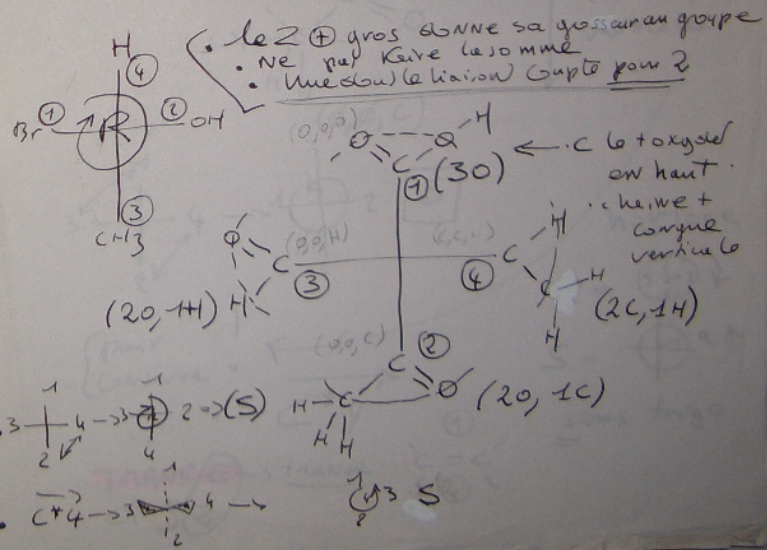
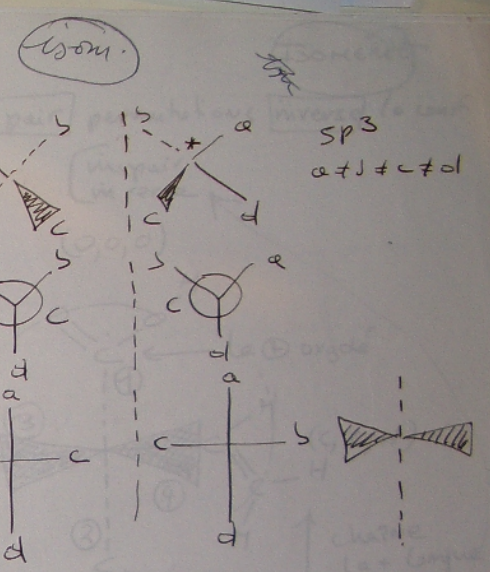
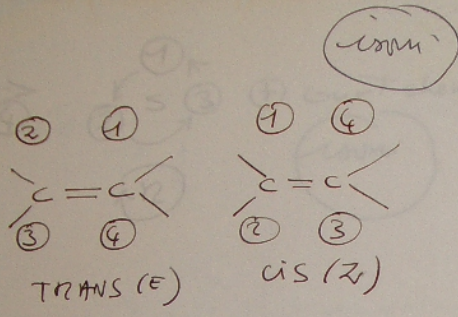
2 C di rous
 eny rno 1 rno
 2ⁿ
 C₂C₂
 R₂S₂ R₂S₂
 → 6
 CAS 4 cas

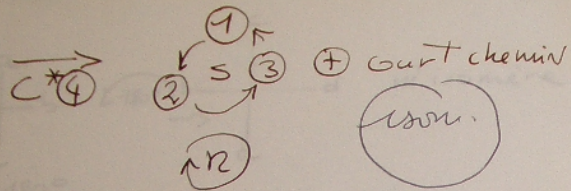
RELIE MACROGUE MACRO
 par compo
 - est syst aut rous
 in plan con opt
 AUCUN



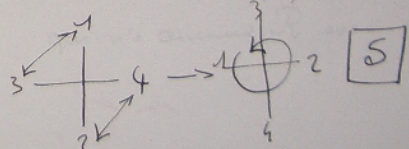
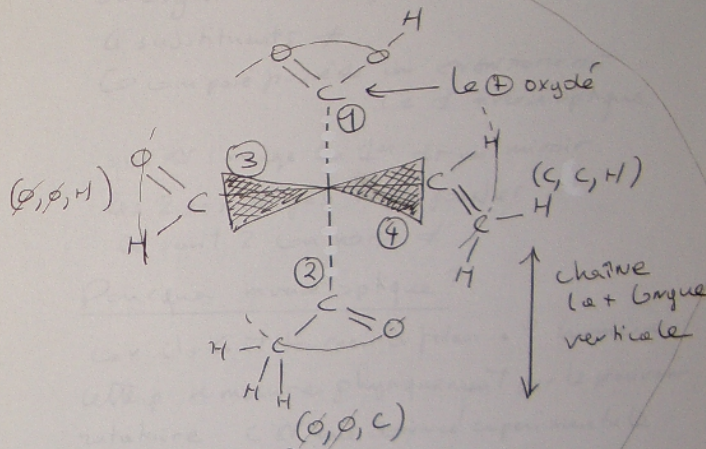
OJES
 AAT
 une entiere est rous
 LEVODOPH

R syst inopable
 estuc^o Lon uha
 une
 P spécifique / R simple
 1° ou 2



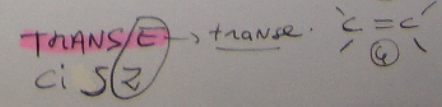


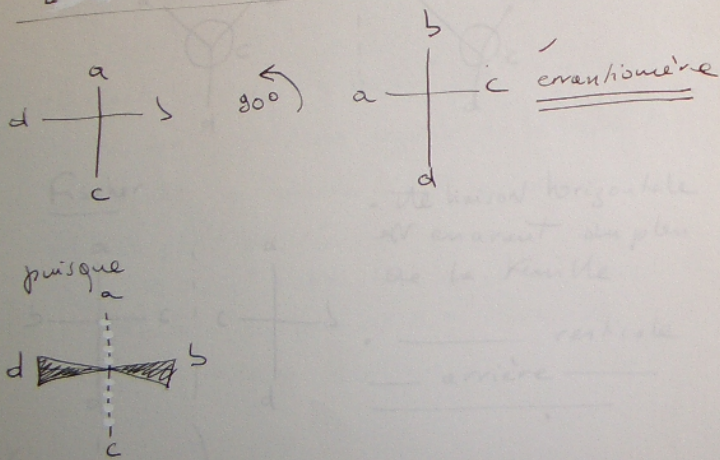
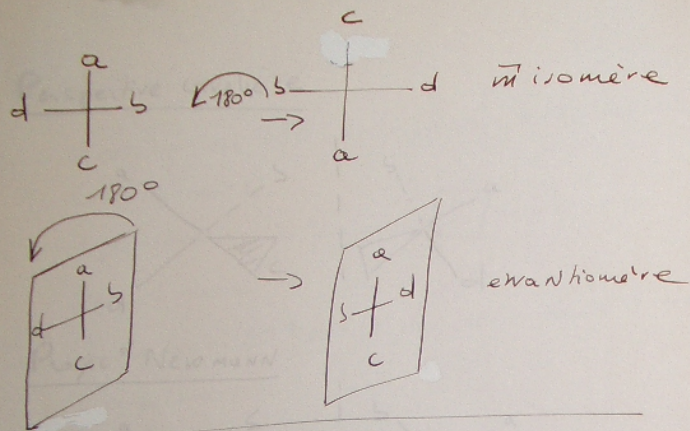
ISOMERIE
 $\frac{N_D}{2} = \left[\text{nb } \boxed{\text{impair}} \text{ permutations } \boxed{\text{inverse}} \text{ la conf} \right]$
 (impair inverse)
 (0,0,0)



pair conserve
 $C^* \textcircled{4}$

horloge
 $R = \textcircled{S} \downarrow$
 $S = \textcircled{R} \uparrow$
 sens trigo





ISOMÉRIE OPTIQUE

D. 1 C chiral

ou usq en 1 C hybridé sp^3 qui possède 4 substituants \neq .

Ce C ou poé possède un énantiomère
ie 1 image optique

qui est l'image du 1^{er} dr un miroir.

les 2 ne sont pas superposables

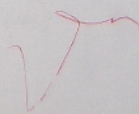
Ce sont 2 C ou poés \neq

Pourquoi image optique?

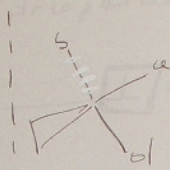
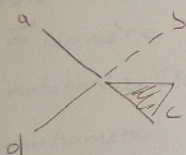
Car ils font tourner la polarisation lumineuse.

Cette p. se mesure physiquement par le pouvoir rotatoire. C'est une donnée expérimentale.

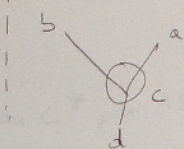
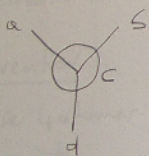
qui n'a aucune R avec GNF Rou S.



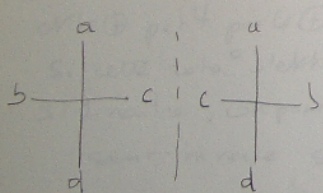
Perspective cavalière



Proje° Newmann

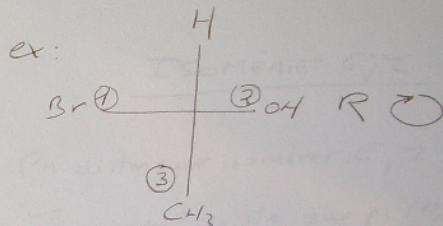
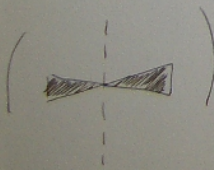


Fischer



• la liaison horizontale est en avant du plan de la feuille

• ——— verticale ———
arrière

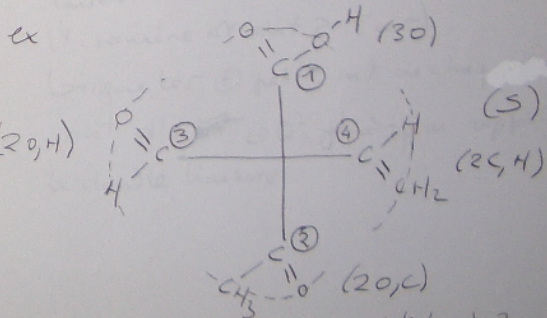


Ds car on a 2^{ème} rang ne suffit pas à la détermination de R ou S, il faut tenir compte des 2^{ème} rang.

2^{ème} rang = signifie rang des atomes liés aux atomes du 1^{er} rang.


Le Z le ⊕ qui observe sa grosseur au groupe (Ne pas faire la somme)

Une double liaison compte pour 2



Pour un cen° Fischer: on écrit la chaîne le ⊕ (ou le ⊖) à la verticale, et le Cen. le ⊕ oxygène au sommet (ie le DO = le ⊕ élevé)

Propriété en Fischer

- △. 1 rotation de 180° de la plan de la feuille donne le m isomère
- △. 1 rotation de 180°  un plus l'enantiomère
- △. 90° de la plan de la feuille donne l'enantiomère

Convention:

on classe 4 atomes liés au C^* par n° atomique Z décroissant; puis on regarde de la direc^o au + petit, on amène le \oplus gros, sur le moyen, et le \oplus petit par le \oplus tout chemin.
Si cette rotat^o se fait de la sens aiguille d'horloge, on pose et dit Rectur R
sens inverse sinistrer S

ISOMÉRIE E, Z

Pour distinguer isomères E, Z, on adopte

\vec{m} conven^o de str que par (N, S)

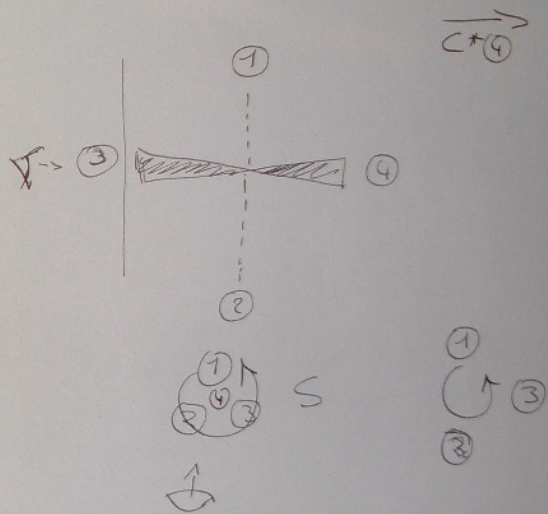
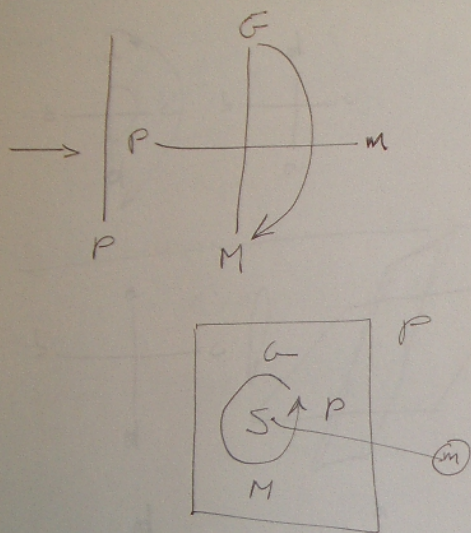
Sur un éthylénique, on appelle Couple de substituents les 2 sub. d'1 \vec{m} carbone de la double liaison.

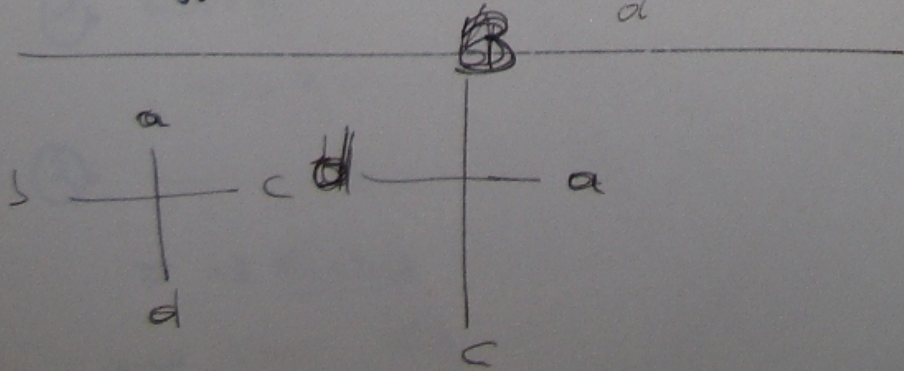
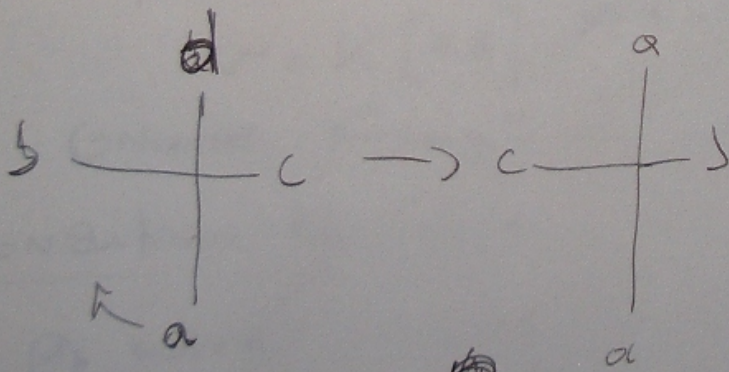
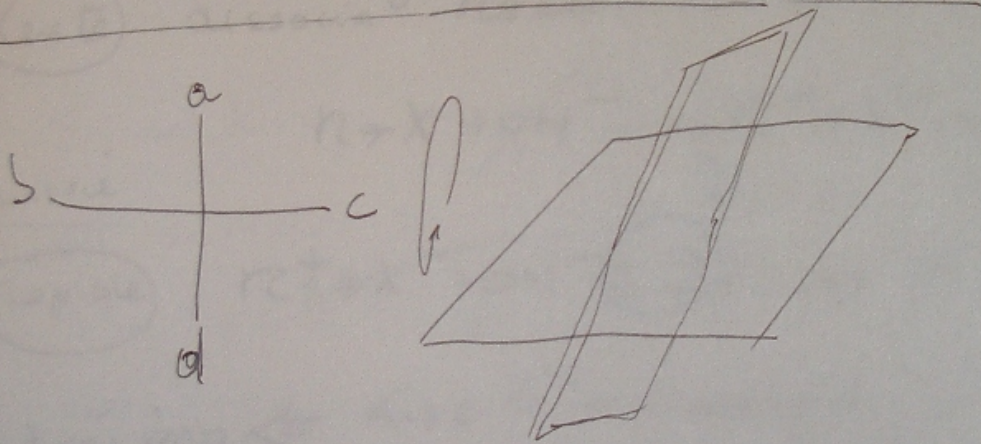
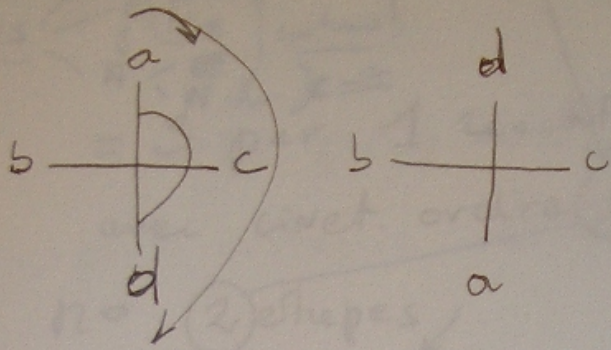
Par définition, l'isomère \oplus dit E (trans)

lorsque les \oplus gros substituents de chaque couple sont de part et d'autre de la double liaison.

l'isomère \ominus dit Z (cis)

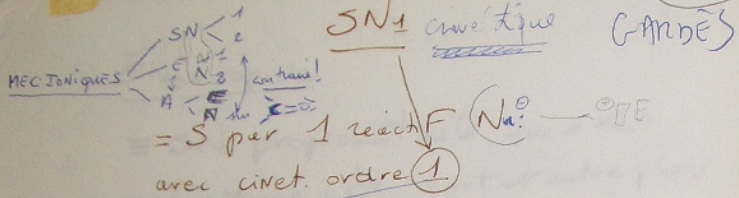
lorsque les \ominus petits sub de chaque couple sont d'1 \vec{m} côté par rapport à la double liaison.





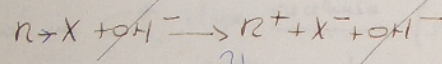
ceci est très important !

MÉCANISME



no (2) étapes

1 lente dissociation réactif R-X et forme d'un C^+



suivie

2 rapide $R^+ + X^- + OH^- \rightleftharpoons R-OH + X^-$

très imp \leftarrow fixe le mécanisme

$$v = k[RX] \text{ no 1er ordre / } R-X$$

ONUENE forme d'un C^+

ONditions Karonde,

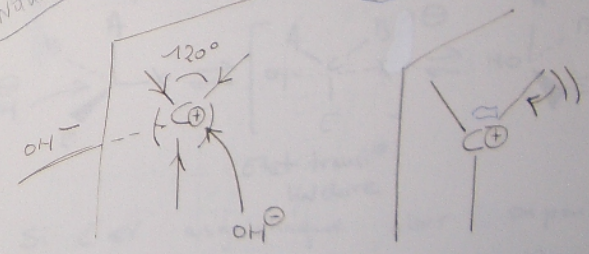
1. solvant dit polaire \Rightarrow $\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{X}$
 \Rightarrow facilité rupture
2. \rightarrow jete de diélectrique
 $=$ 1 faible ϵ au solvant au Karond
 que l'on forme, restent éloigné, soit
 de, autres

3. Peut que C^+ forme soit stable
 = peu réactif

un C^+ stable :

- Soit sa charge \oplus partiellement neutralisée par groupe inductif donneur d' e^-
- \rightarrow nkr plus localisé en raison méronerie

Fondamental \rightarrow en raison d'un conjugaison de la liaison \oplus avec e^- it



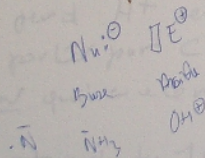
Étape rapide

≡ SN proprement dite qui se fait par attaque C^+ part et autre plan

⇒ au plan STÉRÉOCHIMIE

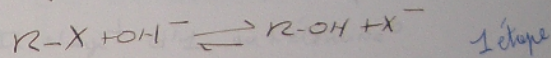
Si on trouve un C^+ il y a recul $\left\{ \begin{array}{l} \text{50\%K} \\ \text{50\%S} \end{array} \right.$
 et si molécule comportait en outre d'autres C^+ et/ou groupes 2 diastéromères

Pour vous les sites = Nucléophilite



SN2:

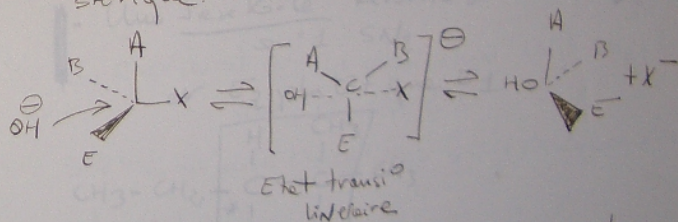
S par 1 réaction avec 1 cinet. 2nd ordre



$$v = k [\text{RX}] [\text{OH}^-]$$

merc. cor. par un état de transition linéaire correspondent à la forme \ominus E activé

U A attaque substituant Nuc. se fait tjs ds la direc^o opposé au groupe partant. Cette attaque se donne selon à l'encombrement stérique.



Si C^+ asymétrique, alors on partou NON faire une inversion de configuration.

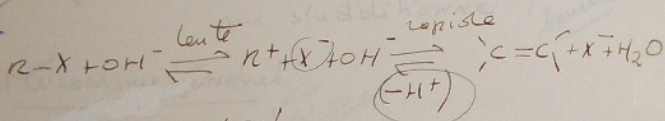
On ne fait l'inverse optique que si le substituant occupe le m^e rang que le substitué en convention R, S à son BAVAVE

*

EN?

E1: par un réactif K_{ac} avec 1^{er} et 2nd ordre

$R-X$ en 2 étapes



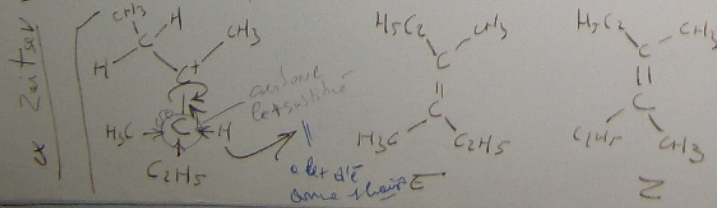
lente \equiv à celle 1^{er} SN1

- $v \propto k[R-X]$
- solvant polaire favorisant R^+ - rupture $-C^+X^-$
- K_{ac} et acide i.e. faible E^- \Rightarrow ions éloignés
- Groupes inductifs, donneurs d' e^-
- Conjugaison favorise d' e^- avec e^-

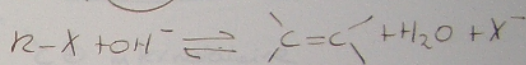
regiole: carbocation perd H^+ selon Zaitsev
 H^+ éliminé est celui porté par C placé en α au carbocation qui a le moins de $(+) substitués$.

\Rightarrow Éthylénique Kramel peut présenter 1 isomère Z-E en raison libre rot. chaque liaison carbocation.

\Rightarrow 1 E1 est en compétition en compétition avec 1 SN1

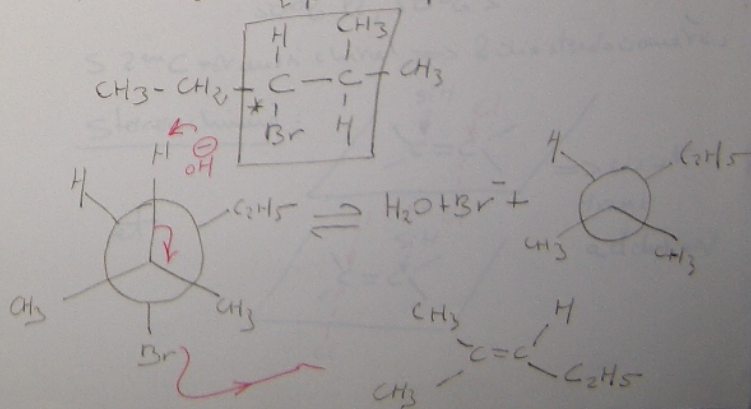


E2: E par 1^{er} réactif Nuc avec une cinét. 2nd ordre



• Il s'agit d'1 anti élimine^o i.e. il y a E^- et H^+ situés à opposés groupes partant. \Rightarrow E2 en Newman

- Zaitsev stœchiométrique
- E éthylénique Kramel est unique
- E2 est en compétition avec SN_2
- E2 est sensible à encombrement stérique \rightarrow E2 remplacé par E1
- Une forte K_{ac} favorise plutôt E2 qu'1 SN_2 et E2 plutôt que E1



ADDITIONS ELECTROPHILES (AE)

Tjs réactif qui est électrophile / ou bromure qui se additionne

Mécanisme général

Il y a attaque e⁻ π de la double liaison sur partie ⊕ du réactif

puis addition de la — ⊖ —

(A) ADD. sur 1 éthylène symétrique

(B) ————— synsymétrique

(A) → 3 mécanismes

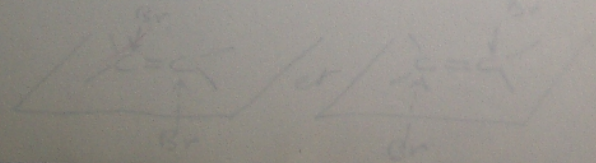
Si 2 C sont chiraux

→ on obtient les 2 énantiomères

→ mélange racémique

par compensation

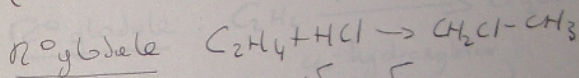
Stereochimie



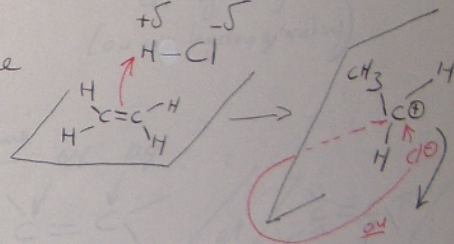
(A) 1er mécanisme

• C[⊕] intermédiaire

• stéréochimie : cis et trans addition



Mécanisme

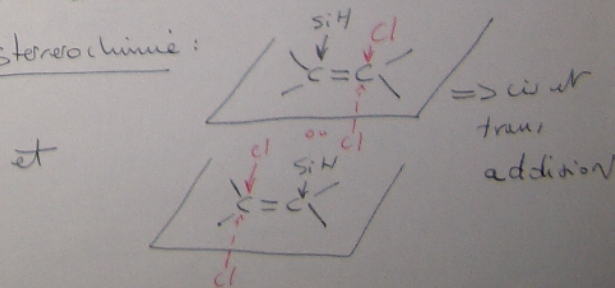


Si C est chiral ⇒ Racémisation CH_3-CH_2Cl

50% R, 50% S

Si 2 en C sont aussi chiral ⇒ 2 dia stéréoisomères

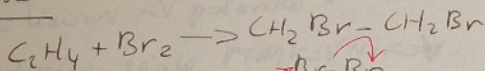
Stereochimie :



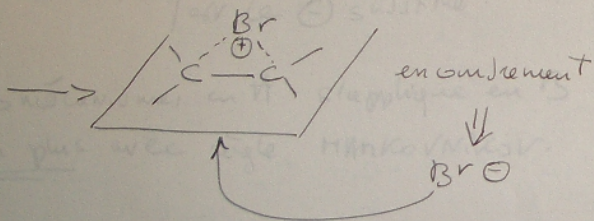
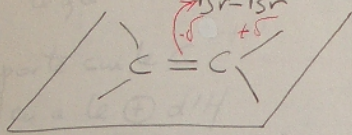
④ 2ème mécanisme

- Pont intermédiaire
- Stéréochimie : trans addition

Réaction globale

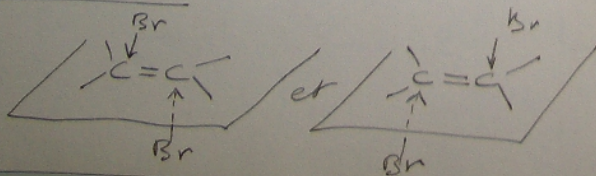


Mécanisme



- Si 2 C sont chiraux
→ on obtient les 2 énantiomères
→ mélange racémique inactif
par compensation

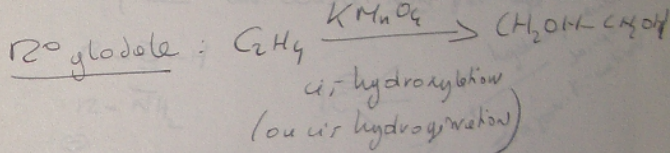
Stéréochimie



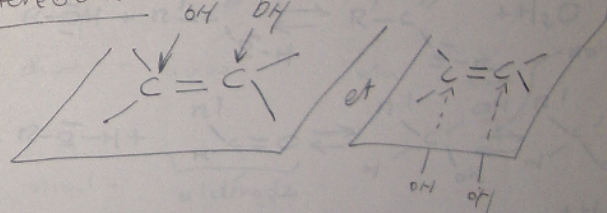
④ 3ème mécanisme / Addition catalysée

Stéréochimie : cis addition

(Pas de méca. à la voir) dilués



Stéréochimie



Ⓑ

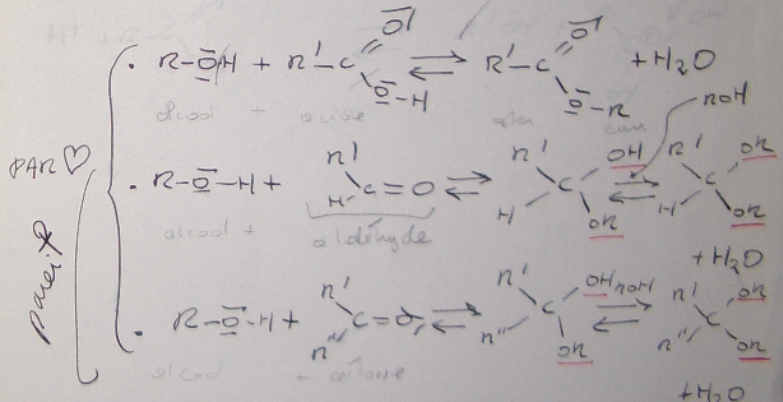
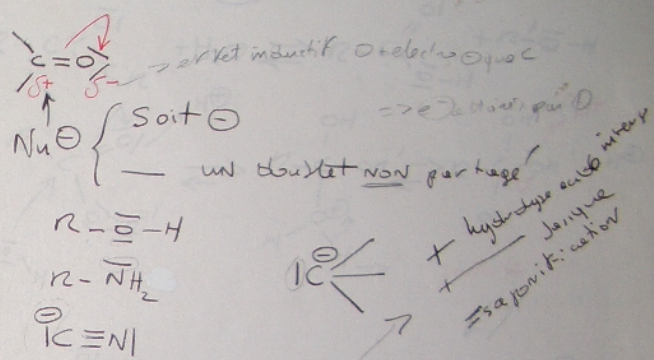
Dans cas 2C doublement liés ne sont pas équivalents.

Double liaison est polarisée et addition se fait selon règle MARKOVNIKOV.

→ le H se porte sur le C qui a le \oplus d'H
sur le \ominus substitué.

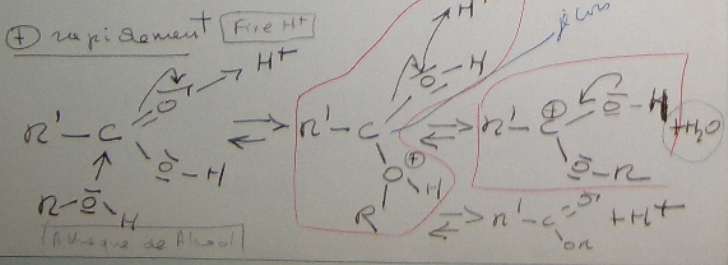
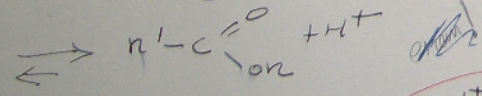
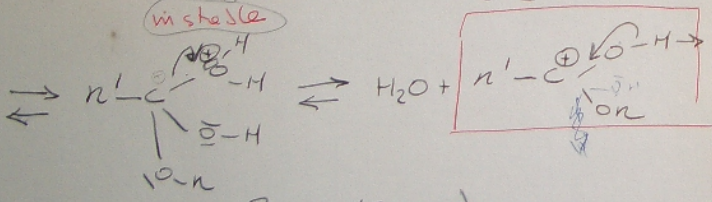
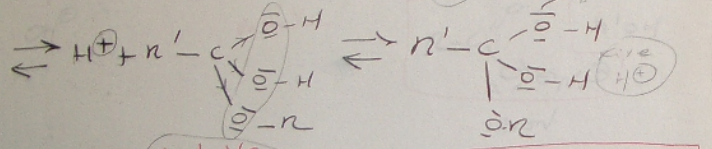
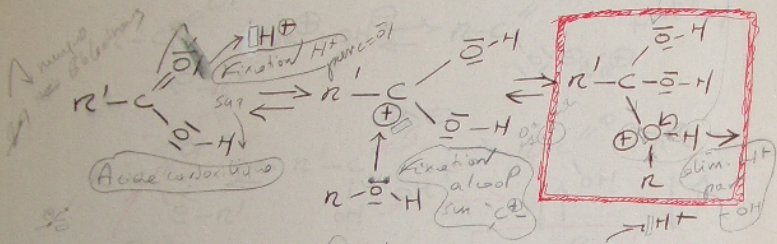
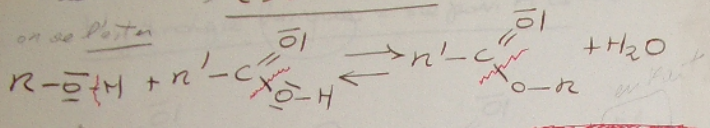
3 mécanismes en A stepplage en B en plus. avec règle MARKOVNIKOV.

Hydrolyse AN sur KVC. carbonyles

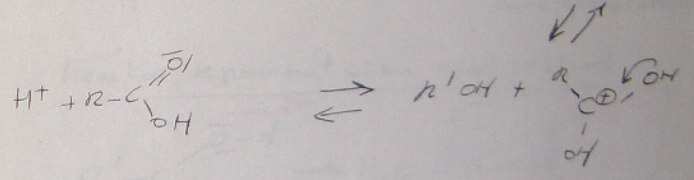
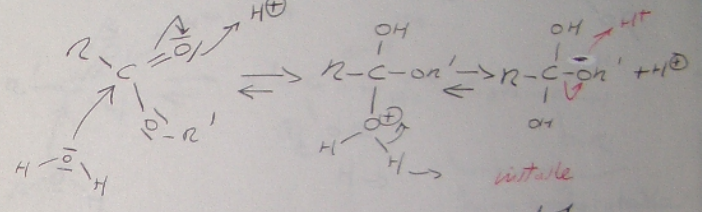
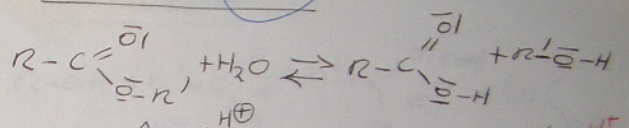


- le. Sur son page 66/67
- esterification: Alcool + Acide \rightleftharpoons Ester + eau
 - hydrolyse acide: Ester + eau \rightleftharpoons Acide + alcool
 - basique: Ester + Base \rightleftharpoons acide + alcool
 - Acétalisation: Alcool + Aldéhyde \rightleftharpoons hémiacétal \rightleftharpoons acétal

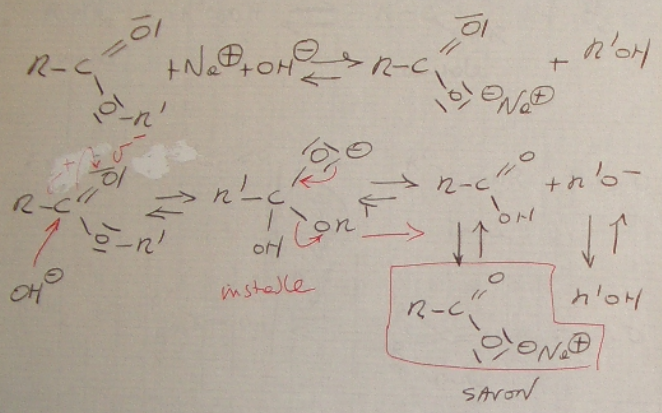
OH de l'acide + de l'alcool \rightarrow inverse de l'induction Acide \rightarrow Esterification



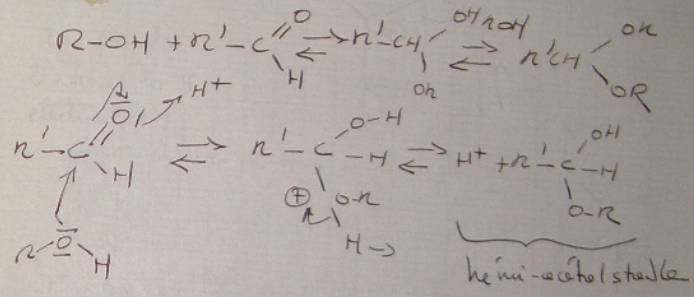
Hydrolyse Acide



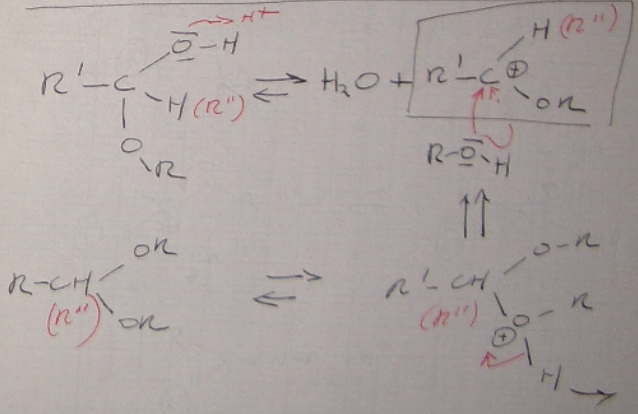
Hydrolyse (anionique = separe ki caton)



Acetalisation



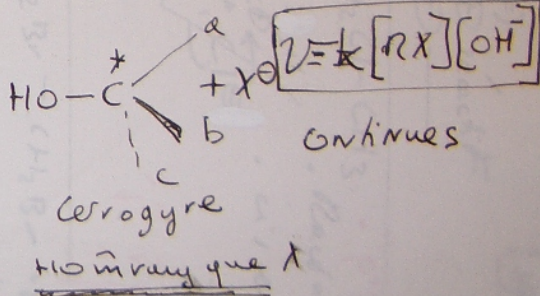
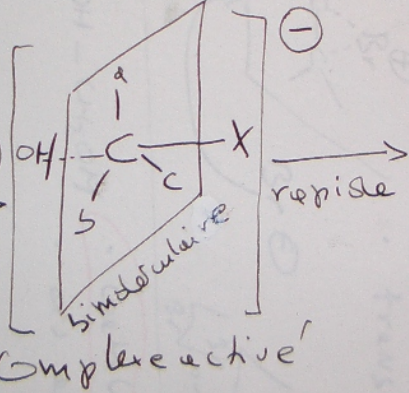
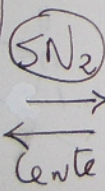
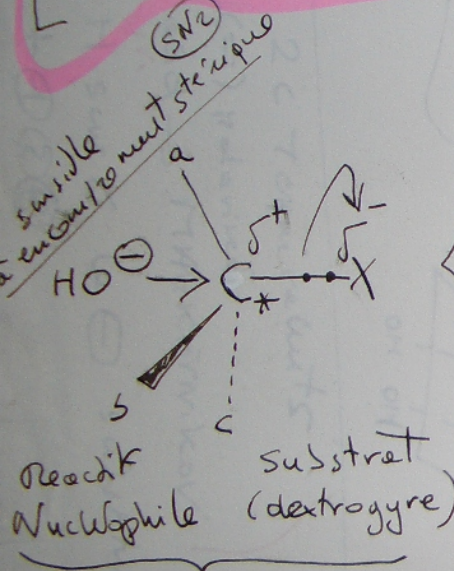
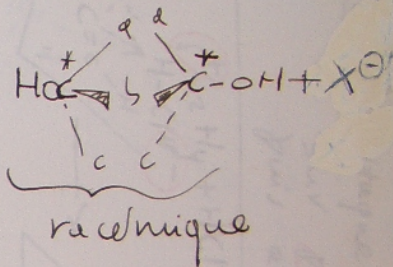
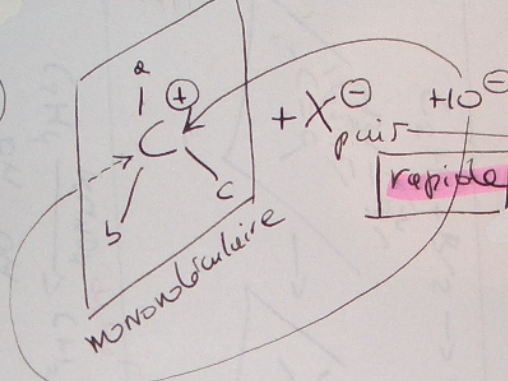
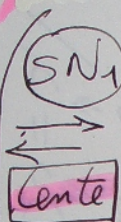
Reaction se poursuit si en excès d'alcool



SN1. solvant polaire \rightarrow milieu acide
 • ϵ_r cte diélectrique
 • mauvais Nu $^-$
 intermédiaire réactionnel

$$v = k[RX]$$

NON continue



Etat initial

Etat de transition

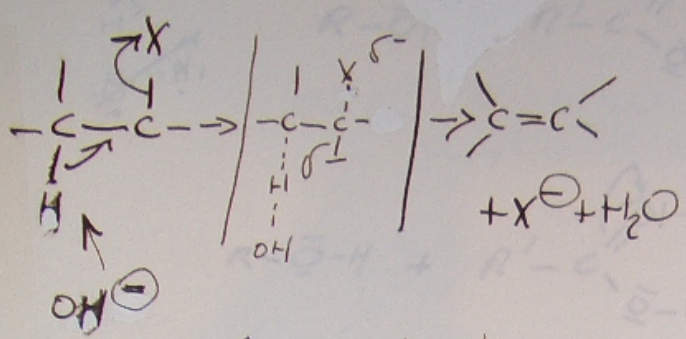
Etat final

Mécanismes

SN1/2

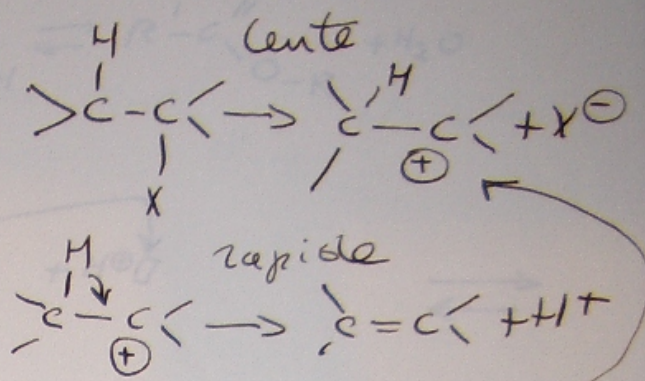
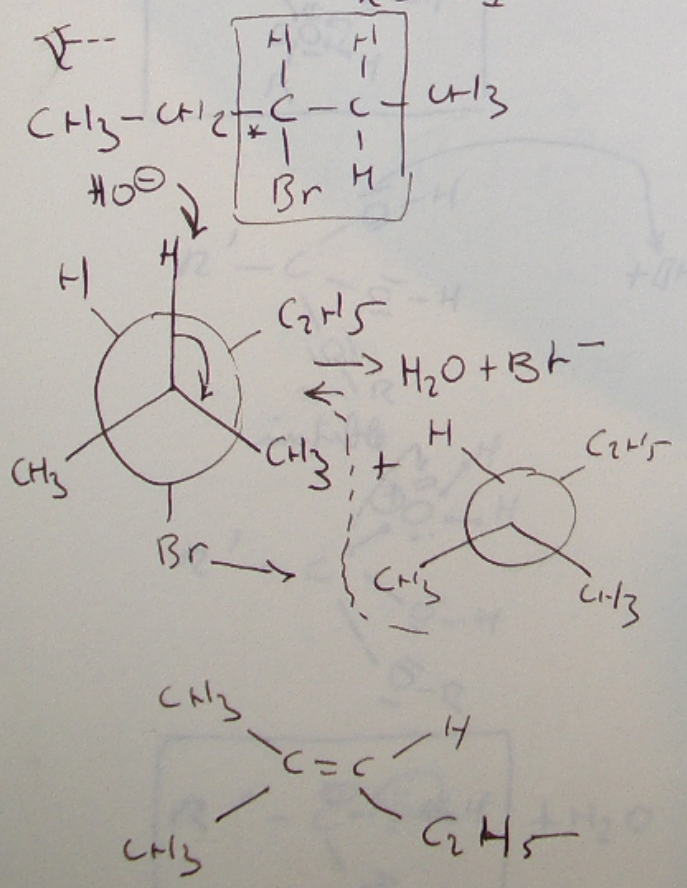
E2
Comp SN2

E1
Comp SN1



- anti élimination
- Zaitsev • ethyl. unique
- sensible à environnement (-> E1)

• Base forte -> E2
~~X~~ -> SN2
~~X~~ -> E1

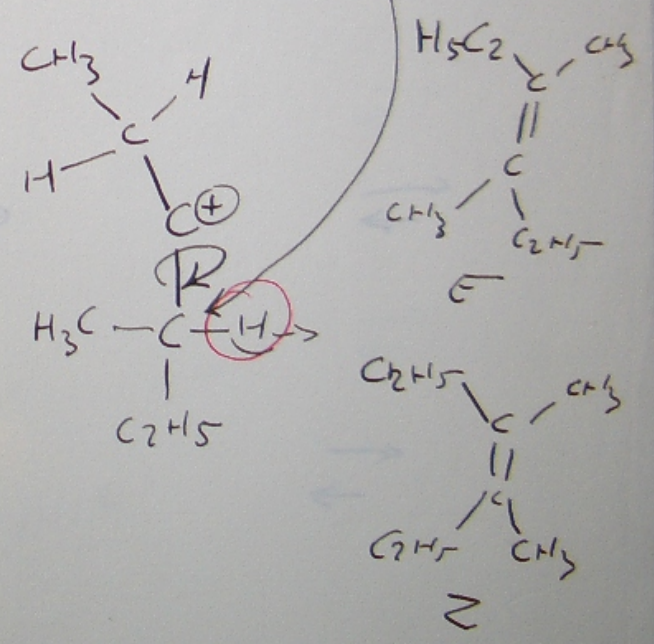


m Comp. que SN1

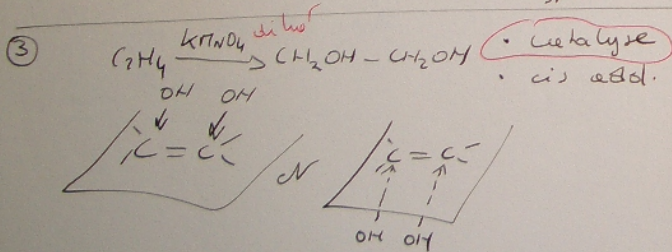
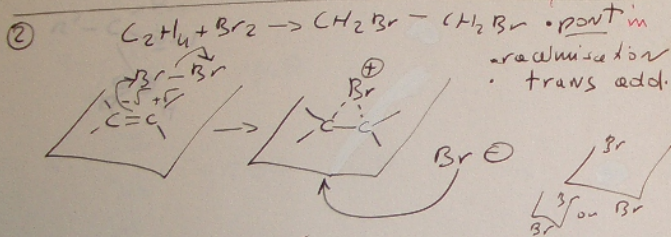
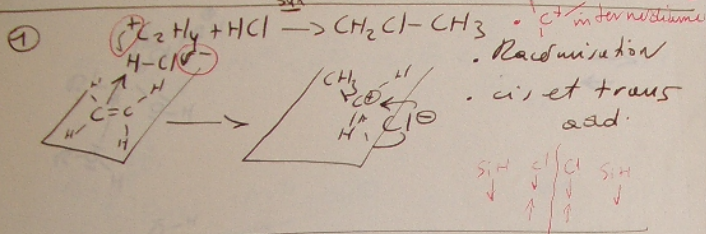
rapide Zaitsev

H éliminé en α du C⁺ qui
 est le C⁺ substitué (qui le ⊖ de H)

-> Z.E



Mec attaque $e^{-}\pi(=)$ / $14E$
 sur partie \oplus réactif
 puis add \ominus



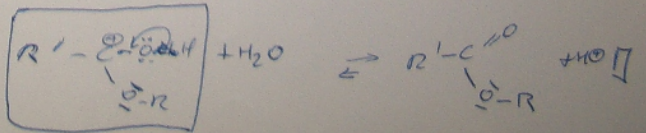
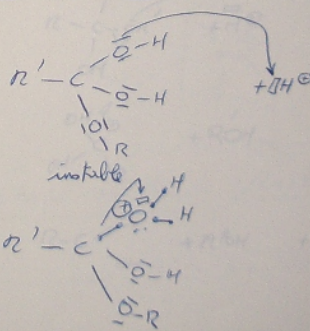
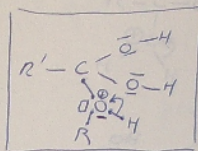
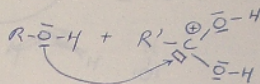
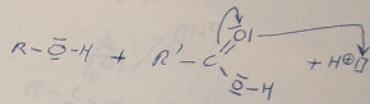
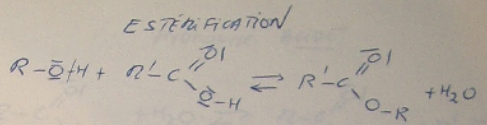
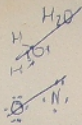
synmérique

anti

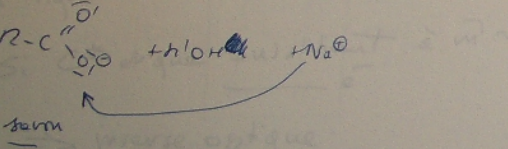
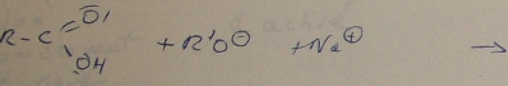
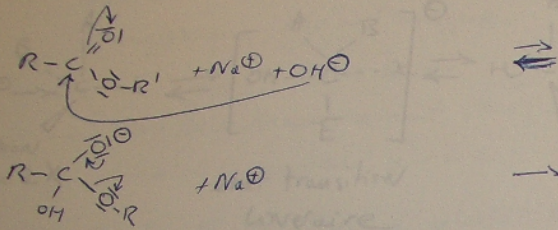
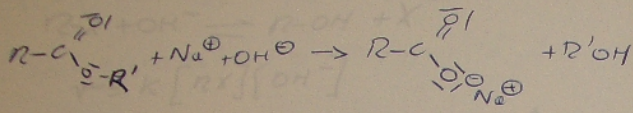
synmérique

logique! 2C 7 equivalents
 (=) polarisé
 add \rightarrow Markovnikov
 H sur C le \ominus substitué (le \oplus d/H)
 + ① ② ③

containe au centre

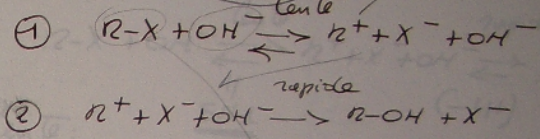


Hydrolyse basique



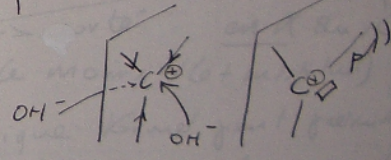
SN2

SN1



$$v = k[RX]$$

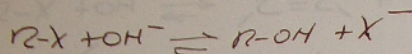
- Conditions favorables :
- solvant polaire $\rightarrow C^{\oplus}-X^{\ominus} \rightarrow C^{\Delta+}-X^{\Delta-}$
 - constante diélectrique \rightarrow ions Kramers écartés = faible ϵ du solvant
 - C^{\oplus} peu réactif = stable



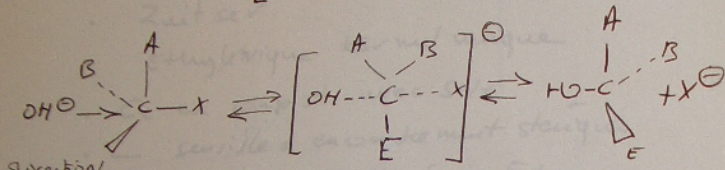
Étape rapide Radmision

basicité \Rightarrow nucléophilie (OH^-)

SN₂



$$v = k[RX][OH^-]$$



direction opposée à X

h_s
sensible à encombrement stérique

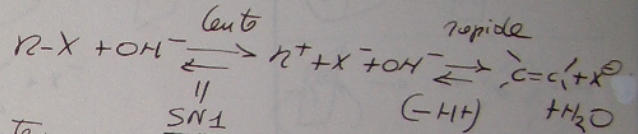
état transitionnaire
univariante
et activé

Si C* est que substituant à un rang que e⁻

⇒ inverse optique.

E₁

E par un réactif Nu[⊖]



Lente:

$$v = k[R-X]$$

- solvant polaire
- constante diélectrique
- Groupes inductifs, donneurs
- conjugaison (capture de e⁻ avec e⁻)

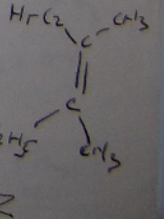
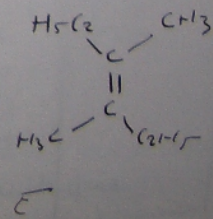
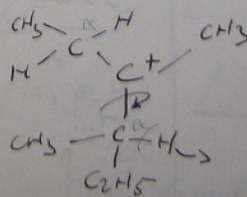
rapide C⁺ perd H⁺ selon Zaittsev

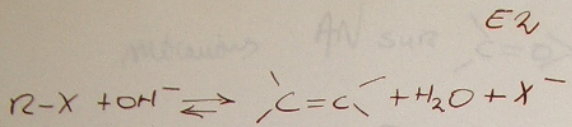
↳ porter en α du C⁺ qui en a le moins (le plus substitué)

Ethyloxygène Kramel peut présenter Z-E en raison libre et chaque liaison C⁺

→ en comp. avec SN1

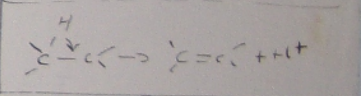
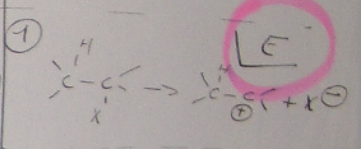
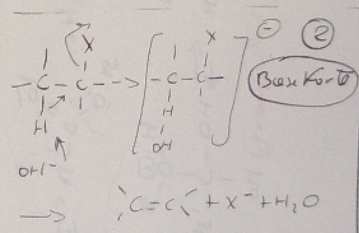
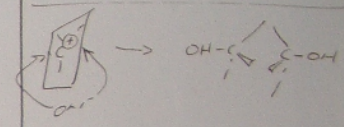
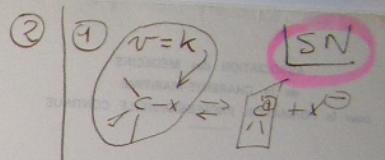
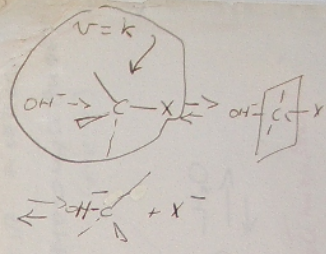
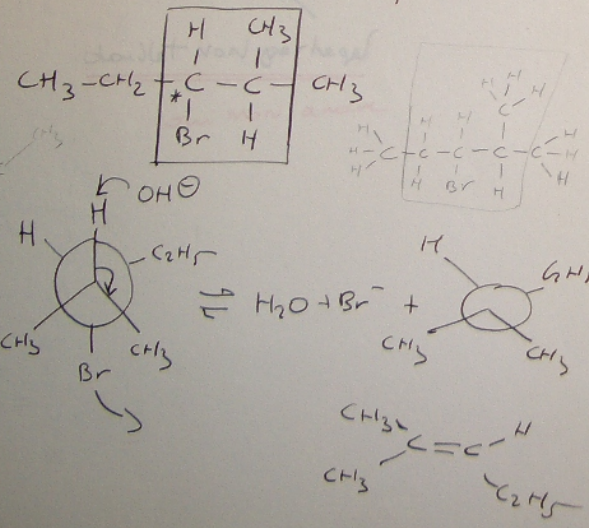
Zaittsev



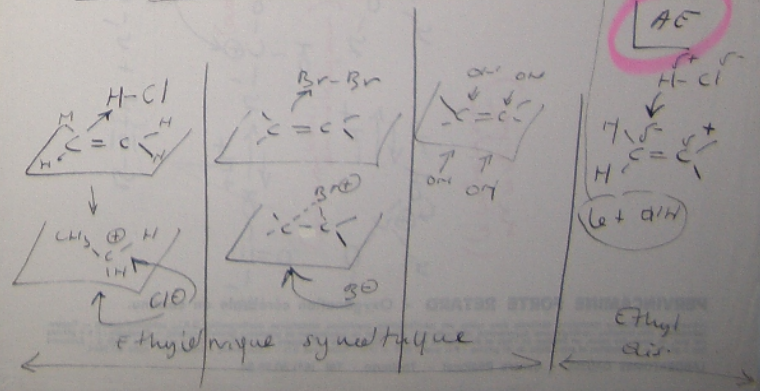


- Anti élimination = Ht opposé à X
- Zaitsev
- Ethyloxyrique Kernel unique
- E2 en comp. ét. avec S_N2
- — seuille a encombrement stérique
- E2 remplacé par E1

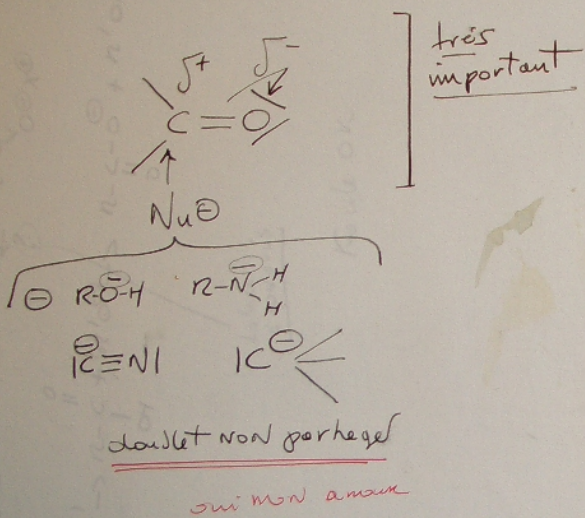
• Une base forte favorise plutôt E2 qu'1 S_N2



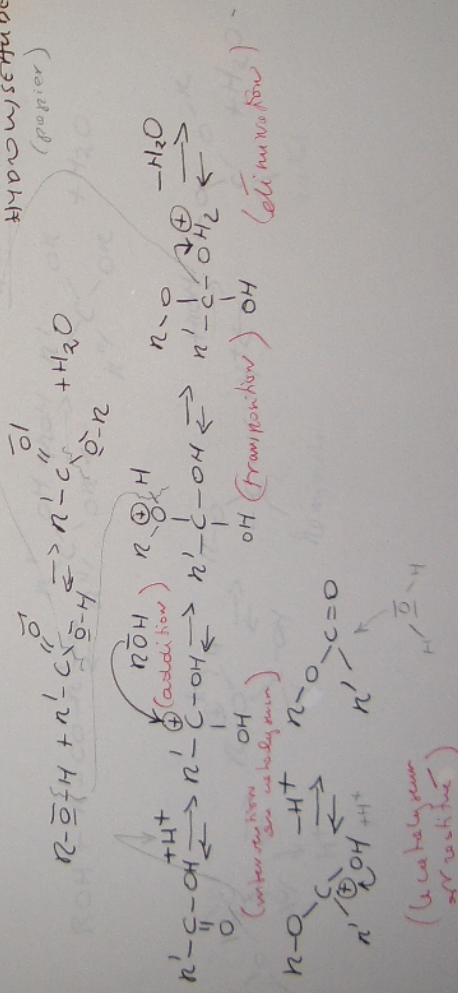
Ht dérivé en α du C[⊖] (qui a le d[⊖])

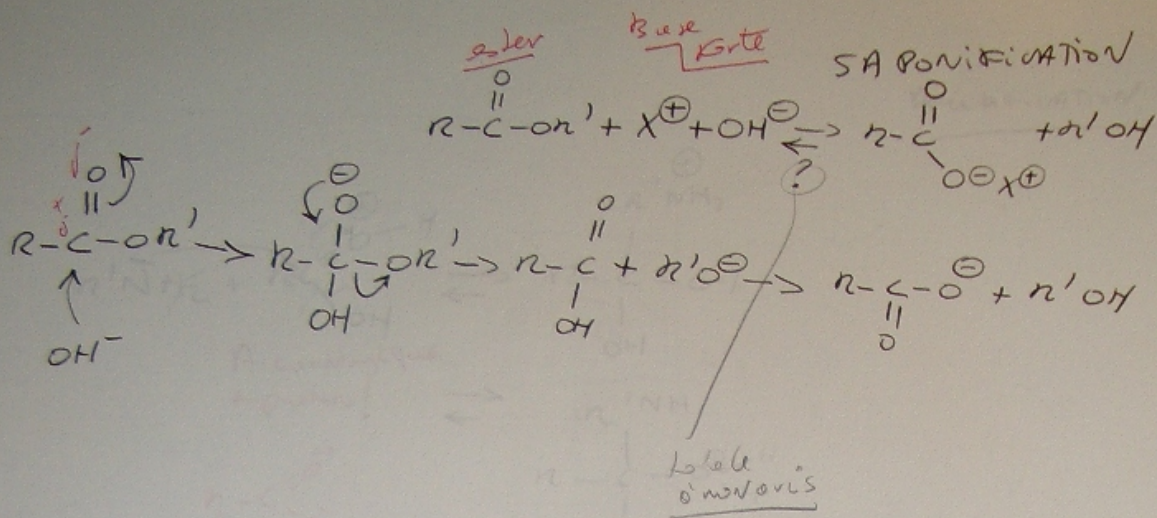


Mécanisme AN sur $\text{C}=\text{O}$



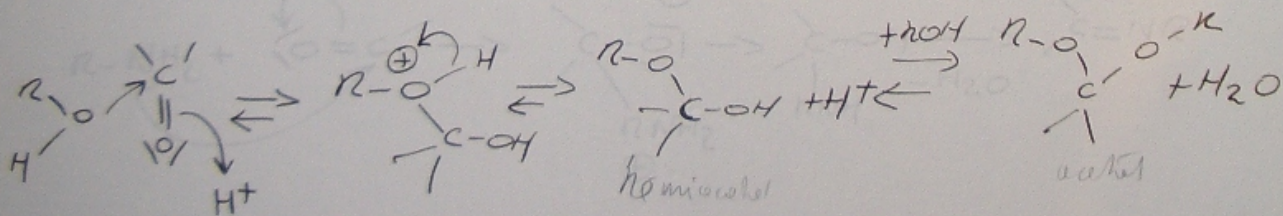
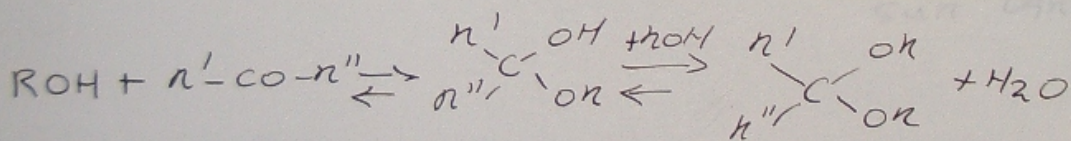
ESTÉRIFICATION
HYDROLYSE (papier)



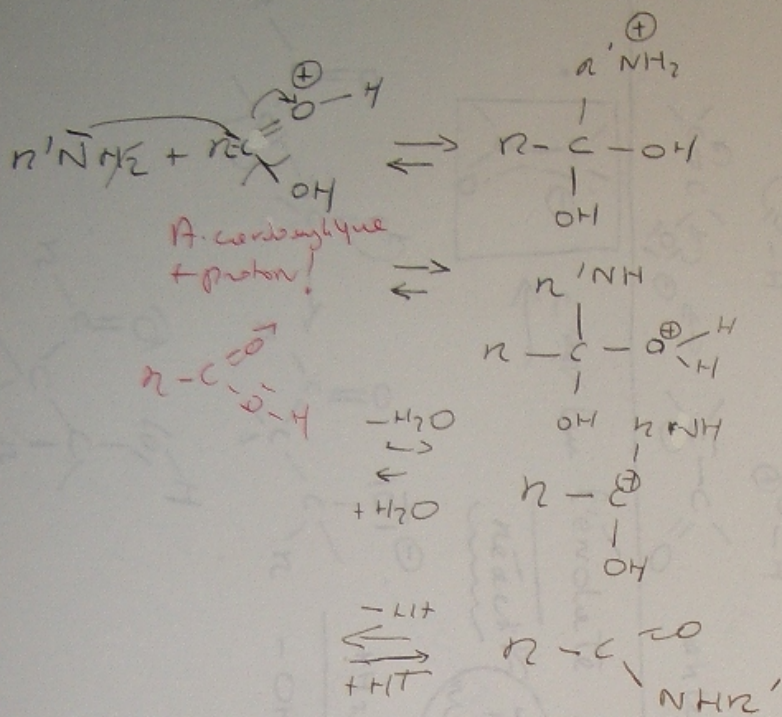


Keule OK

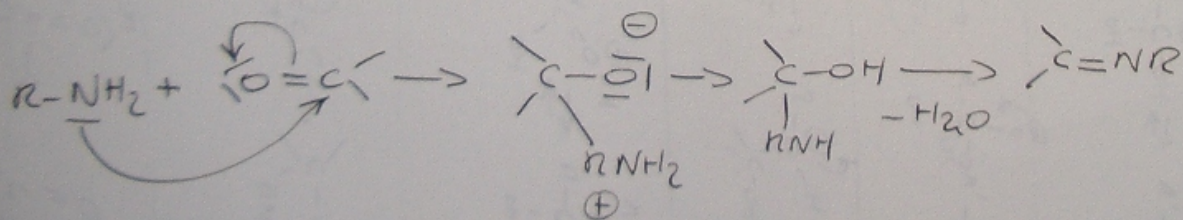
ACETALISATION



AMIFICATION

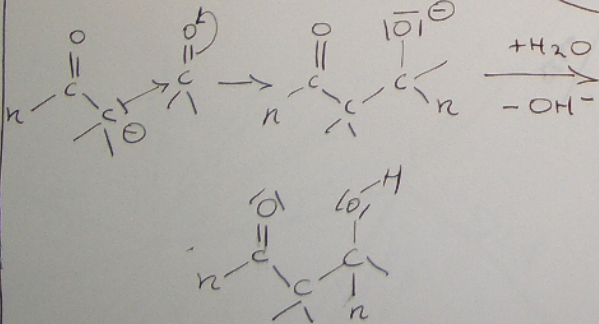
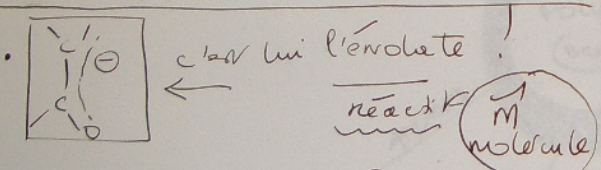
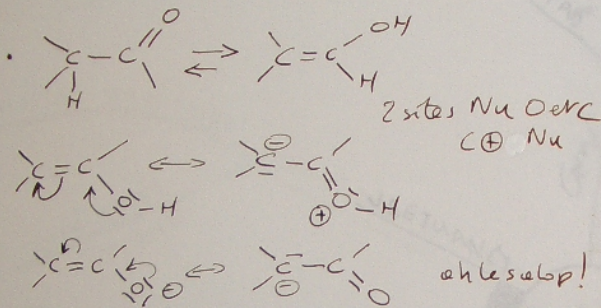


AMINE
SUR CARBONYLE



ION ENOLATE
(ALDOYLATION
ET CÉTOYLATION)

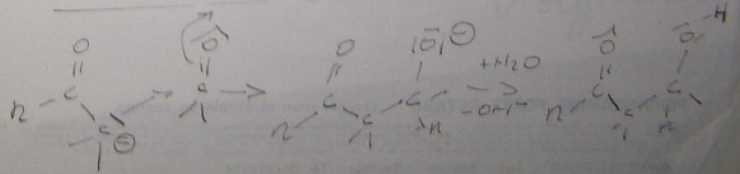
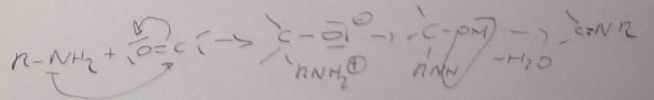
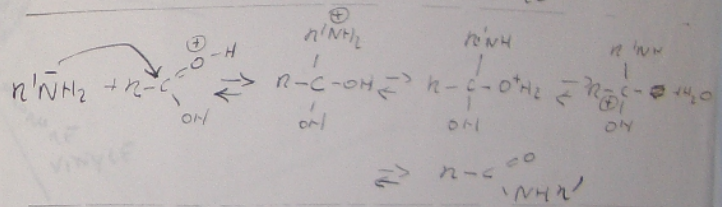
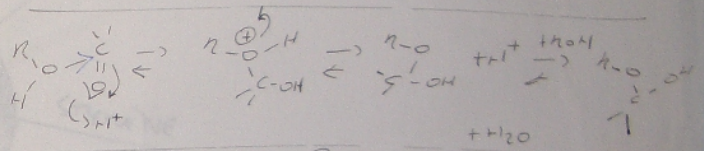
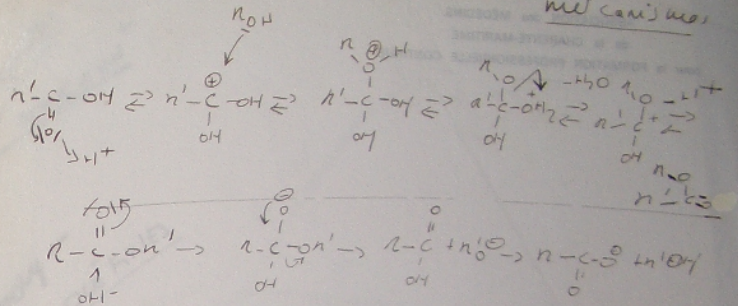
HewX



β Aldol $n=H$
 β Céto $n \neq H$

Catalysé en milieu basique
Favorise l'énolate

Mechanismes



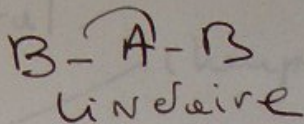
doublets

liants + non liants

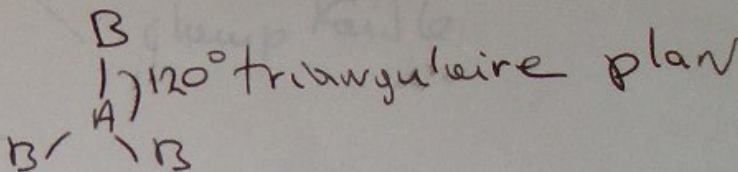
géométrie

doublets ont une des maximum
180° antielles

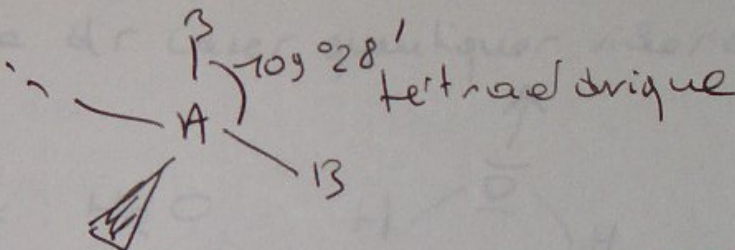
2



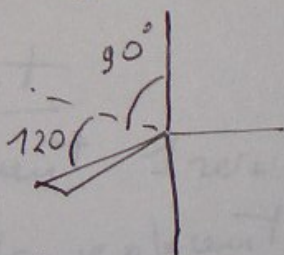
3



4

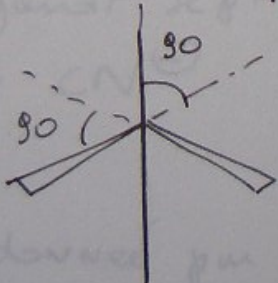


5



bi pyramide
trigonale
(ou à base Δ)

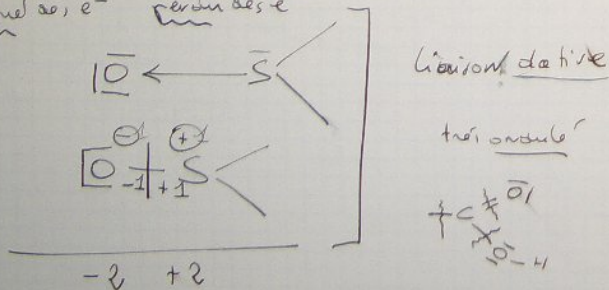
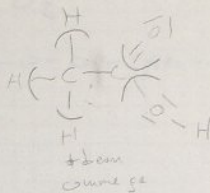
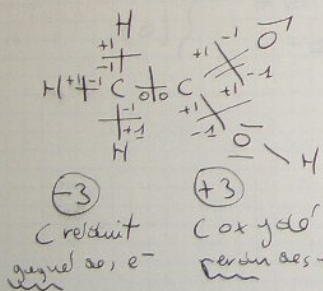
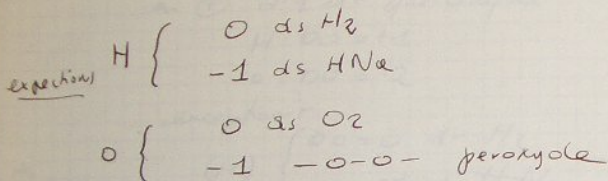
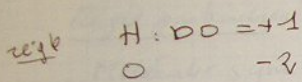
6



octaèdre
dipyramide à base □

doublet libre → doublet liant

géométrie → hybridation
et par liante !



RAPPEL DO GARDES

- produit max 0 possible e^- valence
selt engagé à r + combinaison
chimique
 - 1^{er} elt peut avoir plus DO
c-à-d il peut mobiliser un Ns d' e^-
Variable suivant liaisons engagées
avec autres eltr.
 - Connaissance DO permet de prédire
se voir si un elt est oxydé (perdre e^-)
ou réduit (gagne e^-)
si l'elt oxydant ou réducteur
swaph) le contraire
— e^-
- \Rightarrow indispensable pour équilibrer
equat Red-ox

Règle particulière

Molécule symétrique avec que O et H
 en \oplus d'1 est quelconque

H: DO = +1
 O: DO = -2

exception

(H) $\left\{ \begin{array}{l} DO = 0 \text{ dr } H_2 \\ = -1 \text{ dr } HNa \end{array} \right.$

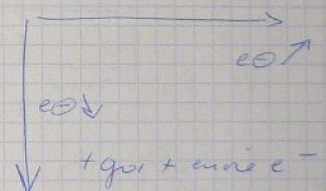
(O) $\left\{ \begin{array}{l} = 0 \quad O_2 \\ = -1 \quad -O-O- \text{ peroxyde} \end{array} \right.$

PC

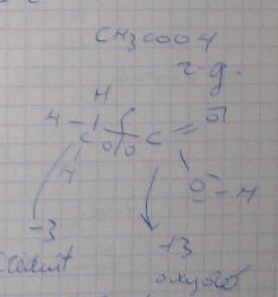
Règle générale - compt Fictivement -

ou alternative doublet - à H le + et doublet \ominus

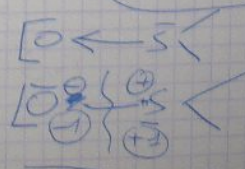
- Schémer le xif
- connaître échelle électroneg



ex: CH_4
 $x + 4 = 0$
 $x = -4$
 $DO(C) = -4$



doit DO redim + ou

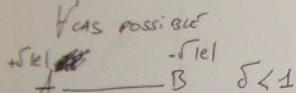
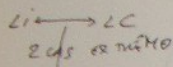


DO soufre engage liaison double

$= -2 + 2$

▷ POL° EFF INDUCTION

1 — LC



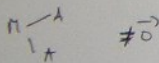
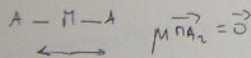
DIP EFF

HCl = δ = 0,17

can en 17%

||| = μ = δ × r

+ →



0 < F

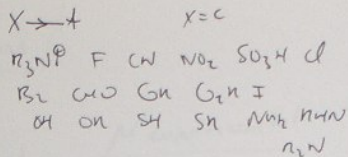
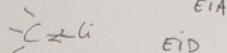
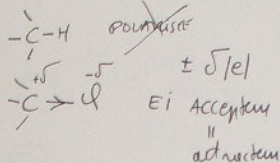
F > O > Cl

N > Br > C ≠ H

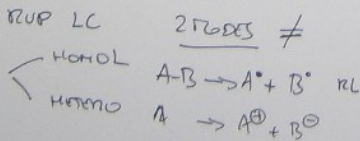
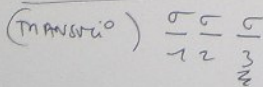
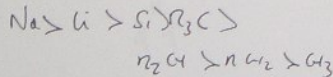
EFF IND

(N) = P ⊖ C

INDUCTION = inductif
Ei

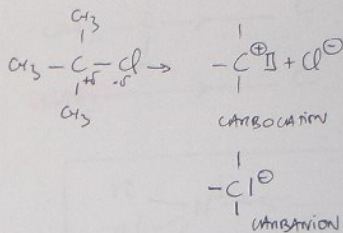


X ← D

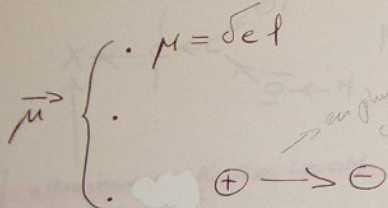


POL° LC

- ~~ANALYSE~~ POLARISER
- ⊕ ANAGUE R[⊖]
ou capables acquies
- ⊖ par pol° induite
- STABILISE / GRUP HOM
- TRUENANT / ~~GRUP HET~~
- ↓ L LITON



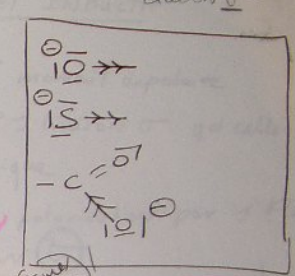
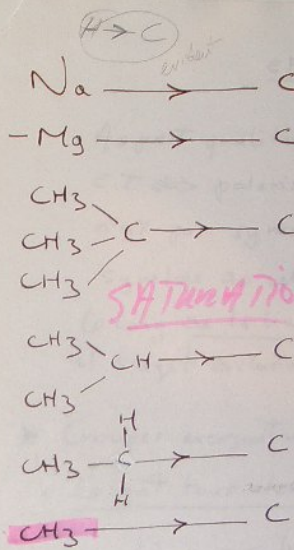
MOMENT DIPOLAIRE



1 Debye = $\frac{1}{3.10^{29}}$ C.m

caractère conique partiel = $\frac{\mu \text{ expérimental}}{\mu \text{ théorique}}$

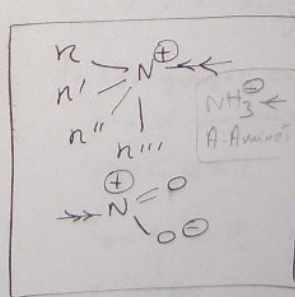
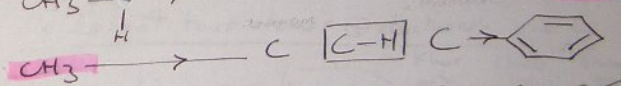
GARDÉS
EFFET INDUCTIF
Liaison C



SATURATION

~~Atom~~
~~Micro~~

Atom
+ électro \ominus
que C



- N
- O
- P
- S

- C \rightarrow C=C
- C \rightarrow C \equiv C
- C \rightarrow NH₂
- C \rightarrow O-CH₃
- C \rightarrow OH

- C \rightarrow F
- C \rightarrow Cl
- C \rightarrow Br
- C \rightarrow I

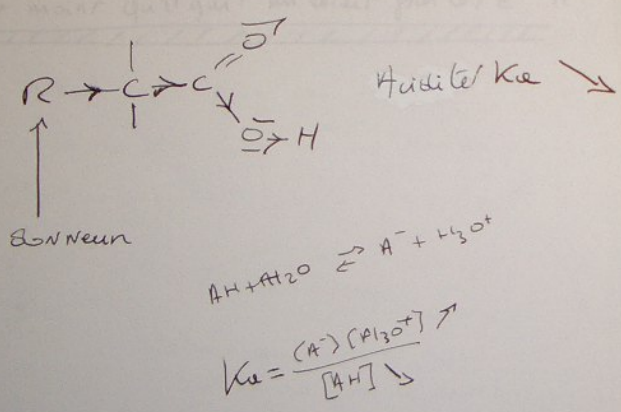
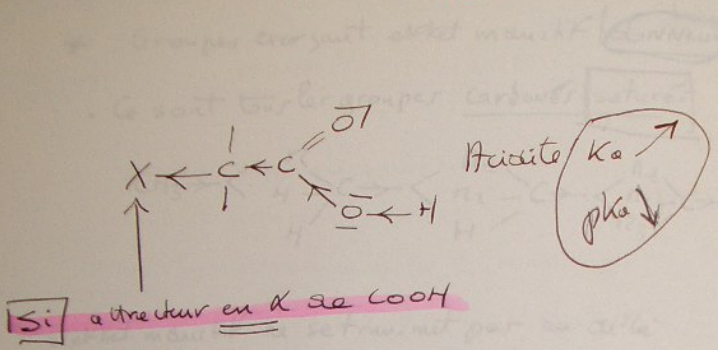
Halogènes

pour au delà de 3 C
 sans les relais
 par e⁻

$\text{C} \rightarrow \text{NO}_2$
 $\text{C} \rightarrow \text{NH}_3^{\oplus}$

+ Liaison multiple
 $\rightarrow \text{C} \equiv \text{N}$
 $\rightarrow \text{N} \equiv \text{O}$
 INSATURATION

ACIDITÉ



GARDÉS

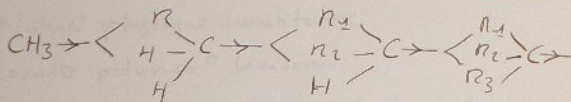
EFFET INDUCTIF

Aspect qualitatif moment dipolaire
 $\epsilon I \Leftrightarrow$ polarisation de la liaison σ qd celle-ci n'est pas symétrique
 symbole de cette polarisation: par 1 flèche le long de la liaison \ominus
 il s'agit exclusivement de carbonées $-C \rightarrow X$

- * Groupe exerçant un effet inductif **Attracteur**
 - Ce sont tout atome \oplus électro-nég. que C
 - N, O, P, S (halogène \rightarrow F) \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I
 - Fluor chlore Brome Iode
 - X petit
 - tyros
 - Les groupes comportant une **insaturation** c-à-d une **liaison multiple**
 - $\rightarrow C \equiv N$
 - $\rightarrow N^+ = O^-$ NO₂
 - $\rightarrow C = O$

* Groupes exerçant effet inductif (donneur)

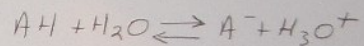
. Ce sont tous les groupes carbonés saturés



L'effet inductif ne se transmet pas au delà de 3 carbones (3 liaisons σ)

au moins qu'il y ait un relais par les e⁻ π.

Acidité, pK

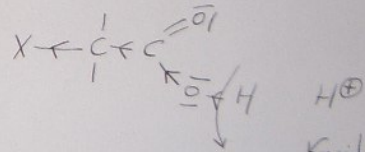


$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = \text{cte Acidité!}$$

plus un acide et K_a ↑

— il y a de H⁺ de ce milieu

Si [H₃O⁺] ↑ ⇒ K_a ↑ ⇒ ↓ pK_a = -log K_a



Facilité de départ du H⁺ provient de la polarisation entre O⁻-H

Si X attracteur en K de COOH

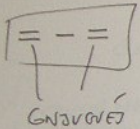
alors acidité ↑ ⇒ pK_a ↓

Si $\text{R} \rightarrow \begin{array}{c} | \\ \text{C} \leftarrow \text{C} = \text{O} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{O}^- \\ \quad \quad \quad \downarrow \\ \quad \quad \quad \text{H}^{\oplus} \end{array}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{X donneur} \\ \text{A}_0 \downarrow \Rightarrow \text{pK}_a \uparrow \end{array} \right.$
 le⁻ de H ⇒ quei de H et le potentiel ne s'en va pas

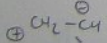
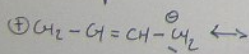
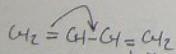
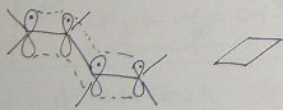
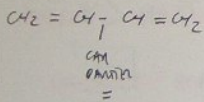
Rien conjugaison

EM

① INTERM - 1 =



Posio conjugaison



Pour diffinité ROT

ONS FORMULES
EXTRÊMES

= DES° FONDS

PLAT CAS V RESONANCE

FORMES LIM V RESONANCES

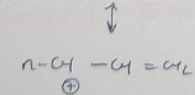
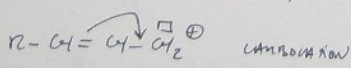
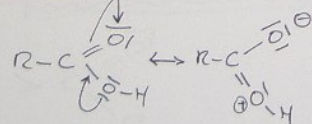
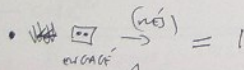
SM INTERM

BUTADIENE HYB RES

STABILISE M

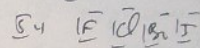
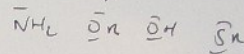
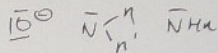
→ QUE e⁻π

→ NB EN LIMITE STABILITE



⊗

EM D



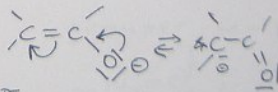
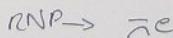
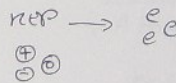
EMA

NO₂ SO₃H W CHO

CO₂ C₂H

CO CONH₂ CO[⊖]

R NUCLÉOPHILES RNP
ELECTROPHILES REP



ENOLATE

2 SITES NP O1C



W outee

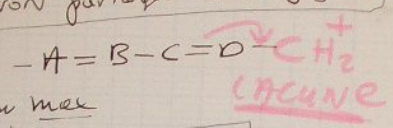
in the recombement

NY E OHS plus

NP.1 [] en source EVET podes

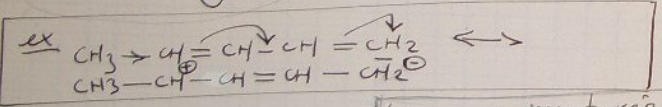
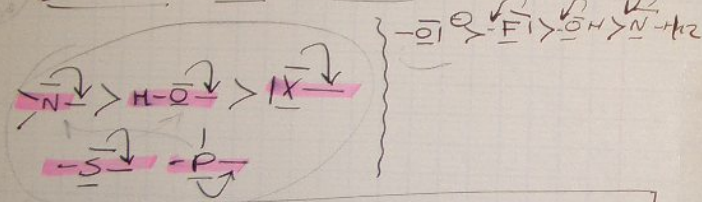
EFFET MÉROMÈRE

ssi doublets non partagés et conjugués

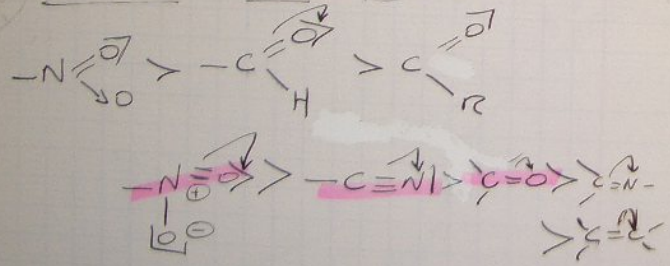


se localisation max

DONNEUR Atome (doublets) libre



ATTRACTEUR Groupe liaisons insaturées



Méromère \rightarrow inductif
 toujours

plus un atome
 est électro \ominus
 \oplus il est attracteur

EFFET MÉROMÈRE

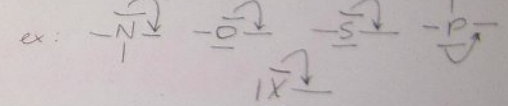
résulte déplacement e^- π ou doublets
 non partagés conjugués

conjugaison résulte alternance entre e^-
 π ou doublets, et les liaisons σ

effet méromère conduit à écrire des formules
 polarisées dite, former méromères qui donnent
 une image de la réalité. On peut faire des
 se localise max.

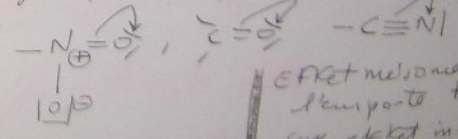
DONNEUR

Atomes comportant dou plus (doublets) libre

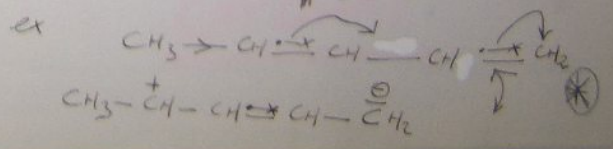


ATTRACTEUR

groupe comportant liaisons insaturées



EFFET méromère
 transporte toujours
 sur effet inductif



ATOME
TOUT

$3p^6 4s^2 3d^{10}$

ou avec liaison double

IND
^

et SATURATION
electro \oplus → C

C → INSATURATION
electro \ominus

RES

H—O—
↓
Atome
solvent
doublet libre

—C—O—
||
H
Groupe
attracteur
liaisons insaturées
+ lacune

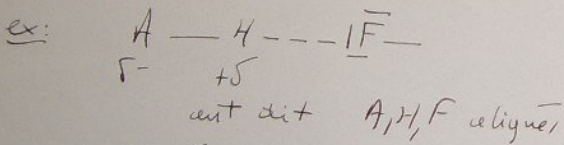
CONDENSEES
AU CONDENSEES!
JE VEUX CE
CONDENSEES!

PERVINCARINE FORTE RETARD - Oxygénation contrôlée en continu
LABORATOIRE DANIEL - CHATELAIN - TORONTO - TEL. (514) 393-2222

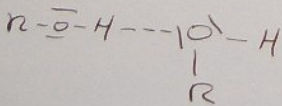
LIAISON H

provient inter alia électrostat. s'exerce entre
 l'atome H polarisé \oplus et un doublet non
 partagé l'autre atome qui ne peut être
 que O^- , N^- , ou F^-

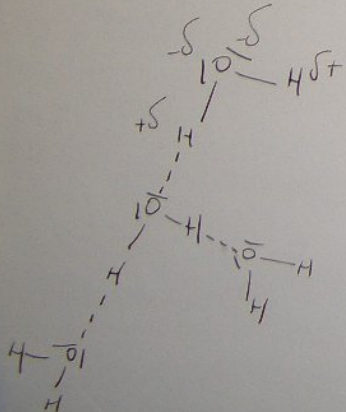
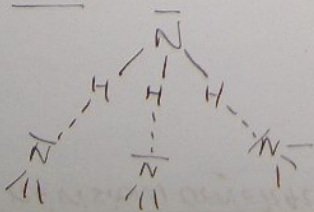
si on a avec autres atomes, on appelle liaison
 Van der Waals qui est + faible
 liaison H se construit et s'alignent de la liaison
 qui polarise atome H



Alors

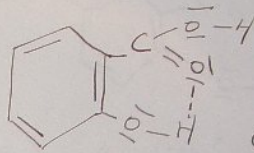


NH_3



LIAISON H

intra moléculaire
 = CHÉLATION

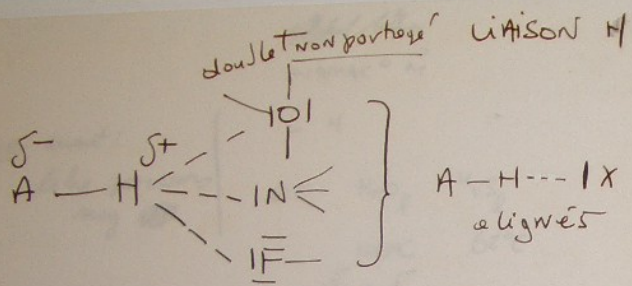


cycle stable que 5 ou 6 sommets
 chélation diminue acidité

ptr ébullition

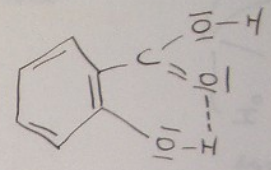
- lorsqu'un liquide est associé par liaison H
 (inter moléculaire), son pt d'ébulli° est élevé
 car il faut briser E par couple liaison
 qui lient les entre elles.
- A l'opposé qu'un liquide est constitué
 de molécules chélatées, Abstr T° d'ébulli° est
 plus + faible car ses molécules sont fortement
 reliées entre elles

GA



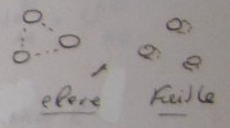
SINON Wasser Molecules (+ Koolle)
uniquement

CHÉLATION



que 5 ou 6 sommets

- Acidité
- point d'ébullition

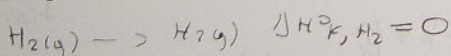
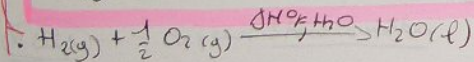


$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \Delta Q = nC\Delta T$$

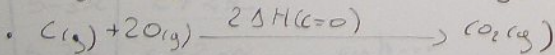
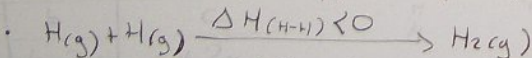
Thermodynamique
1^{er} principe
→
←

- $N = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$
- $N_{rev} = nRT \frac{V_f - V_i}{V_f}$ ($P_{ext} = P_{int}$)
- $N_{irr} = -P_{ext} (V_f - V_i)$ ($P_{ext} = Cte$)
- $Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT = nC_p \Delta T$
 $= \Delta H = "U + PV"$
 $= Q_r + \Delta n RT$
- $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum C_{p, produits} - \sum C_{p, reactifs} \right) dT$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p \Delta T \quad *$$



$$\cdot \Delta H_{react} = \sum_n \Delta H_{f, prod} - \sum_n \Delta H_{f, reac}$$



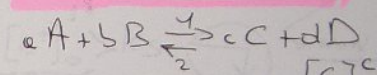
• Entropie < 0 supplémentaire

2^{ème} principe

$$\Delta H = Q_{irr} < Q_{rev} = T\Delta S$$

$$S_2 - S_1 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$



$$\Delta G = \Delta G^0 + nRT \ln \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

si $[C]_0 = \dots = [B]_0 = 1 \Rightarrow \Delta G = \Delta G^0$
 < 0 spontané vers 1

$$K = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b} \quad K \text{ variable}$$

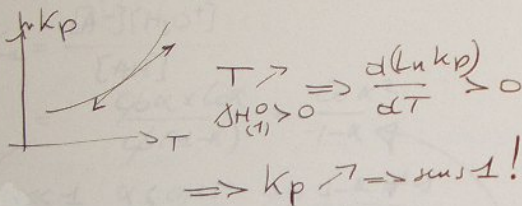
$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

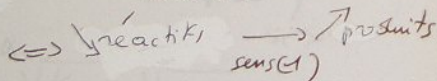
$$K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = K(T^0)$$

Équilibres

- $T \nearrow$ désp sus endo the unique \Rightarrow sus 1
- $\frac{d(\ln k_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ $\xrightarrow{\Delta H^\circ > 0 \text{ endo}}$

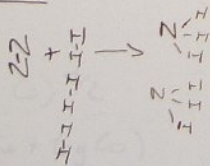


$$k = \frac{\text{produits}}{\text{réactifs}}$$



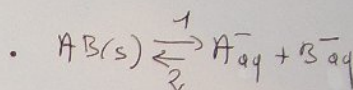
$\alpha = \frac{\text{ndis}}{n \text{ init.}}$ \rightarrow degré stoechiométrique

	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$		
t_0	a	b	c
t_f	$a-x$	$b-3x$	$c+2x$
	$(1-\alpha)a$	$5-3\alpha x$	$c+2\alpha x$



en h...

Produit Solubilité

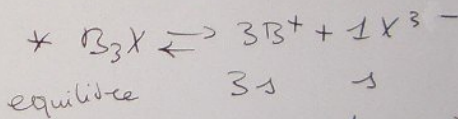


$$K_S = [A^+_{aq}] [B^-_{aq}]$$

$[A^+]_0 [B^-]_0 > K_S \rightarrow$ ↓ si non rien!

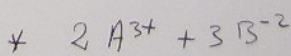
si $[A^+]_0 [B^-]_0 < K_S$ dissolution

\rightarrow [Empose] as solution saturée.
 = nd mol, soluble / litre



$$K_S = (3s)^3 (s)^1 = [B^+]^3 [X^{3-}]$$

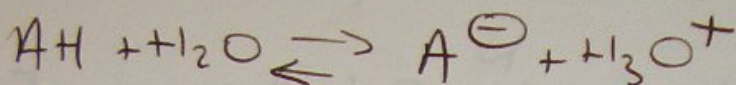
$$= 27s^4$$



$$K_S = (2s)^2 (3s)^3$$

$$= 4s^2 \cdot 27s^3$$

$$= 108s^5$$



c_0 c_0

0 10^{-7}

eg. $c_0 - c_0\alpha$

$c_0\alpha$ $\boxed{c_0\alpha + 10^{-7}}$

negligible

$$\text{eq } K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$= \frac{c_0\alpha \times c_0\alpha}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$AF \Rightarrow \alpha \ll 1 \quad \alpha < 0,15 \Rightarrow 1-\alpha \neq 1$$

$$= c_0\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$

$$\rightarrow [H_3O^+] = c_0\alpha$$

si > 15

$$= c_0 \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{K_a c_0}$$

$$\Rightarrow pH = -\log [H_3O^+]$$

$$= -\log \sqrt{K_a c_0} = -\log (K_a c_0)^{1/2}$$

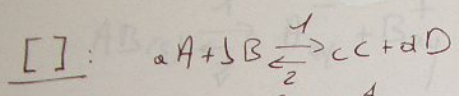
$$= -\frac{1}{2} \log K_a c_0 = -\left(\frac{1}{2} \log K_a + \log c_0\right)$$

$$= -\log K_a - \frac{1}{2} \log c_0$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c_0}$$

équil

EQUILIBRES

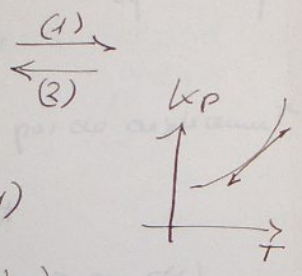


$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

si [C] ↑ ⇒ sens (?)

T = T ↑ ⇒ déplacement sens endo thermique

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$



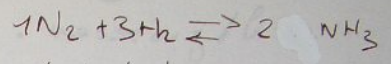
ce qui $\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } \Delta H^0_{(1)} > 0 \\ \text{Si } T \uparrow \end{array} \right\} \Rightarrow \text{sens (1)}$

Si T ↑, Si $\Delta H^0_{(1)} > 0 \Rightarrow \frac{d(\ln K_p)}{dT} > 0 \Rightarrow K_p \uparrow \Rightarrow \text{sens (1)}$

$\frac{a}{b} \uparrow \Rightarrow a \uparrow \text{ ou } b \downarrow !!$

$\frac{6}{4} \times \frac{6}{3} = \frac{6}{2}$

et puisque $b \leftarrow a \rightarrow b \rightarrow a \uparrow$
sens (1)



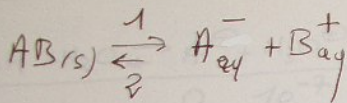
t = 0 1 mol 1 mol 0
équilibre 1-α 1-3α 2α

$\alpha = \frac{n_{dis}}{n_{init}} \Rightarrow n_{dis} = \alpha n_{init}$
→ dépend uniquement stoechiométrie
par sa []

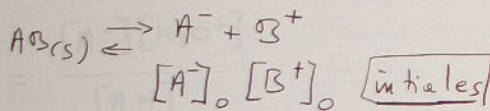
	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$		
t ₀	1	3	0
éq	1-α	3(1-α)	2α
Q	1 - 9		✓
éq	1-α	9-3α	2+2α
K	a	b	c
éq	a-α	b-3α	c+2α
	(1-α)a	b-3α	c+2α

N₂ (bis), N₂ (bis) = α

Produit
solubilité



$$K_s = [A^-]_{eq} [B^+]_{eq}$$



si $[A^-]_0 [B^+]_0 > K_s = [A^-]_{eq} [B^+]_{eq}$
sens (2) précipitation

$<$ pas de précipitation

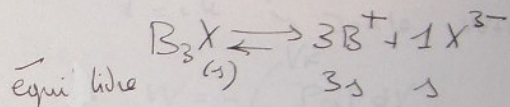
Si on ajoute $AB(s)$ et

$$[A^-]_0 [B^+]_0 < K_s \rightarrow \text{sens (1)}$$

Solubilité
(suite)

(1)

- masse en g / litre
 - n) L de solution / litre
 - [ou posé] de sol^o saturé
- || • Il faut 1 l d'eau pour dissoudre solubilité



$$K_s = (3s)^3 (s)^1$$

$$= [B^+]_{eq}^3 [X^{3-}]_{eq}^1$$

$$= 27s^3 \times s$$

$$= 27s^4$$

$$2A^{3+} + 3B^{2-}$$

$$K_s = (2s)^2 \times (3s)^3$$

$$= 4s^2 \times 27s^3$$

$$= 108s^5$$

$$\alpha = \frac{dis}{C} \Rightarrow dis = \alpha C$$

OSTWALD
AFBF

	AH + H ₂ O \rightleftharpoons A ⁻ + H ₃ O ⁺		
t ₀	C ₀	0	10 ⁻⁷
eq.	C ₀ - C α	C α	C α - 10 ⁻⁷ <small>negligible</small>

$$eq. K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$= \frac{C_0 \alpha \cdot C_0 \alpha}{C_0(1-\alpha)}$$

$$= \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha}$$

AF $\Rightarrow \alpha \ll 1$
 $\alpha \leq 0,15$

$$K_a = C_0 \alpha^2$$

$$\Rightarrow 1-\alpha \neq 1$$

$$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

si $\alpha > 0,15 \rightarrow$ ne faire avec

AF: $[H_3O^+] = C_0 \alpha$
 $pH = -\log[H_3O^+] = -\log C_0 \alpha$
 $\Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} \approx C_0 \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$
 $\approx \sqrt{K_a \times C_0} \approx \sqrt{K_a C_0}$

$$\Rightarrow pH = -\log \sqrt{K_a C_0} = -\log(K_a C_0)^{\frac{1}{2}}$$

$$= -\frac{1}{2} \log K_a C_0 = -\frac{1}{2} \log K_a + \log C_0 = \left[\frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_0 \right]$$

Thermo 1er principe

$$\Phi_P = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT$$

$$[C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{\text{roup}}$$

$$\Delta \Phi = n C \Delta T$$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT$$

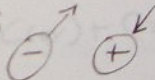
T = cte \rightarrow ΔH lente
 Joule $W+Q=0 \Rightarrow \Phi = -W$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

$$W_{rev} = n R T \ln \frac{V_i}{V_f}$$

$$W_{irr} = -P_{ext} (V_f - V_i)$$

$\Delta H = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ$
 $\Delta U = \sum \nu_i \Delta U_f^\circ$



$$\Delta U = cte$$

$$\Phi_P = \Phi_V + \Delta n \frac{RT}{T}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \frac{RT}{T}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \Delta C_p \Delta T$$

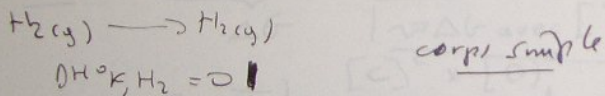
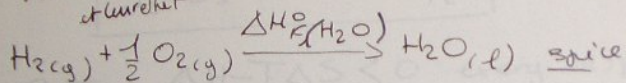
$$Kirchhoff \int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$= \sum n C_p (produit) - \sum n C_p (reactif)$$

Standard $P = 1 \text{ atm}$
 $T = 298 \text{ K}$
 C.P.

Orps puri état le (+) stable

$\Delta H^\circ_f = \Delta H$ formation 1 mole de composé
 sous 1 atm. à partir de, et/ou sous leur
 forme la + stable
 et leur état



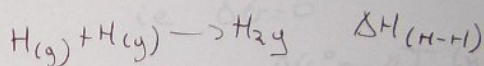
Hess:

$$\Delta H^\circ_{\text{react}} = \sum_n \Delta H^\circ_f \text{ produits} - \sum_n \Delta H^\circ_f \text{ reactifs}$$

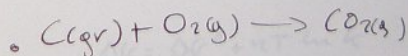
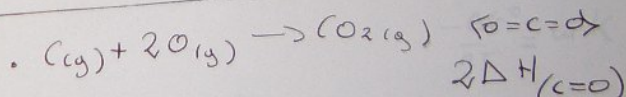
avec stoechiométriques $\times 2$

Energie

= ΔH libérée à partir 2 atomes gazeux
 sous 1 atm, à 298 K
 $\Delta H < 0$ (libérée) \rightarrow stabilité



Ne pas confondre avec $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$
 $\Delta H^\circ_f, \text{H}_2(\text{g}) = 0$



$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)$

libérée au cours Forme $\text{O} \mid \text{E resonance}$
 Energie qui s'ajoute aux E liaison
 qui stabilise $\Rightarrow \Delta H^\circ_f < 0$

Energie (niveau)

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

2^{ème} principe

Shemo

$$W_{irr} > W_{rev}$$

$$\Delta U = Q_{irr} + W_{irr} = Q_{rev} + W_{rev}$$

$$\rightarrow \left[\begin{array}{c} Q_{irr} < Q_{rev} \\ T \Delta S \end{array} \right] \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} T_{act}$$

Entropie x chaleur = énergie

$$\Delta S > 0 \Rightarrow S_f > S_i \quad (+) \text{ désordre}$$

TO variable

$$S_2 - S_1 = n C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

quy p.c.t.?

P.c.t. $\Delta H - T \Delta S < 0$ exerg. ou spont.

$$\Delta G = \Delta G^0 + nRT \ln \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

$aA + bB \xrightleftharpoons[2]{1} cC + dD$

$$\text{si } [C]_0 = \dots = [B]_0 = 1M$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^0$$

$$\text{si } \Delta G_{(1)}^0 > 0 \text{ spontanéé sous 2}$$

K_W évolu^o h^o équilibre

$$K = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$\text{ie } \Delta G = 0$$

$$\text{ou } \Delta G^0 = -nT \ln K$$

$$K = K_{owc}(T^0)$$

ind. de [] produits

$$\frac{-\Delta G^0}{nT} = \ln K$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + nT \ln K$$

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -nT \ln K$$

$$\frac{-\Delta G^0}{nT} = \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{nT}}$$

thermo
équilibrés

$$Q_p = n C_p \Delta T$$

$$= Q_v + \Delta n R T$$

$$C_x T = Q$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p \Delta T$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$$

$$S_2 - S_1 = n C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln \frac{\text{produits}}{\text{réactifs}}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{R T}}$$

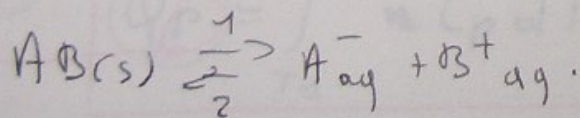
produits / réactifs) équilibre
 $\ln K_p$

$T \rightarrow -$ sens endothermique

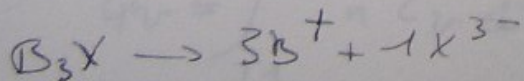
$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = \frac{\Delta H^0}{R T^2}$$

$$T \rightarrow \Delta H^0 > 0 \Rightarrow \frac{d(\ln K_p)}{dT} > 0$$

$\Rightarrow K_p \rightarrow \text{sent } \uparrow$



$\left\{ \begin{array}{l} [A^+]_0 [B^-]_0 > K_s \text{ } \uparrow \text{ } \text{précipitation} \\ \text{si } \oplus AB(s) \text{ et } < K_s \text{ dissolution} \end{array} \right.$



eg $3s \quad s$

$$K_s = (3s)^3 (s) = 27s^4$$

GAZES THERMODYNAMIQUE

1^{er} principe
2^{ème} principe
équilibre
x solution

1^{er} principe

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} = 9082 \text{ f. atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- * chaleur
 - * travail
 - * réversibilité
 - * irréversibilité
 - * Energie interne
- 1^{er} principe

Chaleur

Travail
P = cte

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT$$

$$\Delta Q_p = n C_p \Delta T$$

n = n de mole
Cp = capacité calorifique molaire à P = cte

Travail
V = cte

$$Q_v = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT$$

Cp = _____ à V = cte

? à T = cte → ΔH latente
→ Grande Joule, à T = cte
W + Q = 0
Q = -W

* Travail

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

un W s'effectue rév. si à chaque instant il y a équilibre entre P_{ext} et P_{int} du système
H processus rév ↔ notion d'équilibre P_{int} = P_{ext}

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{int} dV$$

$$P_{int} = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

P_{int} = P_{ext}

Un trav. & V. irrév. s'il s'effectue spontanément

$$W_{irr} = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$W_{irr} = -P_{ext} (V_2 - V_1) \quad P_{ext} = cte$$

$W, Q > 0$ gagné par le système

$W, Q < 0$ cédé par le système \rightarrow

$$U_2 = W + Q \text{ à l'état } 2$$

Le principe de conservation de l'énergie interne

la variation de l'énergie interne ΔU d'un syst.

passant d'un état (1) à un état (2) est

quelque soit le chemin utilisé pour aller de

(1) à (2)

Le 1er principe s'applique à tout état d'état

$$\begin{cases} \Delta H \\ \Delta S \\ \Delta G \end{cases}$$

Application des principes à chimie

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_v = \Delta U$$

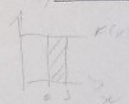
$$Q_p = Q_v + \Delta n RT$$

Δn = variation du n° de mols gazeuses au cours de la réaction

$$\Delta n = \sum_n \text{produits}_{(g)} - \sum_n \text{réactifs}_{(g)}$$

Δ à l'état physique

Kirchoff



$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_n C_{p, \text{produits}} - \sum_n C_{p, \text{réactifs}}$$

Valeurs si possible changement d'état

au cours de la rx chimique

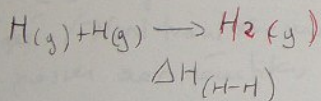
$$\text{Kirchoff simple} \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\sum C_{p, \text{produits}} - \sum C_{p, \text{réactifs}}) dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p \Delta T$$

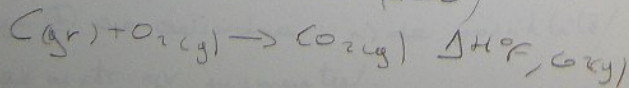
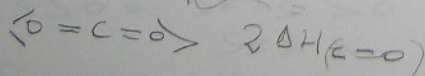
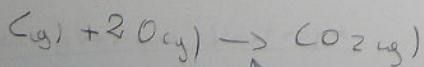
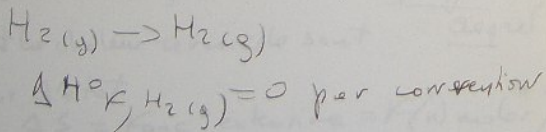
ÉNERGIE DE LIASON

C'est la varia^o d'enthalpie libérée lors de la formation de la liaison à partir de 2 atomes mis à l'état gazeux, sous une atm., à 298K

Une énergie de liaison est tjrs négative car elle est libérée lors de la formation d'un état \oplus stable que l'état antérieur



Ne pas confondre cette E de liaison et l'enthalpie standard de forma^o de $\text{H}_2(g)$

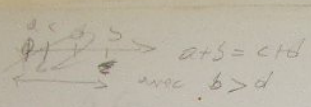


ÉNERGIE DE RÉSONANCE

C'est l'énergie libérée au moment de forma^o de la M , énergie qui s'ajoute aux énergies de liaison, et qui stabilise la molécule.

Énergie s'ajoute donc **NÉGATIVE**

↖ mais
↘
E de liaison, on peut la considérer comme E de liaison supplémentaire.



2ème principe

répond à la question: Ds quel sens se produit spontanément une réaction chimique
 $W_{irr} > W_{rev}$

$$\Delta U = Q_{irr} + W_{irr} = Q_{rev} + W_{rev}$$

$$\Rightarrow Q_{irr} < Q_{rev}$$

Q_{rev} : C'est la part de chaleur obligatoirement échangée (Non transformée en travail) pour passer des réactifs aux produits d'une rxn chimique.

Entropie : $Q_{rev} = T \Delta S$ entropie x chaleur = énergie

entropie = chaleur obligatoirement échangée par d'entropie et la chaleur réversible sont degrés de liberté d'état.
 $\Rightarrow \Delta S = k_{onc} \times \text{extensive} = k(n) \text{ molar}$

Sens physique d'entropie

$$\Delta S > 0 \Rightarrow S_f - S_i > 0$$

$$S_f > S_i$$

(lya ⊕ de désordre : n) de possibilité de motr cr augmentée.

Si $\Delta S < 0 \Rightarrow S_f < S_i \Rightarrow$ gain d'ordre

Comment calculer l'entropie

à $T^0 = cte$ $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$

ex (ΔH lors changement d'ét) chaleur latente

à T^0 variable

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{rev}}{dT}$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \frac{dT}{T}$$

$$S_2 - S_1 = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ Ten K}$$

Enthalpie libre : ΔG

critère de spontanéité $Q_{irr} < Q_{rev}$

à $P = cte$ $\Delta H < T \Delta S$ à $T = cte$

$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

$$= \Delta G$$

Sens physique : ΔG

$$\Delta G = \varphi_{irr} - \varphi_{rev}$$

= part de chaleur trans, formelle en W

Enthalpie : - Func. d'état

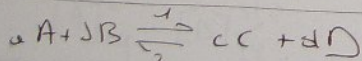
- applicable à tous les
- grandeur extensive

$\Delta G < 0$ n° exergonique ou spontané

> endergonique ou T

Variation de G (avec) concentration

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



Si $[C]_0 = [D]_0 = [A]_0 = [B]_0 = 1 \text{ mol/l}$

$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^{\circ}$

Si $\Delta G_{(1)}^{\circ} > 0$ n° spontané de sens 2

< " " 1

Fin de l'évolution de n° \rightarrow état équilibré

$$\Rightarrow K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}}$$

i.e. $\Delta G = 0$

ou $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$

$K = \text{Func}(T^{\circ})$

indépendant de la concentration des produits

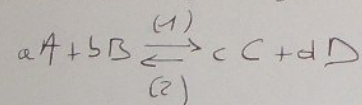
ÉQUILIBRES (1)

Loi de Chatelier

OK (Sys. réagit tjrs en s'opposant à la transformation qu'il subit.)

1e/ Influence []

énoncé Chatelier: si [] 1 réactif ou 1 produit ↑, sys. se déplace ds sens sa consommation (de façon à le faire ↓)



$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$$

Si [C] ↑ ⇒ système se déplace ds sens (2)

2e/ Influence T

énoncé Chatelier: (q d T ↑) sys. s'oppose à ↑ chaleur en l'absorbant, il se déplace ds sens ENDOTHERMIQUE

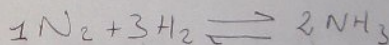
qui absorbe la chaleur

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Si $\Delta H^0_{sens(1)} > 0$ et $T \uparrow \Rightarrow sens(1)$

Si $\Delta H^0 > 0 \Rightarrow \frac{d(\ln K_p)}{dT} > 0 \Rightarrow K \uparrow$ croissante

si $T \uparrow \Rightarrow K \uparrow \Rightarrow sens(1)$



t=0 1 mol 1 mol 0
équilibre 1-x 1-3x 2x

$$\alpha = \text{Fraction molaire dissociée} = \frac{n \text{ de mol dissociées}}{n \text{ initial de mol. avant dissociation}}$$

$0 < \alpha < 1$

DS un équilibre le n) de mol dissociées ne dépend que de la stoechiométrie. Il ne dépend pas de la [] initiale

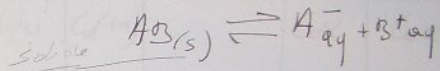
ex. (3)

	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$		
$t=0$	1	3	0
équilibre	$1-x$	$3(1-x)$	$2x$
$t=0$	1	9	0
t_{eq}	$1-x$	$9-3x$	$2+2x$
$t=0$	a	b	c
t_{final}	$a-x$	$b-3x$	$c+2x$
	$(1-x)a$	$5-3ax$	$c+2ax$

N₂ se
dissocie = x

Produit soluble

K_s est une cte d'équilibre particulière qui concerne un équilibre hétérogène.



$$K_s = \frac{[A^+]_{eq} [B^-]_{eq}}{[AB(s)] = 1}$$

$$K_s = [A^+]_{eq} [B^-]_{eq}$$

Sens phys. = on part le comprendre en comparant le produit des concentrations ioniques initiales avec le K_s

initial $AB(s) \xrightarrow{1} A^+ + B^-$
 $[A^+]_0 [B^-]_0$

si $[A^+]_0 [B^-]_0 > K_s$
 l'équilibre va se déplacer à gauche
 or il y a précipitation

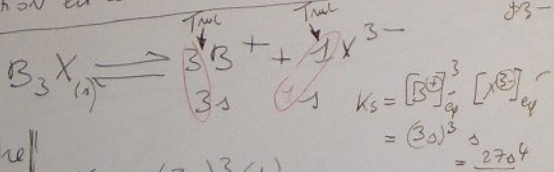
pas de précipitation, pas de déplacement de l'équilibre

Si on ajoute du solide
 et $[A^-]_0 [B^+]_0 < K_s$ } sens (1)

Définition de la solubilité Δ

- masse en g soluble par litre
- n° moles soluble par litre
- * [ou pose] de la solution saturée
- Il faut 1l d'eau pour dissoudre la solubilité s. !?

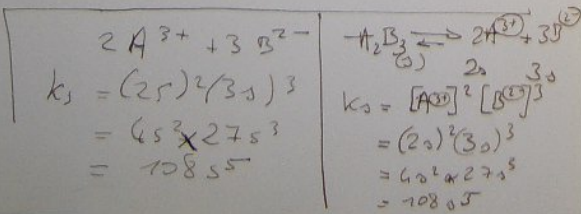
Relation entre solubilité et K_s :



équilibre

$K_s = (3s)^3 / s$
 $= [B^+]_{eq}^3 [X^{3-}]_{eq}$

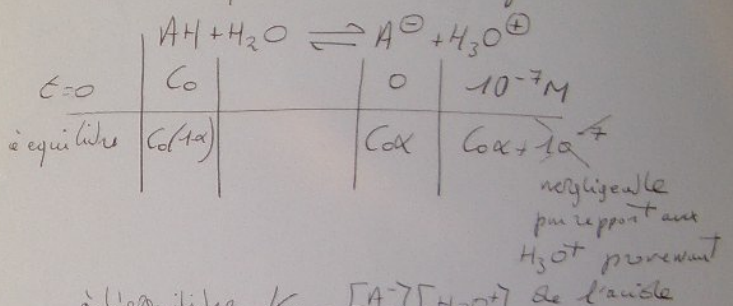
$s = 27s^4$



K_s mis par haut

Loi Ostwald:

s'applique aux A et aux B f.



à l'équilibre $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$
 $= \frac{C_0\alpha \cdot C_0\alpha}{C_0(1-\alpha)}$
 $= \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha}$

si AF ($\alpha \ll 1$)
 i.e. $\alpha \leq 15$

si ce ce seulement on néglige α devant 1
 $K_a = C_0\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$

2 applications

- Pouvoir calculer α connaissant $K_a = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$
 → vérifier si approximo 0 donnée
- Pouvoir calculer α pour calculer $\alpha \rightarrow pH$ + AF facile
 si $\alpha > 0,1$ résoudre avec eqn 2nd degré

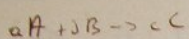
en effet $[H_3O^+] = C_0 \alpha$

$$[H_3O^+] \simeq C_0 \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{C_0 K_a}$$

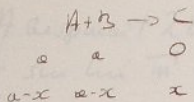
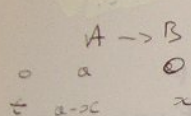
$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_0$$

Formule d'une acide faible



$v = k[A]^p[B]^q = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{EA}{RT}$

1^{ère} ordre 2^{ème}



$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$

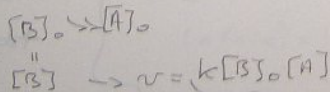
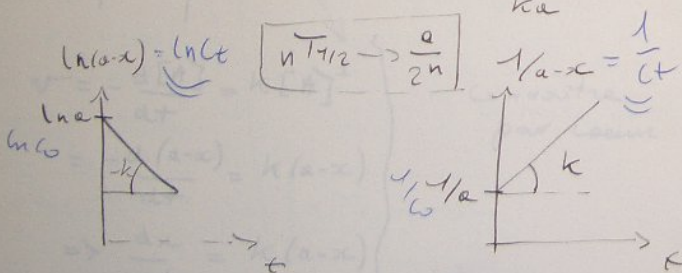
$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2$

$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$

$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$

$C = C_0 e^{-kt}$
 $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$Ct = \frac{k + C + 1}{ka}$
 $T_{1/2} = \frac{1}{ka}$



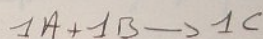
CONDENSE POUR LE CONDENSEUR - parce que je suis que j'ai rate d'ailleurs!

ANDES

CINÉTIQUE

~~PH~~
~~Redox~~
~~Redox~~

D. vit. 1 réaction =



$v = k[A]^p[B]^q = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$

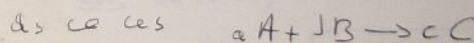
cte vitesse

p, q: ordres partiels de la réaction

ptq = ordre global

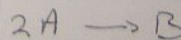
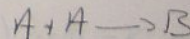
ordres sont det. exp. sk as 1 nolem.

pour laquelle ordre cinétique avec stoechiométrie



$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$
 $v = k[A]^p[B]^q$

Application



$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

$$\frac{-d[A]}{dt} = 2k[A]^2 \quad \Delta$$

ent...

signifie A disparaît 2 fois, et vite
qà il agit sur lui-même que y a il
agit sur l'autre.

120 1er ordre

	A → B		$\begin{matrix} [a] \\ [x] \end{matrix}$
t=0	a	0	
t	a-x	x	

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$$

$$= -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = \int_0^t k dt$$

$$-[\ln(a-x)]_0^x = kt$$

$$[\ln(a-x)]_0^x = kt$$

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$$

Connaître
par cœur

$$\frac{dx}{a-x} = k dt$$

$$\ln(a-x) = \ln a$$

3) Résoudre se reconnaître 120 1er ordre
à partir d'un tableau de chiffres.

4e) Reporter graphiquement $\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$

⇒ droite de pente k
passant par l'origine 0

2e) Si C initial = a non connu

$$\ln(a-x) = kt$$

$$\text{or } \ln a - \ln(a-x) = kt$$

$$\Rightarrow \ln(a-x) = \ln a - kt$$

$$\Rightarrow \text{droite, dt } \boxed{\text{pente} = -k}$$

origine = $\ln a \Rightarrow$ Résoudre

graphiquement C = a

3e) Résoudre numérique

$$\frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = ct = k \Rightarrow 1^{\text{er}} \text{ ordre}$$

faire la moyenne $\Rightarrow k_{\text{moy}}$

Periode $T_{1/2} \Rightarrow x = \frac{a}{2}$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

indépendante de la Concentra^o
initiale

Rem:

indépendante
de l'ordre $\rightarrow 1$
de l'ordre $\rightarrow 2$
de la réaction

elle ne concerne
que les concentra^o
et ne donne
aucune indica^o
sur les périodes
elles-mêmes

$$T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{2} = \frac{a}{2}$$

$$2T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{4} = \frac{a}{2^2}$$

$$3T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{8} = \frac{a}{2^3}$$

$$nT_{1/2} \rightarrow \frac{a}{2^n} = \frac{\text{concentra}^o}{\text{restante en solu}^o}$$

$$nT_{1/2} \rightarrow \frac{a}{2^n}$$

2nd ordre

Soit une R^o où $[A]_0 = [B]_0$

	$A + B \rightarrow C$		
$t=0$	a	a	0
t	$a-x$	$a-x$	x

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$= -\frac{d[a-x]}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k dt$$

$$\left[\frac{1}{a-x} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

3) Méthode de Serre convertie 2nd ordre:

1c) $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k(t)$ droite pente = k
origine = 0

2c) $\frac{1}{a-x} = k(t) \Rightarrow$ droite pente = k
origine = $\frac{1}{a}$

3c) $\frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = cte \Rightarrow$ 2nd ordre
= k

$$k_{\text{app}} = \frac{\sum k_i}{n}$$

Periode

$$T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{2} = x$$

$$\rightarrow \frac{1}{a} = k T_{1/2}$$

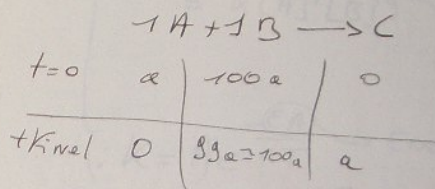
$$\text{d'où } T_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

Handwritten notes:
 $\frac{1}{a-x} = k t + \frac{1}{a}$
 $y = a x + \frac{1}{a}$
 $x=0 \rightarrow y = \frac{1}{a}$
 $y=0 \rightarrow x = -\frac{1}{a}$

on remarque que la période se répète sur la [] initiale

Handwritten notes:
 $\frac{1}{a-x} = k t + \frac{1}{a}$
 $t=0 \Rightarrow \frac{1}{a} = \frac{1}{a}$

Car d'1 no où $[B]_0 \gg [A]_0$
 $[B]_0 \approx 100 [A]_0$



on considère $[B]_0 \approx cte$

Ds ces conditions

$$v = k [B][A]$$

$$\approx k [B]_0 [A]$$

k_{app}

$$v = k_{app} [A] \Rightarrow \text{pseudo 1^{er} ordre}$$

$$k_{app} = k [B]_0$$

↑
 rattaché avec $[B]_0$

En pratique facteur 10 suffit

Loi d'ARRHENIUS

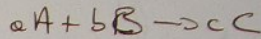
$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \rightarrow \text{Energie de C active}$$

en kS/mol

$$R = 8,32 \cdot 10^{-3} \dots$$

T en K

CINETIQUE



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

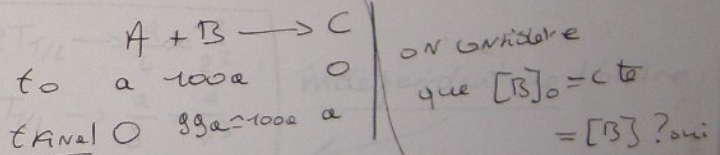
$$= k[A]^p[B]^q \rightarrow \text{experimentaux!}$$

SF si no élémentaire
→ ordre = stoe.

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \rightarrow \text{Energie C active}$$

$$[B]_0 \gg [A]_0$$

$$\approx 100 [A]_0$$



$$\Rightarrow v = k[B][A]$$

$$= \underbrace{k[B]_0}_{k_{app}} [A]$$

facteur 10 sur k et en pratique

$$v = k_{app} [A]$$

pseudo 1^{er} ordre

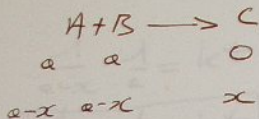
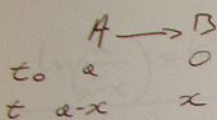
↑
varie avec $[B]_0 \dots$

1^{er} ordre

1^{er} ordre

Ken md - 2^e ordre

2^e ordre



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = \int_0^t k dt$$

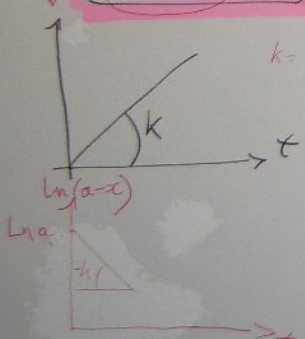
$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k dt$$

$$[\ln(a-x)]_0^x = kt$$

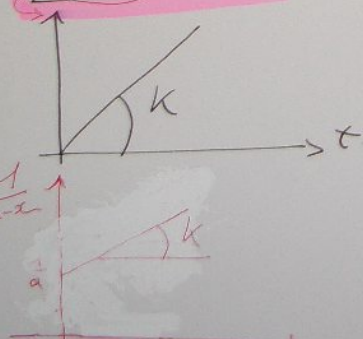
$$\left[\frac{1}{a-x}\right]_0^x = kt$$

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$$

$$\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) = kt$$



$$\ln(a-x) = \ln a - kt$$



$$\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}$$

1^{er} (suite de l'AVIN!)

2^e

$$\frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = ct = k$$

$$\frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) = ct = k$$

$$\rightarrow k_{moy} = \frac{\sum k_i}{n}$$

→ pareil

Période

Période

$$T_{1/2} \rightarrow x = \frac{a}{2}$$

$$T_{1/2} \rightarrow x = \frac{a}{2}$$

$$\ln\left(\frac{a}{a-\frac{a}{2}}\right) = k T_{1/2}$$

$$\frac{1}{a-\frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = k T_{1/2}$$

$$\Rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\Rightarrow T_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

$$2T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{4} = \frac{a}{2^2}$$

$$3T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{8} = \frac{a}{2^3}$$

$$nT_{1/2} \rightarrow \frac{a}{2^n} = \text{reste!}$$

indépendant de l'ordre

↳ Or on ne les concentre pas ne donne aucune indication sur les périodes, elles - m.

CINÉTIQUE

Kines remarques

ordre 1

ordre 2 !

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$

$$\ln C_0 - \ln C = kt$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

$$C = C_0 e^{-kt}$$

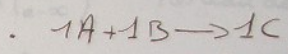
$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$$

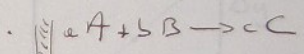
$$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$$

$$C = \frac{C_0}{ktC_0 + 1}$$

$$C = \frac{1}{kt + \frac{1}{C_0}} = \frac{1}{\frac{ktC_0 + 1}{C_0}}$$

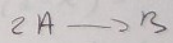
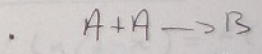


$$v = k[A]^p[B]^q = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt}$$



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

$$v = k[A]^p[B]^q$$

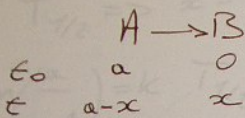


$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]^2$$

⇒ A disparaît 2 fois plus vite quand il agit sur lui-même que quand il agit sur un autre.

1er ordre



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \\
 = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) - [a-x]' = -[a-x]' \\
 = -(-x') = +x'$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = \int_0^t k dt$$

$$-[\ln(a-x)]_0^x = kt$$

$$[\ln(a-x)]_x^0 = kt$$

$$\ln(a-0) - \ln(a-x) = kt$$

$$\ln a - \ln(a-x) = kt$$

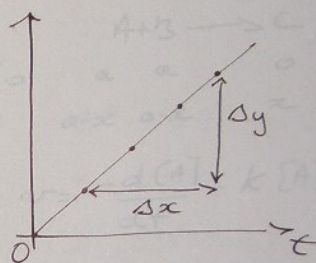
$$\boxed{\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt}$$

$$\begin{aligned}
 (\ln a - x) &= \ln a - (\ln x) \\
 &= 0 + \frac{x}{a}
 \end{aligned}$$

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right)$$

1er ordre de cinétique \rightarrow 1er ordre

①



$$k = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

② a moelle

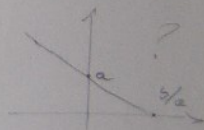
$$\ln(a-x) = k(t)$$

$$\text{or } \ln a - \ln(a-x) = kt$$

$$\Rightarrow \ln(a-x) = \ln a - kt$$

\Rightarrow droite pente $(-k)$

origine = $\ln a$



$$\begin{aligned}
 y &= a - bx \\
 x=0 &\Rightarrow y=a = \ln a \\
 y=0 &\Rightarrow x = \frac{a}{2}
 \end{aligned}$$

③ $\frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k = \text{cte} \Rightarrow$ 1er ordre

faire la moyenne $\Rightarrow k_{\text{moy}}$

$$T_{1/2} \Rightarrow x = \frac{a}{2}$$

$$\ln\left(\frac{a}{a - \frac{a}{2}}\right) = k T_{1/2}$$

$$\ln\left(\frac{a}{2a - a}\right) = k T_{1/2}$$

$$\ln\left(\frac{a}{a}\right) = k T_{1/2}$$

$$\ln\left(\frac{a}{a}\right) = k T_{1/2} \Rightarrow \boxed{T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

$$T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{2}$$

$$2T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{4} = \frac{a}{2^2}$$

$$3T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{8} = \frac{a}{2^3}$$

$$\boxed{n T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{2^n}} = \text{reicht er solution}$$

2^{te} ordnung

$$[A]_0 = [B]_0$$

$$A + B \rightarrow C$$

$$\begin{matrix} t_0 & a & a & 0 \\ t & a-x & a-x & x \end{matrix}$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$= -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2$$

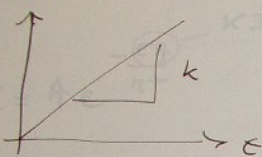
$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k dt$$

$$\left[\frac{1}{a-x} \right]_0^x = kt$$

$$\boxed{\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt}$$

$$\textcircled{1} \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$



$$\textcircled{2} \frac{1}{a-x} = k(t) \rightarrow \text{droite pente } k \text{ origine } \frac{1}{a}$$

$$\textcircled{3} \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = \text{cte} \Rightarrow \text{2nd ordre}$$

$$= k \quad k_{\text{moy}} = \frac{\sum k_i}{n}$$

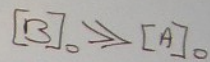
$$T_{1/2} \rightarrow \frac{a}{2} = x$$

$$\frac{1}{a - \frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = k T_{1/2}$$

$$\frac{1}{\frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = k T_{1/2}$$

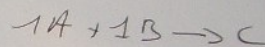
$$\frac{2}{a} - \frac{1}{a} = k T_{1/2}$$

$$\frac{1}{a} = k T_{1/2} \Rightarrow T_{1/2} = \frac{1}{k_{\text{app}}}$$



$$\approx 100 [A]_0$$

\hookrightarrow réaction 100% A



$$t_0 \quad a \quad 100a \quad 0$$

$$t_{\text{fin}} \quad 0 \quad 99a \quad 100a$$

ou considère que $[B]_0 = \text{cte}$

$$\Rightarrow v = k [B] [A]$$

$$\approx k [B_0] [A]$$

k_{app}

$$v = k_{\text{app}} [A] \text{ pseudo 1er ordre}$$

\hookrightarrow vérifié avec B_0

D

une charge

$\vec{v} = \vec{v}_0 + \vec{a}t$

$k = A e^{-\frac{EA}{kT}}$

kJ/mol

$x + y + z = \dots$

$$v_1 = \frac{dx}{dt}$$

une charge

$$\frac{dx}{x} = \dots$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v_1}{x} = \frac{v_2}{y} = \dots$$

Fréquence

AA. Forme A. carboxylique et la \oplus Acide

elle a le \oplus petit pK_a

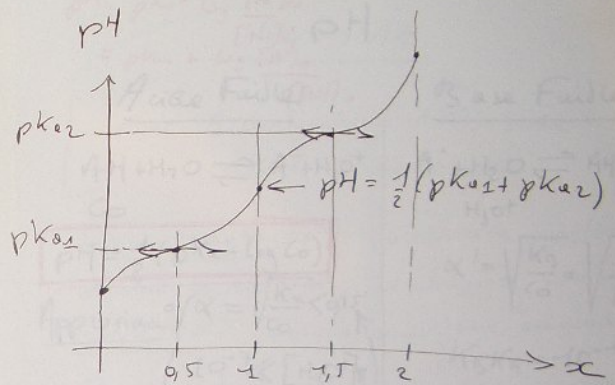
• On un polyacide ; on considère que lorsqu'il est seul en solution, il se comporte comme un Mono Acide Ka1 (idem pour une polybase)

pour neutraliser un acide, on neutralise successivement les 2 acides, chaque acide correspond à un équivalent.

• A la 1^{ère} équivalence on forme un amphotère ie une espèce se comportant ou c une base ou c un acide.

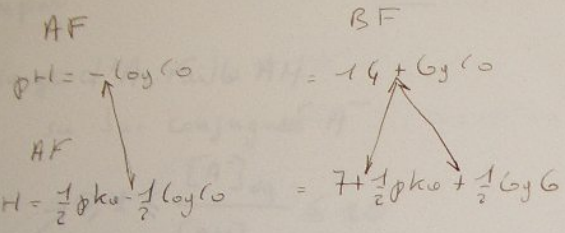
pH amphotère est indépendant de sa $[]$ initiale $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$

• A la 2^{ème} équivalence il reste une solution Kaide qui se comporte comme une mono base Ka2.

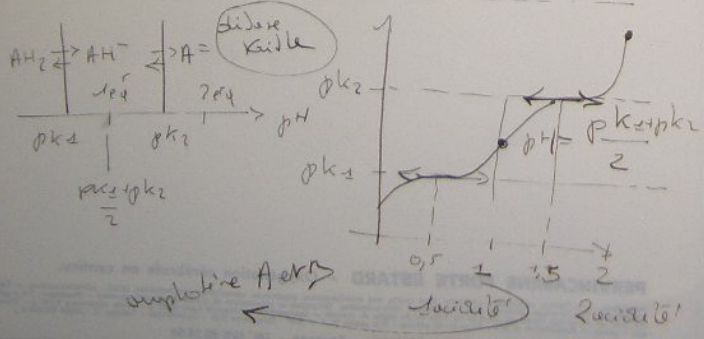
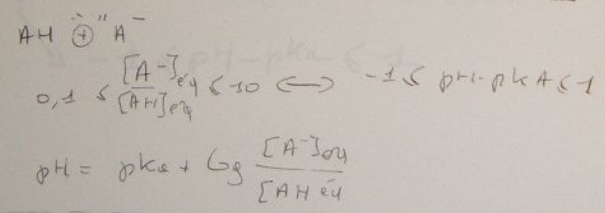


$$x = \frac{\text{nb OH}^- \text{ ajoutés}}{\text{nb acide initial}}$$

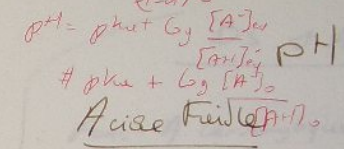
PH



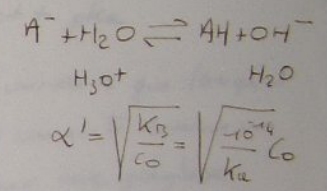
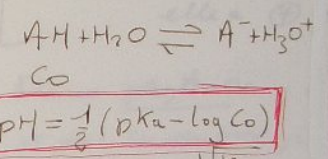
- ① $PH < 6,5$
 ② $PH - pK_a < -1$
- $> 7,5$
 > 1



$K_a = \frac{(\alpha C)^2}{(1-\alpha)C} \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0 + K_a}}$ (ou $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$)



Base Faible



Approxima $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} < 0,15$
 $10^{-7} \ll [H_3O^+]$

Approxima $\alpha' = \sqrt{\frac{K_b}{C_0}} > \frac{1}{2} (pK_a + \log C_0)$
 $PH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_0$
 $\alpha'' = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_a C_0}} \ll 1$

- ② $PH - pK_a < -1$
 et $PH < pK_a - 1$
 $[H_3O^+] \gg [OH^-]$
 ① $PH < 6,5$

- ② $PH - pK_a > 1$
 et $PH > 7,5$ (Banque)

A Fort
 $PH = -\log C_0$
 $PH \leq 6,5$

B Fort
 $PH = -14 + \log C_0$
 $PH \geq 7,5$

Caract

Tampou:

Mélange d'Ac. faible AH et de sa base conjuguée A⁻ (pk_{a1}+pk_{a2})

$$0,1 \leq \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \leq 10$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

$$-1 \leq pH - pK_a \leq 1$$

(Caract)

Ds 1 AA

Fonc. A. carboxylique $\overset{le}{\text{AV}} \oplus$ Acide elle a \oplus petit pka

Ds un polyAcide ; on considère que lorsqu'il n'y a qu'une seule évolution, il se comporte comme un mono Ac. Idem pour une polybase

Pour neutraliser un acide, on neutralise successivement les 2 acides ; chaque acide correspond à un équivalent

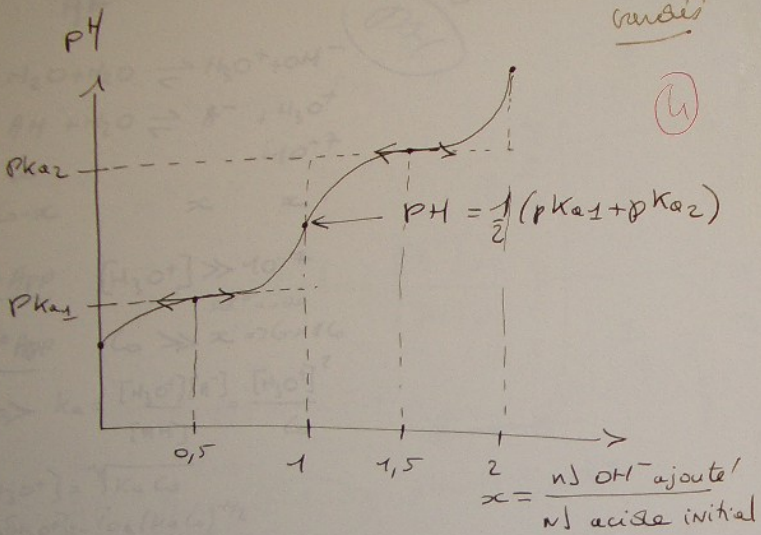
- A la 1^{ère} équivalence, on forme un amphotère ou ampholyte ie une espèce se comportant ou \bar{c} base ou c acide

pH 1 amphotère n'est indépendant de sa concentra^o initiale $pH = \frac{1}{2}(pk_1 + pk_2)$

- A la 2^{ème} équivalence il reste une base faible qui se comporte comme une monobase faible

AA
curves

(1)



$pH = -\log C_0$

3ème App

(2)

di A Keidle

$\Delta pK \geq 2$ ou $\frac{k_1}{k_2} \geq 100$

$pH = \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_0$

$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} < 0,15$

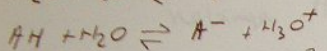
$10^{-3} \ll [H_3O^+] < 10^{-11}$

$pH = pK_a - 1$

$[OH^-] \gg [H_3O^+]$

$pH > 6,5$

AF



i C_0 x x
 f $C_0 - x$ x x

1^{ère} App $[H_3O^+] \gg 10^{-7}$

2^{ème} App $C_0 \gg x \Rightarrow C_0 - x \approx C_0$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_0}$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log(K_a C_0)^{1/2}$$

$$pH = -(\log K_a^{1/2} + \log C_0^{1/2})$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_0$$

1^{ère} app jus. a post si $pH < 7$

1^{ère} app post si $pH \geq 7$

2^{ème} app jus. a priori si $\frac{K_a}{C_0} < 10^{-1}$

2^{ème} app prior. si $K_a C_0 > 10^{-12}$

ou a post si $pH - pK_a < -1$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} > 10$$

a post si $pH - pK_a \geq 1$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} \geq 10$$

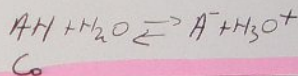
BF

(pH)

AF

$$pH = -\log C_0$$

AF



$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_0$$

App $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} < 0,15$
 $10^{-7} \ll [H_3O^+] < 10^{-6}$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} < 0,1$$

$$pH - pK_a < -1$$

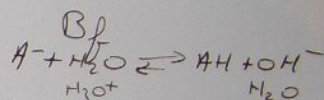
et $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

$$pH < 6,5$$

BF

(pH redox)

$$pH = 14 + \log C_0$$



App: $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_0$

$$\alpha' = \sqrt{\frac{K_B}{C_0}} \quad K_A K_B = 10^{-14} \ll 1$$

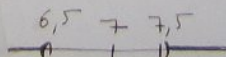
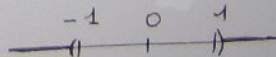
\Leftrightarrow

$$\frac{[A^-]}{[AH]} > 10$$

$$pH - pK_a > 1$$

et

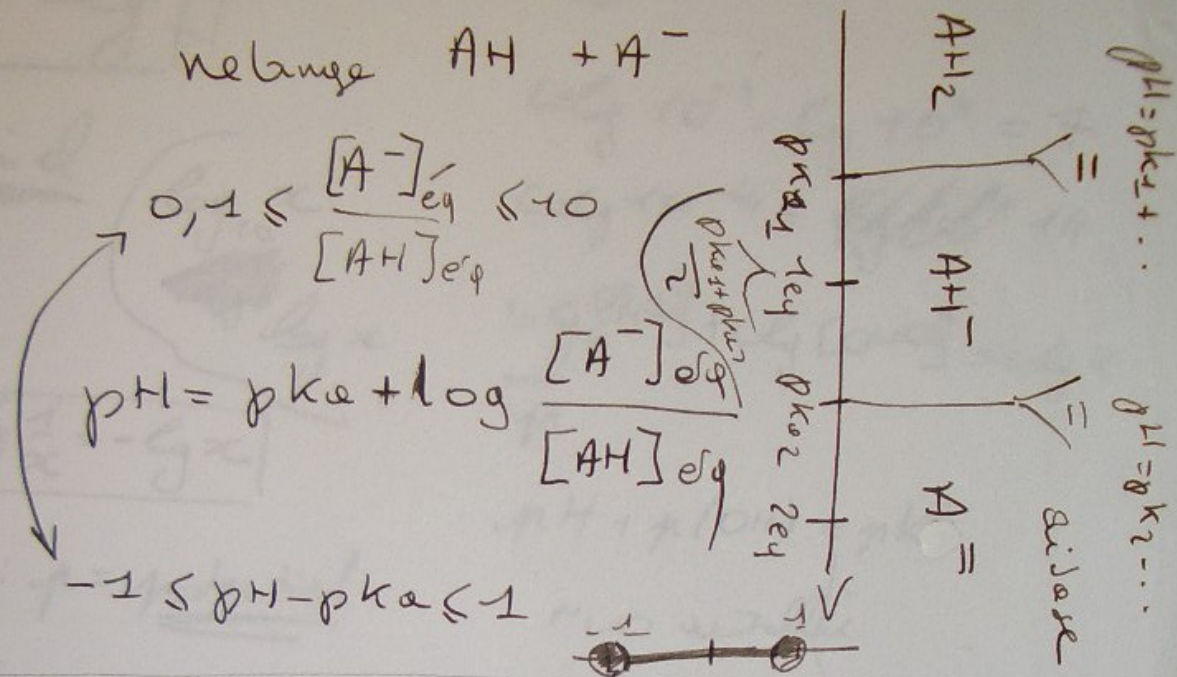
$$pH > 7,5$$



③ $\Delta p \geq 2$ ou $\frac{K_2}{K_1} \geq 100$

dit Kaise

TAMPON



COOH

• AA A. car. (+ acide) pKa le ⊕ petit

polyAcide seul → mono AK Kaïlle

en solu°

Neutralisation un diacide

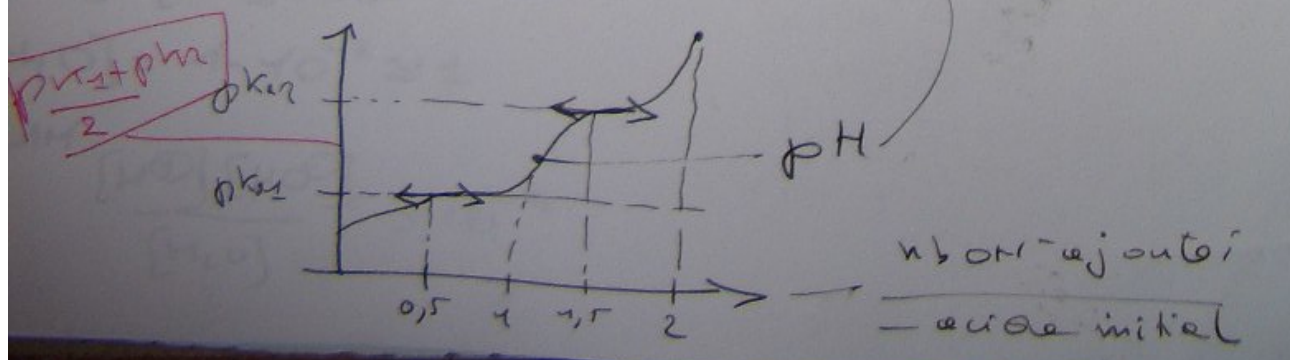
— successif acide

• 1^{ère} eq → amphotère

base et acide

$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$

• 2^{ème} eq → diacide Kaïlle → mono base Kaïlle



Notation ionique

$$p = -\text{colg}$$

log décimal
 $\lg x$

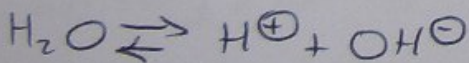
$\log_{10} x$
 ~~$\lg x$~~

$$\text{colg } x = \lg \frac{1}{x} = -\lg x$$

• pH $p = \text{potentiel}$
 $[H^+] = x$

$$pH = -\text{colg } [H^+] = \lg \frac{1}{[H^+]}$$

• ionisé eau pure
23°C distillée
 $1 \text{ mol} / 10^7$ ionisée
 $\alpha = 10^{-7}$



$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$[H_2O] = 1 - 10^{-7} \approx 1$$

LAM

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \approx 10^{-14}$$

$= K = \text{produit ionique } H_2O$

$$10^{-14}$$

$$\text{colg } 10^{-7} = \lg 10^7 = 7$$

$$\text{colg } 10^{-14} = \text{colg } 14$$

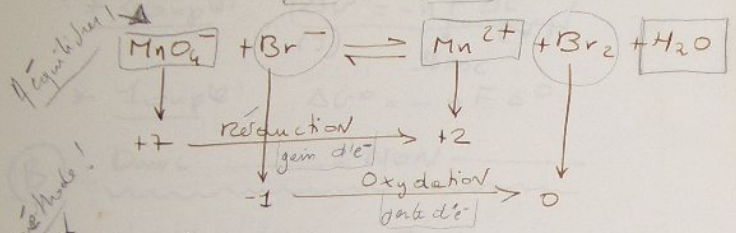
$$\text{colg } [H^+] + \text{colg } [OH^-] = \text{colg } K$$

$$pH + p(OH) = pK$$

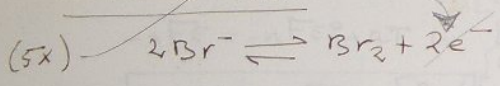
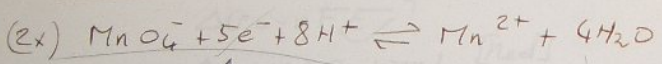
H_2O distillée
 $= 7$

Oxydant : corps accepteur d'électrons
 Réducteur : donneur d'électrons
 Oxydo + Réduction
 perte e⁻ gain e⁻

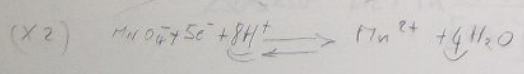
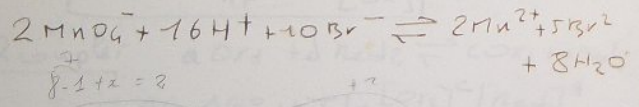
$x - 8 = -1$
 $\Rightarrow x = +8 - 1 = +7$



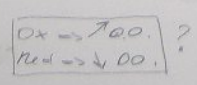
1/2 équation red.
 pas de H₂O!



R^o globale



étapes



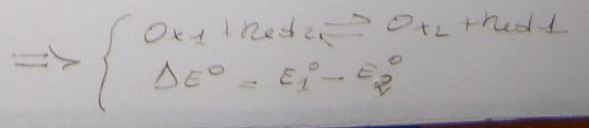
II Couple Ox. Red.

- 1) s'écrit Ox/red
- 2) caractérisé par 1/2 R^o équilibre des sens de la Réduction par convention
 $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$
ou gain d'électrons
- 3) son pot. standard electrode
 $E^0(Ox/red) = E^0(Ox/red) - E^0(H^+/H_2)$
|| 0

Force d'un couple Ox. Red. s'établit par comparaison avec 1 autre couple Red et Ox.

Si $E_1^0(Ox_1/red_1) > E_2^0(Ox_2/red_2)$
 cela signifie que couple (1) ⊕ oxydant que couple (2)
 $E_1^0 \uparrow Ox_1/red_1$
 $E_2^0 \uparrow Ox_2/red_2$

oxydant (1) ⊕ oxydant que oxydant (2)
 réducteur (2) ⊕ réducteur que réducteur (1)
 oxydant (1) réagit spontanément avec réducteur (2)

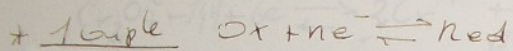


(A) Dans conditions standard

* 2 couples $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$
 (J) \downarrow 96500 (C) (V)

* 1 couple $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$

(B) Dans Non

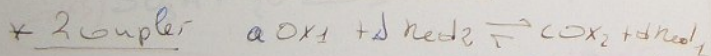


$\Delta G = -nFE$?

$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$

$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$

$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$



$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[Ox_2]^c [Red_1]^d}{[Ox_1]^a [Red_2]^b}$

$-nF\Delta E = -nF\Delta E^{\circ} + RT \ln$

$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{produits}}{\text{réactifs}}$

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

A l'équilibre : $\Delta E = 0$

$\Delta E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$

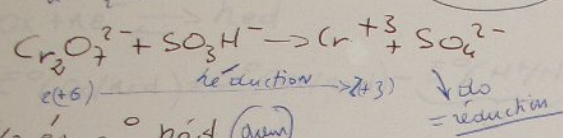
$\Delta E^{\circ} = \frac{0,06}{n} \log K$

$$2n - 14 = -2$$

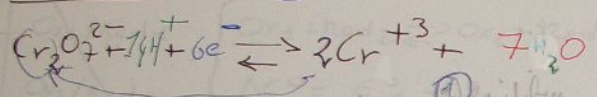
$$2n = 12$$

$$n = \frac{12}{2} = 6$$

Méthode
Equilibrier
de redox

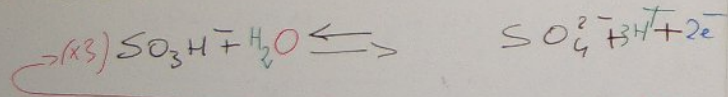


A ① 1/2 équation red (open)

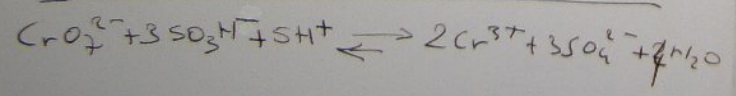
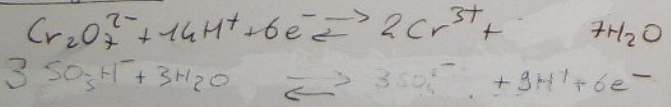


- ② égalité n) oxygène H_2O
- ③ " n) Hydrogène H^+
- ④ équilibre charges $14 - 2 = 12 \text{ e}^- \rightarrow 2 \times 3 = 6 \Rightarrow (-6)$

B 1/2 équation ox. (A+B)

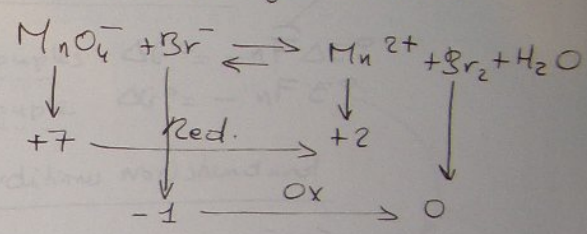


C n° globale, m) n) d'électrons échangés

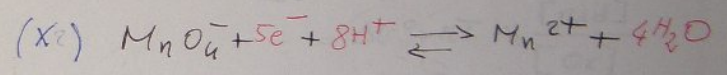


$\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$
oxydation = perte d'électrons
oxydant = accepteur d'électrons
avec ici $[\text{Br}_2]$ l'oxydant et le réduct

Red Ox



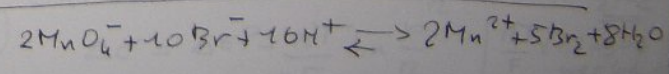
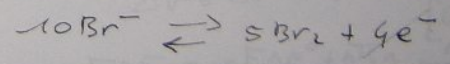
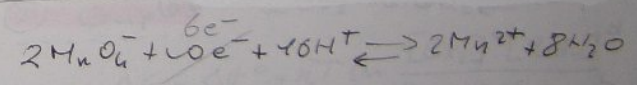
1/2 équation red



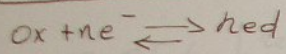
1/2 équation ox



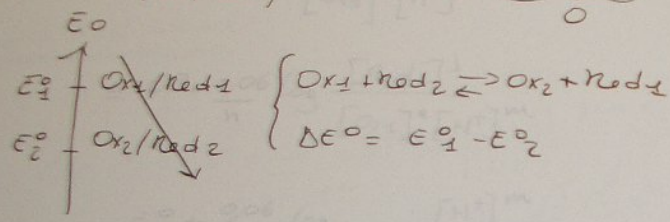
log lolole



OX / RED



$E^{\circ}(Ox/red) = E^{\circ}(Ox/red) - \underbrace{E^{\circ}(H^+/H_2)}_0$



$E^{\circ} pH = E^{\circ} - \frac{0,06}{n} pH$

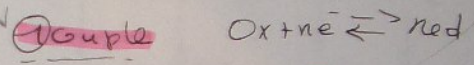
$\Delta G = -nFE^{\circ}$ ou $-nF\Delta E$

Conditions standard $\rightarrow 25^{\circ}C$

② Couples $\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ}$

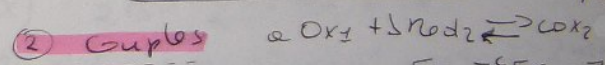
① Couple $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$

Conditions non standard



$\Delta G = -nFE$
 $= \Delta G^{\circ} + nT \ln \frac{[red]}{[ox]}$
 $= -nFE^{\circ} + nT \ln \frac{[red]}{[ox]}$

$(\div -nF) \Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{nT}{nF} \ln \frac{[red]}{[ox]}$

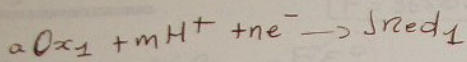


$\Delta G = \Delta G^{\circ} + nT \ln \frac{[Ox_2]^c [red_1]^d}{[Ox_1]^a [red_2]^b}$

$-nF\Delta E = -nF\Delta E^{\circ} + nT \ln \frac{P}{R}$
 $(\div -nF) \Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{nT}{nF} \ln \frac{P}{R}$

$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{P}{R}$

equilibre $\Delta E = 0 \quad \Delta E^{\circ} = \frac{nT}{nF} \ln \frac{P}{R} = \frac{0,06}{n} \log \frac{P}{R}$



$$E = E^0 - \frac{nT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{H}^+]^m}$$

$$= E^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{H}^+]^m}$$

$$= E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{H}^+]^m}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_1]^b}$$

$$+ \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^b}$$

$$= E^0 + \frac{0,06 m}{n} \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^b}$$

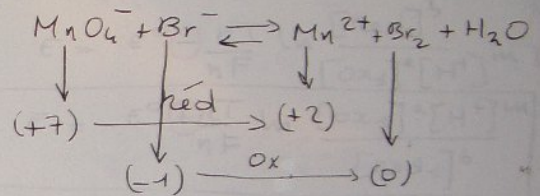
$$E^0_{\text{pH}} = E^0 - 0,06 \frac{m}{n} \text{pH}$$

à savoir par cœur!

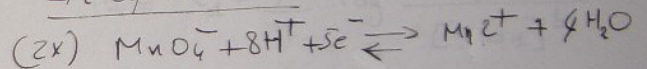
Redox

methode Wry N.

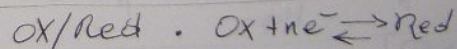
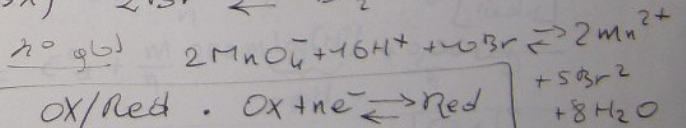
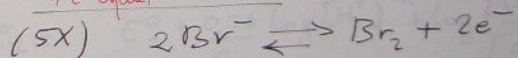
- ① écrire les 2-1/2 no de la serie où le sont
- ② $\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- ③ $\text{H} \rightarrow \text{H}^+$
- ④ charges e^-



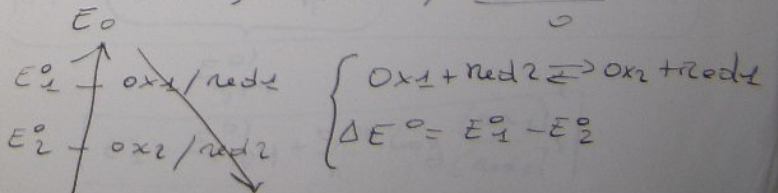
1/2 équation red



1/2 équation ox



$$E^0(\text{ox/red}) = E^0(\text{ox/red}) - \frac{E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)}{0}$$



! à retenir $\xrightarrow{\text{Kernule}}$
Conditions standard

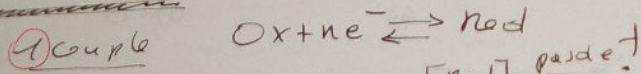
$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ}$$

$$F = 96500 \text{ C/mol}$$

1 couple $\Delta G^{\circ} = -nF E^{\circ}$

2 couples $\Delta G^{\circ} = -nF \Delta E^{\circ}$

OND: Non stand

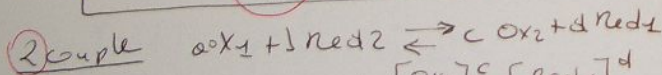


$$\Delta G = -nFE = \Delta G^{\circ} + nT \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$$

$-nFE^{\circ}$

$(\div -nF)$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{nT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$$



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + nT \ln \frac{[Ox_2]^c [Red_1]^d}{[Ox_1]^a [Red_2]^b}$$

$-nF\Delta E - nF\Delta E^{\circ}$

$$(\div -nF) \quad \Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{nT}{nF} \ln \frac{P}{R} = \Delta E^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log \frac{P}{R}$$

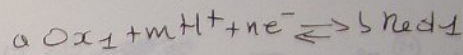
équilibre $\Delta E = 0 \rightarrow K$

$$\Delta E^{\circ} = \frac{nT}{nF} \ln K = \frac{0,06}{n} \log K$$

$$\frac{nT}{F} \ln = 0,06 \log$$

→ pas de ΔE !
 1 couple quelconque

Variation de potentiel, sélection avec la concentration important avec \log !



$$E = E^{\circ} - \frac{nT}{nF} \ln \frac{[Red_1]^b}{[Ox_1]^a [H^+]^m}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{nT}{nF} \ln \frac{[Ox_1]^a [H^+]^m}{[Red_1]^b}$$

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a [H^+]^m}{[Red_1]^b}$$

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log [H^+]^m + \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^b}$$

$$= E_1^{\circ} + \frac{m}{n} 0,06 \log [H^+] + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^b}$$

$-pH$

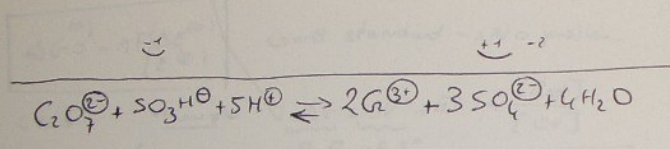
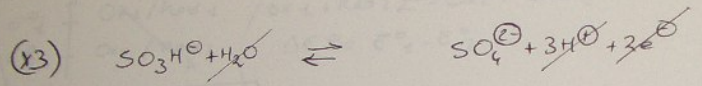
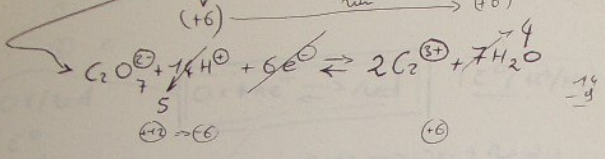
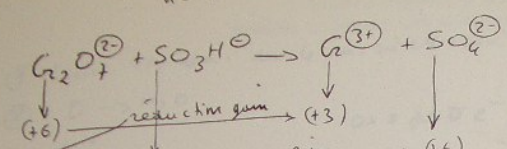
$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{0,06 m}{n} pH + \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^b} \times \frac{0,06}{n}$$

E_1°
 $-1, pH$

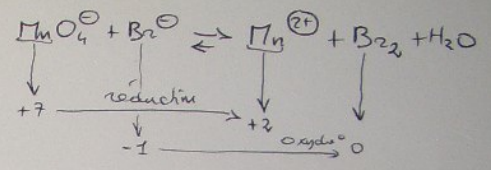
$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{0,06 m}{n} pH + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^b}$$

$n-6+1 = -1$
 $n = +6$

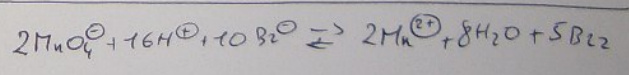
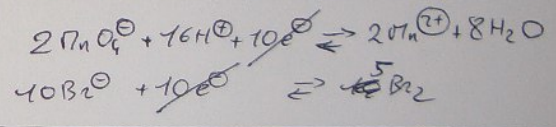
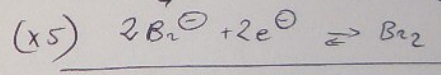
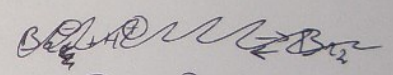
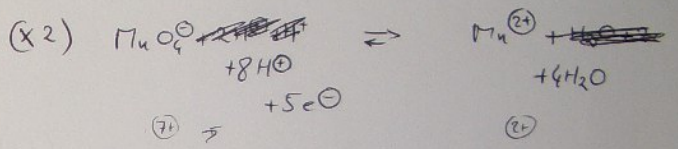
$n-8 = -2$
 $n = +6$



$n-8 = -1$
 $n = +7$



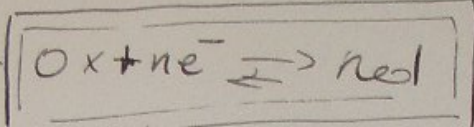
alt
0 H₂O
n n⁺
e⁻



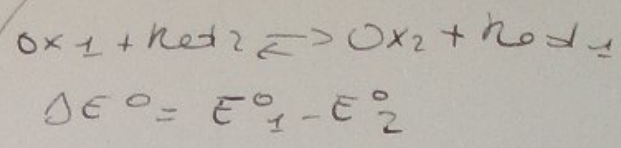
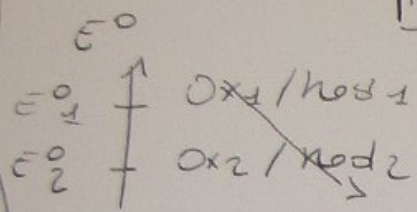
- ① E wire 1/2 red. sur (6 sur) on elle, sou⁺
- ② D → H₂O
- ③ H⁺
- ④ e⁻

ox = perte e⁻

ox/red



$$\boxed{E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0}$$



$$\boxed{\Delta G = -nF \frac{\Delta E^\circ}{E^\circ}}$$

and standard → no problem

CNS. 1 couple

$$\Delta G = \Delta G^\circ + nT \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

$$-nF E = -nF E^\circ$$

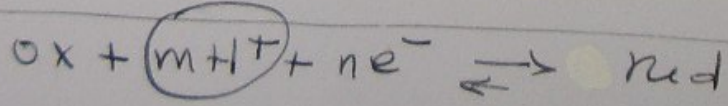
↑
prise Δ!

$$\boxed{E = E^\circ - \frac{nT}{nF} \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}}$$

2 couple

(+ Δ)

$$\boxed{\frac{nT}{F} \ln = 0,06 \log}$$



$$E = E^\circ + \frac{nT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{red}]}$$

explicito
~~...~~

$$k = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{nT}} = e^{-\frac{-nF E^\circ}{nT}}$$

$$= E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{red}]}$$

$$= k = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{nT}}$$

$$= E^\circ - \frac{0,06}{n} m \text{ pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{red}]}$$