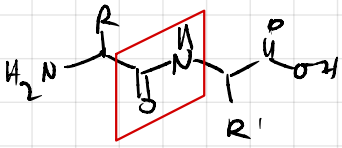
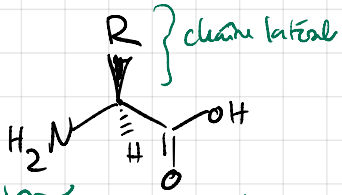
Acides aminés

20 aa. → protéines, liaison peptidique





$pK_a \sim 10$ — amine → base — acide carboxylique — $pK_a \sim 4$

p. ex R = $-CH_3$ alanine

$-CH_2-OH$ sérine

$-CH_2-CH_2-COOH$ glutamate

$-(CH_2)_4-NH_2$ lysine

ionisation des a.a.

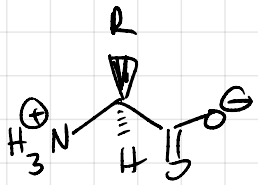
- milieu acide : $-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons -NH_3^+$

  aa → cation $\quad pK_a' \approx 10$

- milieu basique $\quad -COOH \rightleftharpoons -COO^- + H^+$

  aa → anion $\quad pK \simeq 2-5$

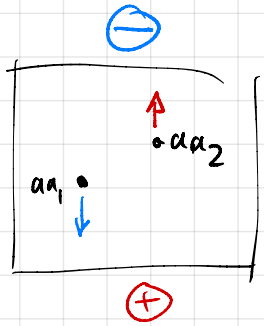
- point isoélectrique



$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_a')$$

globalement neutre

zwitterion.



Acides et bases de Lewis

phase gazeuse ou solvant inerte $\Rightarrow$ H^+ peut être absent $\Rightarrow$ modèle de LEWIS

Acide de Lewis : accepteur de paire d'e^-

p.ex BF_3

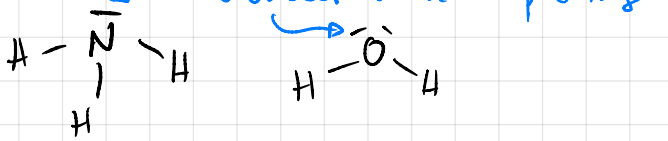
cation H^+, Li^+, Al^{3+}

Base de Lewis : donneur de paire d'é

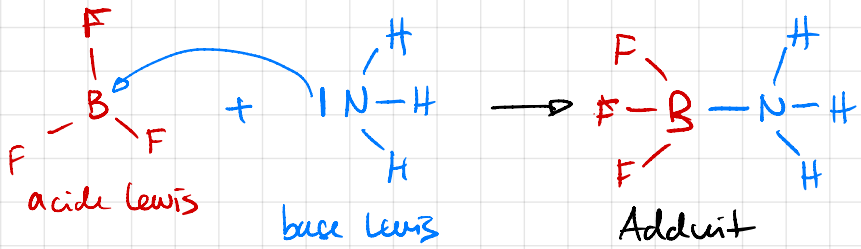
p.ex. H_2O, NH_3, F^-, HO^-

Exemple : ammoniac $\rightarrow$ base Lewis

doublet e^- non partagé

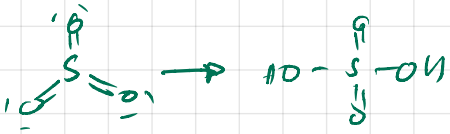


Adduit acide-base de Lewis

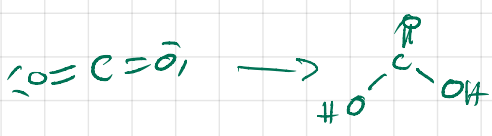


$$BF_3(s) + NH_3(g) \rightleftharpoons F_3BNH_3(g)$$

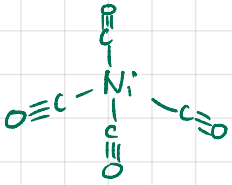
$$SO_3(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_4(l)$$



$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$



$$Ni(s) + 4\,CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$



$$Ti^{4+} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons TiCl_4$$

Chapitre 8 — réactions rédox — demi-réactions

① $Fe + Cl_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2Cl^-$

$0 \quad 0 \quad +II \quad -I$ degré d'oxydation

fer → fournit e^- au chlore — réducteur

chlore → prélève e^- au fer — oxydant

2 demi-réactions

② $Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$

③ $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2 \cdot Cl^-$

} couples rédox

→ direction : sens d'une réduction

$$\underline{Ox} + n \cdot e^- \longrightarrow \underline{Red}$$

Red/Ox couples rédox

Fe^{2+}/Fe $\quad Cl_2/Cl^-$

Equilibrages des réactions rédox

Forme générale $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$

$\Rightarrow$ 1) $Ox_1 + ne^- \longrightarrow Red_1$

2) $-\left(Ox_2 + ne^- \longrightarrow Red_2\right)$

e^- disparaissent dans la somme !

1 + 2) $Ox_1 + Red_2 \longrightarrow Red_1 + Ox_2$

Méthode :

1) ID réactifs dont n° d'ox change
2) déterminer variation n° d'ox pour Red / Ox
3) Demi-réaction : équilibrer n° e^-
4) → bilan des masses.

Exemple

$\delta Fe^{2+} + \varepsilon MnO_4^- + \zeta H^+ \longrightarrow \eta Fe^{3+} + \theta Mn^{2+} + \lambda H_2O$

$+II \quad +VII \; -II \quad +I \quad +III \quad +II \quad -I \; -II$

Oxydant : $Mn^{+VII} + 5e^- \longrightarrow Mn^{+II}$

Réducteur : $-5 \cdot \left(Fe^{+III} + e^- \longrightarrow Fe^{+II} \right)$

$5 \cdot Fe^{+II} + Mn^{+VII} + 5e^- \longrightarrow 5\,Fe^{+III} + 5e^- + Mn^{+II}$

$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+}$?

$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

bilan des charges

$10 - 1 + 8 = 15 + 2 = 17$ ✓

Anode / Cathode → sur stylo

anode : oxidation (anode : chargé négativement)

cathode : réduction (cathode : chargé positivement)

Demi - piles

① $Cu(s) + 2Ag^+(aq.) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

Cu(s) : électrode en cuivre — $2Ag(s)$: électrode en argent

décomposer ↓

demi - réactions

② $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ anode ← oxidation

③ $2Ag^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Ag(s)$ cathode → réduction

seul échange d'électrons → circuit électrique (pas d'autres réactions chimiques !)

électrode baignant dans solutions des ions

↳ demi pile

Cellule galvanique → slide

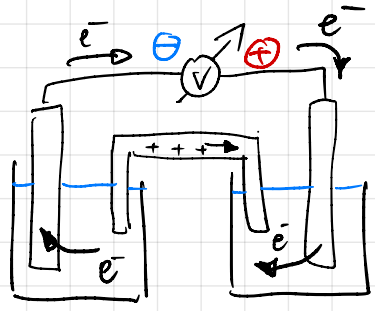
Force électromotrice d'une pile

force électromotrice (f.é.m) : (voltage, tension) ΔE [volt]

↳ grandeur int. : travail électrique

(grandeur ext. : charge parcourant le circuit)

Pile :



f.é.m. → $\Delta E \neq 0$ mesure du déséquilibre

$\Delta E = 0$ → équilibre

Enthalpie libre :

pas standard !

$$\Delta G_r = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$J\,mol^{-1}$ C/mol $[V] = J/C$

F : cnst. de Faraday

↳ charge d'une mole e^-

$F = 9.6485 \cdot 10^4\ C\,mol^{-1}$

n : nombre e^- échangé

Potentiel standard

$\Delta G_r^\circ = -n F \cdot \Delta E^\circ$ pour $P = P^\circ = 1$ bar (gaz)
$a = 1$ (ions)

ΔG_r° pour une pile : Loi de Hess $\Rightarrow$ additivité fonctions d'état

$\Rightarrow$ définir couple de référence Red_{ref}/Ox_{ref}

1) $Ox_1 + Red_{ref} \longrightarrow Red_1 + Ox_{ref}$ $\quad \Delta G_r^\circ(1) = -n F \Delta E^\circ(1)$

2) $-\left(Ox_2 + Red_{ref} \longrightarrow Red_2 + Ox_{ref}\right)$ $\quad \Delta G_r^\circ(2) = -n F \Delta E^\circ(2)$

---

3) $Ox_1 + Red_2 \longrightarrow Red_1 + Ox_2$ $\quad \Delta G_r^\circ(3) = \Delta G_r^\circ(1) - \Delta G_r^\circ(2)$

$\Delta E^\circ(3) = \Delta G_r^\circ(3) / nF$

$= \Delta E^\circ(1) - \Delta E^\circ(2)$

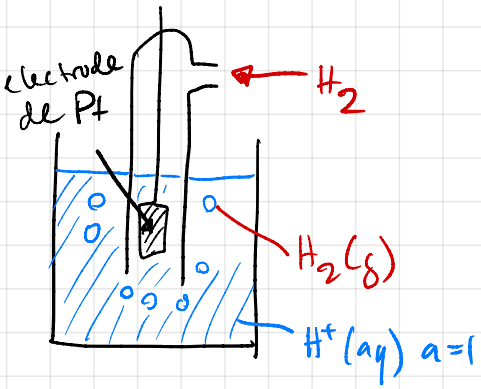
pot. standard

f.é.m., ΔE° pour couple rédox

$\Rightarrow$ pot. standard est toujours par rapport à référence

$Ox_1 + Red_{ref} \longrightarrow Red_1 + Ox_{ref}$ $\quad \Delta G_r^\circ(1) = -nF\Delta E^\circ$

Electrode standard à hydrogène (SHE, standard hydrogen electrode)



électrode inerte → Pt
H^+ avec activité de a=1 (p. ex. ~2M HCl) } difficile électrode virtuel
H_2 avec $p(H_2) \sim 1$ bar

potentiel standard :
vs. couple H^+/H_2 → E^0

E^0 (Ox/Red) vs. SHE :

$2\,Ox + H_2 \rightarrow 2\,Red + 2\,H^+$ $\quad \Delta E^0 = -\dfrac{\Delta G_r^\circ}{2F}$ virtuel mais pour référence.

→ discussion table