

Cours de Chimie MPSI 2024-2025

Quentin Roveillo

11 novembre 2024



Table des matières

1	Molécules et solvants :	3
1	Configuration électronique d'un atome	3
2	Modèle de la liaison covalente	4
3	Polarité des molécules	6
4	Forces intermoléculaires	8
5	Les solvants moléculaires	9
2	Transformation de la matière :	11
1	Description d'un système physico-chimique :	11
2	Transformation chimique d'un système	12
3	État final d'une transformation chimique	13
4	Capacité numérique	15
3	Équilibre acido-basique en solution aqueuse	17
1	Couple acido-basique :	17
2	Constante d'acidité :	18
3	réaction	21
4	Titrage acide-base	22
5	Titrage acido-basique par suivi conductimétrique	23
6	Titrage acido-basique par suivi pH-métrique	25
4	Cinétique chimique :	27
1	Vitesse de réaction	27
2	Lois de vitesse	28
3	Mesures physiques	30
4	Méthode intégrale	31
5	Influence de la température	33
5	Solides cristallins	35
1	Le modèle du cristal parfait	35
2	La structure CFC	36
3	Les différentes familles de cristaux	38
6	Dissolution et précipitation	41
1	Précipitation et dissolution d'un sel	41
2	Solubilité	42
3	Facteurs d'influences	43
7	Réaction d'oxydo-réduction	45
1	Oxydants et réducteurs	45
2	Piles et potentiels	46
3	Réaction d'oxydo-réduction	48
8	Diagramme potentiel-pH	51
1	Rappel sur les diagrammes	51
2	Diagramme potentiel-pH de l'eau	51
3	Diagramme potentiel-pH du fer	52
4	Diagramme potentiel-pH du chlore	53
5	Utilisation des diagrammes potentiel-pH	55

Chimie 1 : Molécules et solvants :

1 Configuration électronique d'un atome

Définition : Composition d'un atome

L'atome est constitué d'un noyau et de son cortège électronique. On note A_ZX :

- Z le nombre de protons dans le noyau et d'électrons dans l'atome. Z représente le nombre de charges de l'atome. Il est aussi appelé numéro atomique.
- N le nombre de neutrons dans le noyau.
- $A = Z + N$ le nombre total de nucléons. A est aussi appelé nombre de masse.

Un atome est électriquement neutre, il contient donc Z électrons.

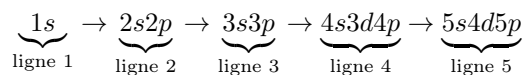
Un **élément chimique** est défini par son numéro atomique Z . Il peut être sous la forme de différents **isotopes** qui possèdent un nombre de masse A différent.

Propriété : Configuration électronique

Les électrons sont répartis dans des couches électroniques associées à un nombre entier n qui se déclinent en sous-couches associées à des lettres $s, p, d, etc.$

On retiendra que pour un atome dans son état fondamental :

- Une sous-couche s contient au maximum deux électrons, une sous-couche p au maximum six électrons et une sous-couche d au maximum dix électrons ;
- Toutes les sous-couches doivent être pleines avant d'en remplir une nouvelle ;
- L'ordre de remplissage des sous-couche est le suivant :



Définition : Électrons de cœur / électrons de valence

Les énergies des divers électrons présents dans un atome n'évoluent pas de façon continue. Il est d'usage de séparer les électrons d'un atome en deux groupes :

- Les électrons de valence qui sont moins liés au noyau ;
- Les électrons de cœur qui sont solidement liés au noyau.

Propriété : Électrons de valence

Les électrons de valence d'un atome sont les électrons occupant les orbitales de nombre quantique principal n le plus élevé et/ou les sous-couches incomplètes.

Définition : Tableau périodique, construction par bloc

Les éléments sont classés par numéros atomiques Z croissants et rangés en colonnes et lignes appelées périodes de façon à ce que les éléments d'une même colonne présentent des propriétés chimiques analogues.

Des considération de mécanique quantique permettent de définir 4 bloc dans le tableau périodique. À partir de la deuxième période on a :

- le bloc s qui constitue les deux premières colonnes plus les deux premiers éléments H et He ;
- le bloc p qui constitue les 6 dernières colonnes ;
- le bloc d qui constitue les 10 colonnes entre le bloc s et le bloc p à partir de la 4^e ligne ;
- le bloc f qui constitue les 14 colonnes entre le bloc s et le bloc d à partir de la 6^e ligne.

	1																18	
I		2																
II																		
III			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
	bloc s		bloc d										bloc p					

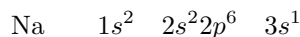
Propriété : Nombre d'électrons de valence

Le nombre d'électrons de valence se déduit de la place d'un élément dans la classification périodique.

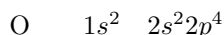
- Pour un élément du bloc s c'est son numéro de colonne ;
- Pour un élément du bloc p c'est son numéro de colonne -10 ;

Exemple :

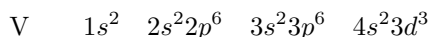
- Le sodium est situé à la période III dans la première colonne du bloc s : il possède un électron de valence et sa configuration électronique est



- L'oxygène est situé à la période II dans la quatrième colonne du bloc p : il possède 6 électrons de valence et sa configuration électronique est



- Le vanadium est à la période IV dans la troisième colonne du bloc d : il possède 5 électrons de valence et sa configuration électronique est

**Exemple :**

En vous aidant de la classification périodique indiquer le nombre d'électrons de valence des éléments suivants : carbone, azote, fluor, phosphore, soufre, chlore.

	1										18
I	1 H	2									2 He
II	3 Li	4 Be									5 B
III	11 Na	12 Mg									6 C
											7 N
											8 O
											9 F
											10 Ne
											13 Al
											14 Si
											15 P
											16 S
											17 Cl
											18 Ar

2 Modèle de la liaison covalente

Definition : Liaison covalente selon Lewis

Une liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun de deux électrons de valence. Les électrons forment alors un doublet liant entre les deux atomes. La liaison est simple si elle est constituée d'un seul doublet liant, elle peut être double si elle est constituée de deux doublets liants ou triple.

Les électrons de valences d'un atome ne sont pas partagés, ils forment des doublets non liants qui sont localisés autour de l'atome.

Remarque : Ordre de grandeur

On donne l'ordre de grandeur de l'énergie molaire d'une liaison covalente ainsi que la distance entre deux atomes lié par liaison covalente :

- $E_{cov} \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $d_{cov} \sim 100 \text{ pm}$

Règle du duet et de l'octet

Les éléments tendent à former des édifices chimiques (molécules ou ions) dans lesquels ils sont entourés de :

- 2 électrons (1 doublet) pour l'hydrogène ;
- 8 électrons (4 doublets) pour les périodes $n \geq 2$;

afin de saturer leurs couche de valence et gagner en stabilité.

Remarque :

Le modèle de Lewis est restreint aux éléments des bloc s et p .

Les éléments du bloc d nécessitent d'utiliser un modèle basé sur la mécanique quantique pour comprendre les liaisons formées.

Definition : Charge formelle

Soit un atome X possédant E électrons de valence. Si au sein d'une molécule X est entouré de P doublets non liants et L doublets liants. Alors X possède une charge formelle :

$$CF = E - 2P - L$$

Propriété : Charge d'une molécule

Si la molécule formée possède une charge q . On peut alors vérifier :

$$q = \sum_i CF_i$$

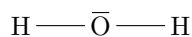
Méthode : Méthode pour trouver le schéma de Lewis d'une molécule

Pour une molécule de charge q , composée de k atomes X_i de nombre d'électrons de valences E_i :

- Déterminer le nombre d'électrons de valence de la molécule : $N = \sum_{i=1}^k E_i - q$;
- Déterminer le nombre de doublets à placer : $D = \frac{N}{2}$;
- Relier chaque atome à ses voisins par un doublet liant.
- Placer les doublets restants de façon à ce que le plus d'atomes respectent la règle du duet ou de l'octet.
- Placer les charges formelles sur chaque atome.

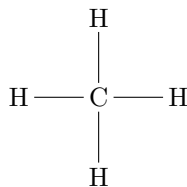
Exemple :

- La molécule d'eau H_2O :



L'atome O possède 6 électrons de valence, 2 doublets non liant et 2 doublet liant : $CF = 6 - 2 \times 2 - 2 = 0$

- La molécule de méthane CH_4 :



L'atome C possède 4 électrons de valence, 0 doublets non liant et 4 doublet liant : $CF = 4 - 0 \times 2 - 4 = 0$

- La molécule de dichlore Cl_2 :



L'atome Cl possède 7 électrons de valence, 3 doublets non liant et 1 doublet liant : $CF = 7 - 3 \times 2 - 1 = 0$

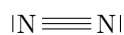
- L'ion hypochlorite ClO^- :



L'atome O possède 6 électrons de valence, 3 doublets non liant et 1 doublet liant : $CF = 6 - 3 \times 2 - 1 = -1$

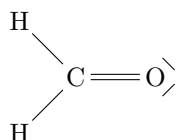
On a bien la somme des charges formelles qui est égale à la charge de l'ion.

- La molécule de diazote N_2 :



L'atome N possède 5 électrons de valence, 1 doublets non liant et 3 doublet liant : $CF = 5 - 1 \times 2 - 3 = 0$

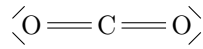
- La molécule de méthanal H_2CO :



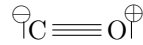
L'atome C possède 4 électrons de valence, 0 doublets non liant et 4 doublet liant : $CF = 4 - 0 \times 2 - 4 = 0$

L'atome O possède 6 électrons de valence, 2 doublets non liant et 2 doublet liant : $CF = 6 - 2 \times 2 - 2 = 0$

- Le dioxyde de carbone CO_2 :



- Le monoxyde de carbone CO :

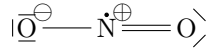


L'atome O possède 6 électrons de valence, 1 doublets non liant et 3 doublet liant : $CF = 6 - 1 \times 2 - 3 = 1$

L'atome C possède 4 électrons de valences, 1 doublets non liant et 3 doublet liant : $CF = 4 - 1 \times 2 - 3 = -1$

On a bien la somme des charges formelles qui est nulle car la molécule n'est pas chargée.

- Le dioxyde d'azote NO₂ :



L'atome O possède 6 électrons de valences, 3 doublets non liant et 1 doublet liant : $CF = 6 - 3 \times 2 - 1 = -1$

L'atome N possède 5 électrons de valences, 1 électron célibataire et 3 doublet liant : $CF = 4 - 1 \times 2 - 1 - 3 = -1$.

On a bien la somme des charges formelles qui est nulle car la molécule n'est pas chargée.

Definition : Radicaux

Si le nombre d'électrons de valence de la molécule est impair, alors il reste un électron célibataire à la fin. La molécule est alors extrêmement réactive car cet électron célibataire va chercher à être très réactif.

Definition : Lacune électronique

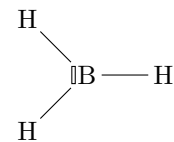
Lorsqu'un atome ne peut pas s'entourer d'un octet d'électrons, il est qualifié d'électrodéficient. Il est schématisé avec une lacune électronique symbolisée par un rectangle vide.

Definition : Hypervalence

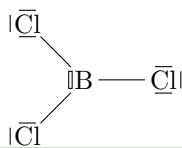
À partir de la troisième ligne incluse, certains atomes peuvent avoir une valence plus grande que 4. On dit que ces atomes sont hypervalent et on ne peut pas prédire ces molécules avec le modèle de Lewis.

Exemple :

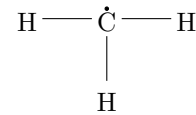
- Le trihydruobore BH₃ :



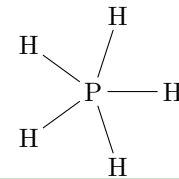
- Le trichlorure d'aluminium AlCl₃ (Z(Al)=13) :



- Le méthyle CH₃ est un composé radical :



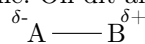
- Le phosphorane PH₅ est un composé hypervalent :



3 Polarité des molécules

Definition : Liaison polaire et électronégativité

Lorsque deux atomes d'éléments chimiques différents sont en liaison covalente, les électrons de valences ne restent pas répartis équitablement entre les deux atomes. Ils sont plus attirés par l'un ou par l'autre des deux atomes, ce qui crée un déséquilibre des charges au niveau de chaque atome. On dit alors que la liaison est polarisée :



L'électronégativité χ d'un élément chimique A quantifie sa propension à s'approprier les électrons d'une liaison covalente qui le lie à B. Ici $\chi_A > \chi_B$ car le nuage électronique est plus proche de A que de B.

Definition : Moment dipolaire d'une liaison

On considère une liaison AB polarisée, on définit le vecteur moment dipolaire $\vec{\mu}$:

$$\overset{\delta^-}{\text{A}} - \overset{\delta^+}{\text{B}} \quad \text{avec } \vec{\mu} = \delta e \times \overrightarrow{AB} \quad \text{de norme } \|\vec{\mu}\| = \delta e d_{AB}$$

où $\vec{\mu}$ est orienté de la charge négative vers la charge positive (ici de A vers B) d_{AB} est la longueur de la liaison AB et δe la charge partielle en coulomb.

L'unité S.I. du moment dipolaire est le coulomb.mètre ($C \cdot m$). Cependant, on utilise beaucoup le Debye (D) :

$$1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Propriété : Évolution dans le tableau

L'électronégativité χ augmente si l'on se déplace dans la classification périodique de la gauche vers la droite ou du bas vers le haut. L'élément le plus électronégatif est le fluor F.

Il existe plusieurs échelles pour évaluer l'électronégativité d'un atome. Ici quelques valeurs tabulées d'électronégativité avec l'échelle de PAULING.

	H	Li	Be	B	C	N	O	F	S	Cl
χ_p	2,20	0,98	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	2,58	3,16

Definition : Forme d'une molécule

Les doublets d'électrons se repoussent car sont chargés négativement : la géométrie la plus stable est celle où les doublets sont les plus éloignés les uns des autres.

Propriété : Méthode VSEPR

On considère un atome A central lié à n atomes X et porteur de p doublets non liants, on note : AX_nE_p

On applique alors :

- On calcule la somme de tous les doublets $n + p$, ce qui permet de savoir comment se répartissent les doublets autour de A ;
- On regarde alors la géométrie de l'ensemble des atomes qui forment la molécule.

Definition : Polarité d'une molécule

On dit qu'une molécule est polaire si le barycentre des charges positives de la molécule ne coïncide pas avec le barycentre des charges négatives.

Propriété : Calcul du moment dipolaire d'une molécule

En première approximation, le moment dipolaire d'une molécule est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons covalentes polarisées de la molécule.

Si son moment dipolaire est non nul alors la molécule est dite polaire, sinon elle est apolaire.

Definition : molécules apolaires

Une molécule apolaire peut être polarisée par l'extérieur de manière transitoire :

- Lorsque la molécule est en présence d'un ion ou d'une molécule polaire, alors elle possède un moment dipolaire induit.
- Lorsque sous l'effet de fluctuations elle possède un moment dipolaire qui est nul en moyenne tout en ayant un moment dipolaire instantané.

Ces deux effets sont plus importants lorsque la molécule est dite polarisable. La polarisabilité d'une molécule est directement liée à sa taille.

Propriété : Polarisation

En présence d'un champ électrique \vec{E} (créé par une molécule polaire avoisinante), une molécule possède alors un moment dipolaire induit supplémentaire

$$\vec{p}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E} \quad \text{où } \alpha \text{ est la polarisabilité de la molécule}$$

La polarisabilité caractérise l'aptitude du nuage électronique d'un atome ou d'une molécule à se déformer sous l'effet d'un champ \vec{E} .

α s'exprime en $C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$ et augmente avec la taille de l'atome ou de la molécule.

4 Forces intermoléculaires

Definition : Interactions de van der Waals

Les interactions de van der Waals sont les interactions électrostatiques attractives qui s'établissent entre les charges dipolaires de deux édifices chimiques. On distingue les interactions :

- de type Keesom : interaction entre deux dipôles permanents (entre deux molécules polaires) ;
- de type Debye : interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (entre une molécule polaire et une molécule apolaire) ;
- de type London : interaction entre un dipôle instantané et le dipôle qu'il induit (entre deux molécules apolaires).

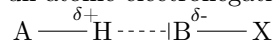
Propriété : Additivité des interactions

Pour une molécule apolaire, on peut lui attribuer un moment dipolaire instantané et un moment dipolaire induit si elle est en présence d'une molécule ionique ou polarisée. On retiendra que l'interaction entre deux molécules est la somme des interaction suivantes :

- deux molécules polaires : Keesom + Debye + London ;
- deux molécules apolaires : London ;
- une molécules apolaire et une molécule polaire : Debye + London.

Definition : Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est l'interaction attractive qui s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif A et un doublet non liant d'électrons porté par un atome électronégatif B .



A et B étant le plus souvent des atomes de fluor (F), d'oxygène (O) ou d'azote (N).

Remarque : Ordre de grandeur

- Liaison covalente : $E_{\text{cov}} = 200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Interaction VdW : $E_{\text{VdW}} = 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Liaison hydrogène : $E_{\text{H}} = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Definition : Température de changement d'état

Lors d'un changement d'état, on change la distance moyenne entre les molécules leurs orientations. Pour chaque état de la matière on a donc des interactions intermoléculaires de différentes intensités :

État de la matière	Intensité des interactions
Solide	forte
Liquide	Intermédiaire
Gazeux	Faible

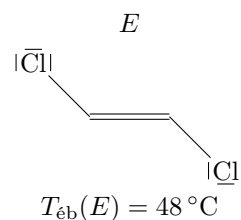
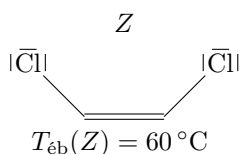
La température de changement d'état correspond à l'énergie d'agitation thermique nécessaire pour diminuer les interactions de van der Waals. On retiendra qu'entre deux composés, celui dont la température de changement d'état est la plus élevée est celui dont l'interaction intermoléculaire est la plus intense.

Propriété : Influence du moment dipolaire

L'existence de moment dipolaire permanent favorise la cohésion entre les molécules. Une molécule polaire aura une température de changement d'état supérieure par rapport à une molécule apolaire semblable.

Exemple :

Les deux isomères de configuration du 1,2-dichloroéthène :

**Propriété : Influence de la polarisabilité**

Plus les atomes composant la molécule sont gros, plus la molécule est polarisable et plus les interactions de cohésion seront intenses.

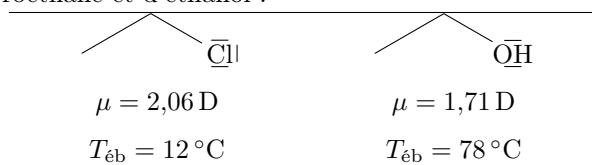
On observe donc une augmentation de la température de changement d'état avec la taille des molécules.

Remarque : Cas particulier :

Pour des molécules présentant des liaisons hydrogènes comme HF, H₂O, NH₃, on observe que la température de changement d'état est plus élevée car l'interaction intermoléculaire est plus intense.

Exemple :

Considérons les molécules de chloroéthane et d'éthanol :



Les interactions de van der Waals sont plus intenses pour le chloroéthane (moment dipolaire plus élevé et plus forte polarisabilité) mais les liaisons hydrogènes de l'éthanol sont plus intenses.

5 Les solvants moléculaires

Definition : Solvant

Une solution est un mélange homogène de deux substances au moins, obtenu par la dissolution de l'une dans l'autre. La substance minoritaire est le soluté et la majoritaire le solvant.

Propriété : Permittivité électrique relative

La permittivité électrique caractérise l'intensité de l'interaction coulombienne entre deux ions de charges opposées $q_1 q_2 < 0$ soit $\vec{F}_{2 \rightarrow 1} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \vec{u}_{2 \rightarrow 1}$ donc plus ϵ_r est grand, plus les ions seront dissociés car l'interaction coulombienne est moins forte.

Propriété : Le moment dipolaire

Une molécule de solvant de moment dipolaire \vec{p} va pouvoir polariser une liaison afin de faciliter la dissociation d'une espèce dans le solvant sous forme ionique.

**Propriété : Proticité du solvant**

La proticité d'un solvant est la capacité d'un solvant à intervenir dans une liaison hydrogène. On dit alors que le solvant est protique.

Propriété : Solubilité

Un soluté A est soluble dans un solvant S si les interactions A-S sont aussi fortes que les interactions A-A ou S-S.

On en déduit la règle empirique qu'un composé est soluble dans un solvant si les deux molécules possèdent des propriétés similaires (moment dipolaire, proticité).

Propriété : Miscibilité de deux solvants

Deux solvants S et S' sont miscibles s'ils présentent des interactions similaires entre eux.

		1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
		1 1.0079 H Hydrogène	2 4 9.0122 Be Béryllium		21 44.956 Sc Scandium	22 47.867 Ti Titane	23 50.942 V Vanadium	24 51.996 Cr Chrome	25 54.938 Mn Manganèse	26 55.845 Fe Fer	27 58.933 Co Cobalt	28 58.693 Ni Nickel	29 63.546 Cu Cuivre	30 65.39 Zn Zinc	31 69.723 Ga Gallium	32 72.64 Ge Germanium	33 74.922 As Arsenic	34 78.96 Se Sélénium	35 79.904 Br Brome	36 83.8 Kr Krypton		
		3 6.941 Li Lithium	12 24.305 Mg Magnésium		19 39.098 K Potassium	20 40.078 Ca Calcium																
		11 22.990 Na Sodium																			18 39.948 Ar Argon	
					37 85.468 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.906 Y Yttrium	40 91.224 Zr Zirconium	41 92.906 Nb Niobium	42 95.94 Mo Molybdène	43 96 Tc Technétium	44 101.07 Ru Ruthénium	45 102.91 Rh Rhodium	46 106.42 Pd Palladium	47 107.87 Ag Argent	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.71 Sn Étain	51 121.76 Sb Antimoine	52 127.6 Te Tellure	53 126.9 I Iode	54 131.29 Xe Xénon
					55 132.91 Cs Césium	56 137.33 Ba Baryum	57-71 La-Lu Lanthanide	72 178.49 Hf Hafnium	73 180.95 Ta Tantale	74 183.84 W Tungstène	75 186.21 Re Rhenium	76 190.23 Os Osmium	77 192.22 Ir Iridium	78 195.08 Pt Platine	79 196.97 Au Or	80 200.59 Hg Mercure	81 204.38 Tl Thallium	82 207.2 Pb Plomb	83 208.98 Bi Bismuth	84 209 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon
					87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89-103 Ac-Lr Actinide	104 261 Rf Rutherfordium	105 262 Db Dubnium	106 266 Sg Seaborgium	107 264 Bh Bohrium	108 277 Hs Hassium	109 268 Mt Meitnerium	110 281 Ds Darmstadtium	111 280 Rg Roentgenium	112 285 Uub Ununbium	113 284 Uut Ununtrium	114 289 Uuq Ununquadium	115 288 Uup Ununpentium	116 293 Uuh Ununhexium	117 292 Uus Ununseptium	118 294 Uuo Ununoctium

Z	(g/mol)
Symbole	Nom

antif-Ciel

Lanthanides/Actinides

Gaz nobles

Halogènes

Non-métaux

Métaux pauvres

Métaux de transition

Alcalino-terreux

Alcalins

Chimie 2 : Transformation de la matière :

1 Description d'un système physico-chimique :

Definition : Corps pur

Les corps purs sont des systèmes composés d'un seul type de particule. Toutes les particules sont identiques.

Definition : Mélanges

Un mélange contient plusieurs espèces chimiques A_i . Pour le décrire, il faut indiquer sa composition en recensant les espèces présentes avec leurs états physiques.

Definition : Solution aqueuses

Une solution est un mélange monophasique dans lequel $\text{H}_2\text{O}(l)$ est ultra-majoritaire. Cette espèce est appelée solvant. Les espèces minoritaires sont appelées solutés.

Definition : Variables d'états extensives/intensives

On appelle variables d'état les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système. Elles sont de deux types :

- Une variable extensive est une variable qui dépend de la taille du système.
- Une variable intensive est une variable qui ne dépend pas de la taille du système.

Remarque :

Le rapport de deux variables extensives donne une variable intensive. Par exemple : la masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$; le volume massique $\nu = \frac{V}{m}$; le volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$.

Méthode : Description d'une solution aqueuse

On peut décrire la composition chimique d'une solution, de volume V , composée de N solutés A_i à l'aide des variables suivantes :

- Variable extensive : la quantité de matière de chaque constituant : n_i ;
- Variable intensive : la concentration molaire de chaque constituant : $[A_i] = \frac{n_i}{V}$;

Remarque :

En fonction de la situation on optera pour l'utilisation des variables intensives ou extensives.

Méthode : Description d'un mélange gazeux idéal

On peut décrire la composition chimique d'un mélange idéal de gaz, de volume V , de pression P composée de N solutés A_i à l'aide des variables suivantes :

- On considère le gaz comme parfait, soit n_{tot} la quantité de matière totale du gaz tous constituants confondus :

$$PV = n_{\text{tot}}RT \quad \text{avec } R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et T la température du mélange en kelvin.

- Variable extensive : la quantité de matière de chaque constituant : n_i ;
- Variable intensive : la fraction molaire de chaque constituant : $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$;
- Variable intensive : on définit la pression partielle du constituant A_i comme la pression du système de volume V à la température T si A_i était seul :

$$P(A_i) = \frac{n_i RT}{V}$$

Loi de Dalton

En combinant la définition de la pression partielle et la loi des gaz parfaits appliquée au mélange total :

$$P(A_i) = \frac{n_i RT}{V} \quad P = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V} \quad \Longleftarrow \quad \frac{P(A_i)}{P} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = x_i$$

On peut alors calculer la pression partielle d'un constituant et la pression totale :

$$P_i = x_i P \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^k P_i = P$$

2 Transformation chimique d'un système

Definition : Transformation chimique

Une transformation chimique est une transformation mettant en jeu une modification des espèces chimiques, de leur nature et de leur quantité de matière.

Propriété : Réaction chimique

Une réaction chimique est définie par une équation bilan et est caractérisée par une constante thermodynamique $K^\circ(T)$ appelée constante d'équilibre, dont la valeur dépend de la température T du système.

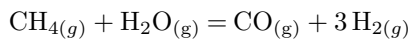
On modélise une réaction chimique faisant intervenir k constituants A_i par l'équation de la réaction :

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A_i . On note :

- $\nu_i > 0$ si A_i est un produit ;
- $\nu_i < 0$ si A_i est un réactif.

Exemple :



Definition : Avancement molaire

On définit alors l'avancement molaire ξ comme :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i}$$

Propriété : Tableau d'avancement

Un tableau d'avancement consiste à reporter les quantités de matière (en mol) à l'instant initial, et à un instant quelconque pendant la transformation :

	$\text{CH}_4(g)$	+	$\text{H}_2\text{O}(g)$	=	$\text{CO}(g)$	+	$3 \text{H}_2(g)$
EI	n_1		n_2		n_3		n_4
EF	$n_1 - \xi_f$		$n_2 - \xi_f$		$n_3 + \xi_f$		$n_4 + \xi_f$

Avec ξ_f la valeur de l'avancement à la fin de la réaction qu'on appelle avancement final.

Remarque : Avancement volumiques

Lorsque le volume V du système est constant on peut exprimer le tableau d'avancement en fonction de l'avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$ en divisant toutes les cases du tableau par V . On obtient alors :

	$\text{CH}_4(g)$	+	$\text{H}_2\text{O}(g)$	=	$\text{CO}(g)$	+	$3 \text{H}_2\text{gaz}$
EI	C_1		C_2		C_3		C_4
EF	$C_1 - x_f$		$C_2 - x_f$		$C_3 + x_f$		$C_4 + x_f$

Definition : Réaction totale

Une réaction est totale si elle se poursuit jusqu'à épuisement d'au moins un réactif. On dit alors que le ou les réactifs manquant sont **limitants**. L'avancement final est alors égal à l'avancement maximal de la réaction : $\xi_f = \xi_{\max}$

Definition : Taux d'avancement

On définit le taux d'avancement comme le rapport entre l'avancement final de la réaction et son avancement maximal si la réaction était totale :

$$\tau = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$$

Definition : Quotient de réaction

On définit alors le quotient de réaction qui est une grandeur adimensionnelle instantanée définie par :

$$Q(t) = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}(t)$$

avec a_i l'activité chimique de l'espèce A_i qui dépend de la phase de l'espèce et de ses variables d'états.

Propriété : Activité chimique

corps pur		mélange		
phase condensée	phase gazeuse	solvant	soluté au sein d'une solution très diluée	gaz parfait au sein d'un mélange de gaz parfaits
$a_i = 1$	$a_i = \frac{P}{P^\circ}$	$a_i = 1$	$a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$

avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la concentration de référence appelée concentration standard ; et $P^\circ = 1 \text{ bar}$ est la pression de référence appelée pression standard.

3 État final d'une transformation chimique

Definition : Équilibre thermodynamique

Un système fermé est à l'équilibre thermodynamique quand sa température T , sa pression P et sa composition chimique n'évoluent plus.

Loi de l'équilibre thermodynamique

À l'équilibre thermodynamique l'avancement de la réaction vaut ξ_{eq} et on a :

$$Q_{\text{req}} = \prod_{i=1}^k a_{\text{eq}}^{\nu_i}(A_i) = K^\circ(T)$$

où $K^\circ(T)$ est la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction chimique étudiée.

Propriété : Constante d'équilibre

Une réaction chimique caractérisée par une constante d'équilibre K° est dite :

- favorisée dans le sens direct si $K^\circ > 1$;
- défavorisée dans le sens direct si $K^\circ < 1$ (favorisée dans le sens indirect).

À l'équilibre on peut écrire la constante d'équilibre K_{direct}° associée au sens direct d'équation de réaction :

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0 \implies K_{\text{direct}}^\circ = \prod_{i=1}^k a_{\text{eq}}^{\nu_i}(A_i)$$

À l'équilibre on peut écrire la constante d'équilibre $K_{\text{indirect}}^\circ$ associée au sens indirect d'équation de réaction :

$$\sum_{i=1}^k -\nu_i A_i = 0 \implies K_{\text{indirect}}^\circ = \prod_{i=1}^k a_{\text{eq}}^{-\nu_i}(A_i) = \frac{1}{K_{\text{direct}}^\circ}$$

Propriété : Réaction très peu avancée

Dans le cas où $K \ll 1$ On parle de réaction très limitée ou très peu avancée. On peut effectuer les simplifications suivantes sur le tableau d'avancement :

	$\text{CH}_4(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	=	$\text{CO}(\text{g})$	+	$3 \text{H}_2(\text{g})$
EI	n_1		n_2		0		0
EF	$n_1 - \xi_{\text{eq}} \approx n_1$		$n_2 - \xi_{\text{eq}} \approx n_2$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

Propriété : Réaction quantitative

Dans le cas où $K \gg 1$ On parle de réaction quantitative ou très avancée. On peut effectuer les simplifications suivantes sur le tableau d'avancement :

	$\text{CH}_4(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	=	CO_{gaz}	+	$3 \text{H}_{2\text{gaz}}$
EI	n_0		n_0		0		0
EF	$n_0 - \xi_{\text{eq}} \approx \epsilon$		$n_0 - \xi_{\text{eq}} \approx \epsilon$		$\xi_{\text{eq}} \approx n_0$		$\xi_{\text{eq}} \approx n_0$

Propriété : Réaction totale

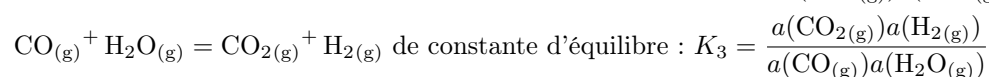
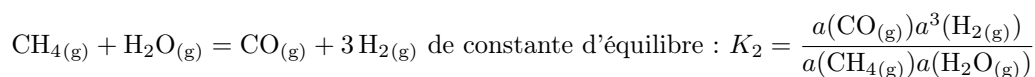
Une réaction totale est une réaction où l'état d'équilibre thermodynamique n'est pas atteint.

Méthode : Déterminer la constante d'équilibre

- Faire une combinaison linéaire des différentes réactions dont la constante d'équilibre est connue pour obtenir la réaction cherchée.
- chaque fois que vous ajoutez deux réactions, vous multipliez les constantes d'équilibre.
- chaque fois que vous faites la soustraction de deux réactions vous divisez les constantes d'équilibre.
- Vous pouvez alors exprimer la constante d'équilibre.

Exemple : $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Supposons connues les constantes d'équilibre des réactions suivantes à la température T :



Calculons $K_1 = 1/(K_2 K_3)$

Méthode : Détermination du sens d'évolution spontanée

- Calculer le quotient de réaction à l'état initial $Q(t=0)$;
- Comparer $Q(t=0)$ avec K :
 - Si $K > Q(t=0)$ l'évolution se fait dans le sens direct ;
 - si $K = Q(t=0)$ le système est déjà à l'équilibre thermodynamique et n'évolue pas ;
 - si $K < Q(t=0)$ l'évolution se fait dans le sens indirect.

Méthode : Déterminer l'état final d'un système

- Écrire l'équation bilan de la réaction et le tableau d'avancement correspondant.
- Pour les systèmes en phase gazeuse, ajouter une colonne quantité totale de gaz à exprimer en fonction de ξ_{eq} .
- Exprimer le quotient Q_{eq} de la réaction à l'équilibre en fonction de ξ_{eq} ;
- Pour les systèmes en phase gazeuse, exprimer $P(A_i) = x_i P_{\text{tot}}$ en fonction de ξ_{eq} .
- Écrire la loi de l'équilibre $Q_{\text{eq}} = K^\circ$ et en déduire l'équation vérifiée par ξ_{eq} .
- Résoudre l'équation pour déterminer ξ_{eq} ;
- En déduire la composition du mélange dans l'état final.

Exemple : Sens d'évolution spontanée

Le chlorure de sulfuryle est une molécule qui permet de chlorer des composés organiques. On considère la réaction de dissociation du chlorure de sulfuryle dont l'équation est :



La constante d'équilibre thermodynamique vaut $K^\circ = 2,0$ à $T = 102^\circ\text{C}$

Dans une enceinte initialement vide, à 102°C , sous une pression constante $P_{\text{tot}} = P^\circ = 1,00$ bar, on introduit désormais 1,00 mol de chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 , 5,00 mol de dichlore Cl_2 et 5,00 mol de dioxyde de soufre SO_2 . Déterminer la composition du système à l'état final.

Exprimons le quotient de réaction initial :

$$Q_{r,i} = \frac{P_i(\text{SO}_2)P_i(\text{Cl}_2)}{P_i(\text{SO}_2\text{Cl}_2)P^\circ} \quad P_i(\text{SO}_2) = P_i(\text{Cl}_2) = \frac{5}{11}P_{\text{tot}} \quad P_i(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = \frac{1}{11}P_{\text{tot}}$$

On obtient alors : $Q_{r,i} = \frac{25}{11} > K^\circ$ la réaction se fait dans le sens indirect.

Déterminons l'état final, pour cela dressons le tableau d'avancement :

	$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	$=$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	Total
EI	n_1		n_2		n_2	$2n_2 + n_1$
EF	$n_1 + \xi_{\text{eq}}$		$n_2 - \xi_{\text{eq}}$		$n_2 - \xi_{\text{eq}}$	$2n_2 + n_1 - \xi_{\text{eq}}$

On exprime les activités des constituants à l'équilibre :

$$P_{\text{eq}}(\text{Cl}_2) = P_{\text{eq}}(\text{SO}_2) = \frac{n_2 - \xi_{\text{eq}}}{2n_2 + n_1 - \xi_{\text{eq}}} P_{\text{tot}} \quad P_{\text{eq}}(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = \frac{n_1 + \xi_{\text{eq}}}{2n_2 + n_1 - \xi_{\text{eq}}}$$

On applique alors la loi de l'équilibre :

$$Q_{r,\text{eq}} = K^\circ \implies \frac{(n_2 - \xi_{\text{eq}})^2}{(n_1 + \xi_{\text{eq}})(2n_2 + n_1 - \xi_{\text{eq}})} \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} = K^\circ$$

On peut faire apparaître le taux d'avancement car $\xi_{\text{max}} = n_2$ soit $\tau_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{n_2}$:

$$\frac{(1 - \tau_{\text{eq}})^2}{\left(\frac{n_1}{n_2} + \tau_{\text{eq}}\right) \left(2 + \frac{n_1}{n_2} - \tau_{\text{eq}}\right)} = K^\circ$$

Cette équation possède deux solutions : $\tau_{\text{eq}1} = 0,05 < 1$ et $\tau_{\text{eq}2} = 1,05 > 1$ on ne garde donc que la solution $\tau_{\text{eq}1}$.

4 Capacité numérique

Definition : Méthode dichotomique

Le principe de l'algorithme dichotomique est de partir d'un intervalle $[a_0, b_0]$ où l'on sait qu'une fonction f donné s'annule (fonction monotone sur $[a_0, b_0]$ avec $f(a) \times f(b) < 0$). La méthode est décrite ci-dessous :

- On teste alors successivement $f(m)$ avec m le milieu de l'intervalle : $m = \frac{a_0 + b_0}{2}$.
- Si $f(m)$ est du même signe que $f(a)$ alors on réduit l'intervalle à $[a_1, b_0]$ avec $a_1 = m$.
- Sinon on réduit l'intervalle à $[a_0, b_1]$ avec $b_1 = m$.
- On arrête lorsque la taille de l'intervalle est à la bonne précision 2ϵ choisie.

Propriété : Fonction de recherche dichotomique

```
def Dichot(a,b,f,eps):
    g=a
    d=b
    m=(g+d)/2
    while (d-g)/2>eps:
        if f(g)*f(m)>0:
```

```

    g=m
else:
    d=m
m=(g+d)/2
return m

```

Propriété : Capacité numérique 4

Déterminer, à l'aide de python, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une réaction à partir des conditions initiales et valeur de la constante d'équilibre.

Exemple : Formation de $\text{SO}_3(\text{g})$

On considère la réaction : $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$ de constante d'équilibre en fonction de la température T : $K^\circ = e^{\frac{198000-188 \times T}{RT}}$ dans les proportions stœchiométrique le quotient de réaction s'écrit : $Q_r = \frac{\xi^2(3-\xi)}{(1-\xi)^3}$

On définit alors les fonctions python :

```

def K(T):
    return np.exp((198000-188*T)/(8.31*T))
def Q(kxi):
    return (kxi**2)*(3-kxi)/((1-kxi)**3)
def f(kxi):
    return Q(kxi)-K(700)
Dichot(f,0.00001)

```

Exemple : Formation de $\text{NOBr}(\text{g})$

On considère la réaction : $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{NOBr}(\text{g})$ de constante d'équilibre : $K^\circ(330 \text{ K}) = 13,2$ dans les proportions $n(\text{NO}) = n_1 = 4,81 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et $n(\text{Br}_2) = n_2 = 1,88 \times 10^{-3} \text{ mol}$: $Q_r = \frac{a\xi^2}{(n_1 - 2\xi)^2(n_2 - \xi)} = \frac{a\tau^2}{n_2(n_1/n_2 - 2\tau)^2(1 - \tau)}$

On définit alors les fonctions python :

```

n1 = 4.81e-3
n2 = 1.88e-3
a = 0.289
K0 = 13.2
def f(x):
    return a*x**2/(n2*(n1/n2-2*x)**2 * (1-x))-K0
print(Dichot(f,0.00001))

```


Chimie 3 : Équilibre acido-basique en solution aqueuse

1 Couple acido-basique :

Definition : Acide

Un acide est une espèce susceptible de libérer un ou plusieurs protons H^+ . On parlera de «monoacide» dans le cas d'un seul proton, une espèce pouvant libérer plusieurs protons est un «polyacide».

Lorsqu'un acide AH libère un proton H^+ il se transforme en sa base conjugué A^- . Ils forment un couple acide/base : AH/A^- .

Definition : Base

Une base est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs protons H^+ . On parlera de «monobase» dans le cas d'un seul proton, une espèce pouvant capter plusieurs protons est une «polybase».

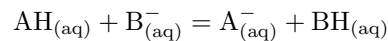
Lorsqu'une base A^- capte un proton H^+ elle se transforme en son acide conjugué AH . Ils forment un couple acide/base : AH/A^- .

Propriété : Amphotère

Une espèce qui est à la fois acide et base de deux couples différents est une espèce amphotère.

Remarque :

Un proton n'existe pas dans l'eau de manière stable, dès qu'il est cédé par un acide, il est immédiatement capté par une base. On appelle alors une réaction acido-basique entre un couple $AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}$ et un couple $BH_{(aq)}/B^-_{(aq)}$ une réaction acido-basique de la forme :



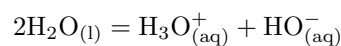
Propriété : Les couples de l'eau

L'eau est une espèce amphotère :

- C'est la base conjuguée de l'ion oxonium ou hydronium dans le couple $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$;
- C'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde dans le couple $H_2O_{(l)}/HO^-_{(l)}$.

Propriété : Autoprotolyse de l'eau

La réaction de l'eau comme acide avec l'eau comme base est appelée autoprotolyse de l'eau d'équation de réaction :



La constante d'équilibre associée est appelée produit ionique de l'eau $K_e(T)$:

$$K_e(T) = \frac{a(H_3O^+_{(aq)})a(HO^-_{(aq)})}{a^2(H_2O_{(l)})} = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{(C^\circ)^2}$$

À 25 °C le produit ionique de l'eau vaut : $K_e(T) = 10^{-14}$.

Remarque :

On définit pour une grandeur adimensionnée X la quantité $pX = -\log(X)$.

En particulier, on définit $pK_e = -\log(K_e(T)) = 14$ (à 25 °C).

Definition : Le pH d'une solution aqueuse

On définit le pH d'une solution aqueuse par :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ}\right)$$

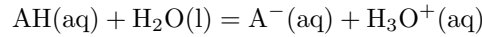
2 Constante d'acidité :

Definition : Force d'un acide

Pour définir la force des acides et les classer entre eux, l'idée est de les faire réagir sur la même base et d'observer l'avancement de la réaction à l'équilibre : plus la réaction est avancée, plus l'acide est «fort». On choisit comme base commune l'eau.

Propriété : Constante d'acidité

On a alors l'équation caractéristique d'un acide $AH_{(aq)}$:



On définit la constante d'acidité $K_A(T)$ comme la constante d'équilibre de cette réaction notée $K_A(T)$:

$$K_A = \frac{a(A^-(aq))a(H_3O^+(aq))}{a(AH(aq))a(H_2O(l))} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]c^\circ}$$

avec $pK_A = -\log(K_A)$.

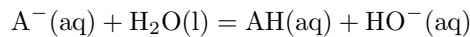
Un acide est d'autant plus fort que la constante d'acidité K_A du couple auquel il appartient est élevé. Un acide est donc d'autant plus fort que son pK_A est faible.

Definition : Force d'une base

Pour classer entre elles les bases on les fait réagir avec le même acide et on fait la même chose. On choisit également comme acide commun l'eau.

Propriété : Constante de basicité

On a alors l'équation caractéristique d'une base $A^-(aq)$:



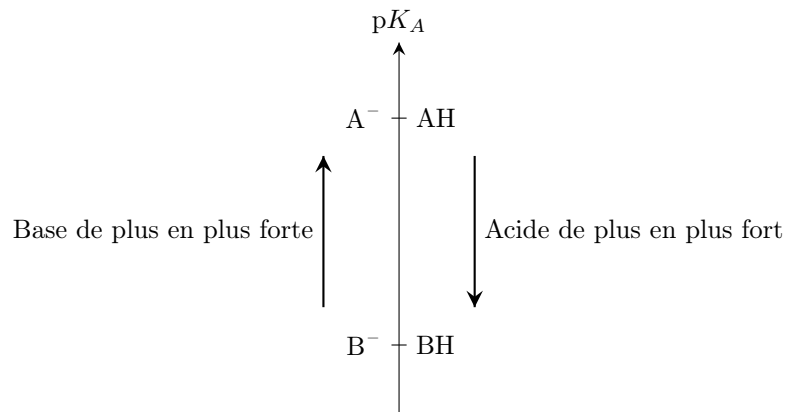
On définit la constante de basicité $K_B(T)$ comme la constante d'équilibre de cette réaction notée $K_B(T)$:

$$K_B = \frac{a(AH(aq))a(HO^-(aq))}{a(A^-(aq))a(H_2O(l))} = \frac{[HO^-][AH]}{[A^-]c^\circ}$$

avec $pK_B = -\log(K_B)$.

Propriété : Relation entre acidité et basicité dans un couple

Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité K_A du couple auquel elle appartient est faible. Une base est d'autant plus forte que son pK_A est élevé.



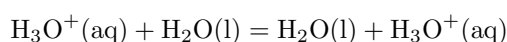
Exemple : Exemples à connaître

Nom	Formule	Nature
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Diacide (Fort puis faible)
Acide nitrique	HNO ₃	Acide fort
Acide chlorhydrique	HCl	Triacide faible
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	Triacide faible
Acide acétique	CH ₃ CO ₂ H	Acide faible
Soude	NaOH	Base forte
Ion hydrogénocarbonate	HCO ₃ ⁻	Acide et base faible
Ammoniac	NH ₃	Base faible

Propriété : Les couples de l'eau

On calcule la constante d'acidité associée à chaque couple de l'eau.

Pour le couple H₃O⁺(aq)/H₂O(l) on a la réaction suivante :

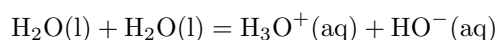


La constante d'acidité associée au couple H₃O⁺(aq)/H₂O(l) est donc :

$$K_A(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))a(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))}{a(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))a(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))} = 1$$

On calcule alors : $\text{p}K_A(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 0$

Pour le couple H₂O(l)/HO⁻(aq) on a la réaction suivante :



C'est l'autoprotolyse de l'eau, dont la constante d'équilibre est K_e .

On calcule alors : $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 14$

Definition : Acide fort

On désigne par acide fort une acide qui réagit quasiment totalement avec l'eau. On considère alors que sa réaction avec l'eau est totale.

Les acides forts n'existent pas dans l'eau, ils réagissent immédiatement pour donner un ion H₃O⁺(aq).

Definition : Base forte

La base conjuguée d'un acide fort ne réagit pas avec l'eau, on dit qu'elle est indifférente.

De manière équivalente on désigne par base forte une base qui réagit quasiment totalement avec l'eau. On considère alors que sa réaction avec l'eau est totale.

Les bases fortes n'existent pas dans l'eau, elles réagissent immédiatement avec l'eau pour donner un ion HO⁻(aq).

Propriété : Nivellement du solvant

L'ion oxonium est l'acide le plus fort dans l'eau dont on peut mesurer le $\text{p}K_A$.

Un acide plus fort que l'oxonium verra sa réaction avec l'eau totale et donc on aura en solution comme acide le plus fort l'oxonium. On appelle ça le nivellement du solvant.

L'ion hydroxyde est la base la plus forte dans l'eau dont on peut mesurer le $\text{p}K_A$.

Une base plus forte que l'hydroxyde verra sa réaction avec l'eau totale et donc on aura en solution comme base la plus forte l'hydroxyde.

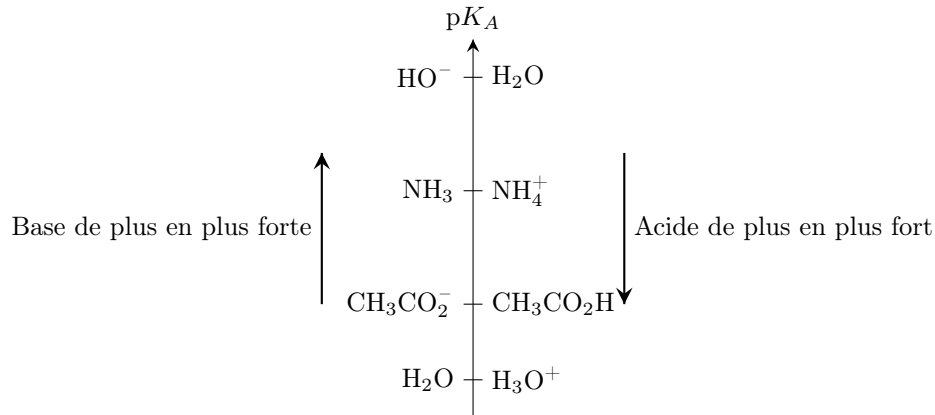
Exemple :

$\text{HCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ La réaction est totale et donc à l'équilibre on a uniquement l'acide H₃O⁺(aq) en solution.

$\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ La réaction est totale et donc à l'équilibre on a uniquement la base $\text{HO}^-(\text{aq})$ en solution.

Propriété : Échelle des $\text{p}K_A$

On peut alors borner l'échelle des $\text{p}K_A$ utile en solution aqueuse :



Propriété : Diagramme de prédominance

Lorsque l'acide n'est pas fort et que la base n'est pas faible, on parle d'acide faible-base faible, la réaction avec l'eau n'est pas totale. On montre alors que pour un couple $\text{AH}(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$:

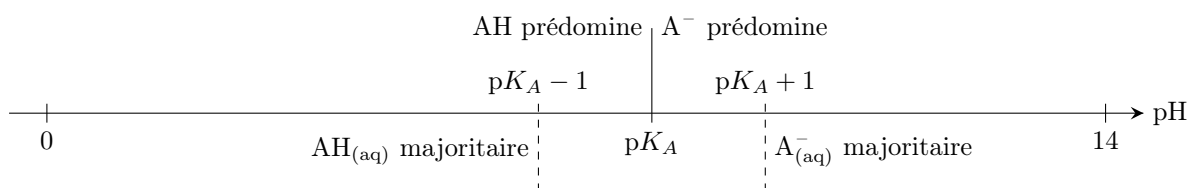
$$\text{p}K_A = -\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]C^\circ}\right) = \text{pH} + \log\left(\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}\right) \implies \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

On parle de prédominance si une espèce est plus nombreuse qu'une autre, on en déduit alors que :

- Si $\text{pH} > \text{p}K_A$ alors $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$;
- Si $\text{pH} < \text{p}K_A$ alors $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$;

Maintenant si on cherche les domaines où une espèce est majoritaire, c'est à dire que sa concentration est 10 fois supérieure à la concentration de son espèce conjuguée :

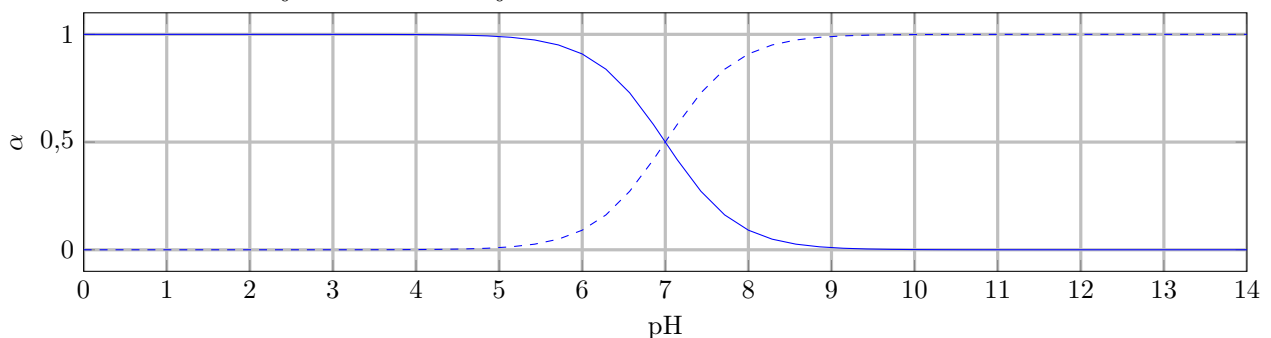
- Si $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$ alors $[\text{A}^-] > 10[\text{AH}]$;
- Si $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$ alors $10[\text{A}^-] < [\text{AH}]$;



Propriété : Courbe de distribution d'un monoacide faible

Pour un monoacide $\text{AH}(\text{aq})$, on a $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C_0$ la concentration initiale de l'espèce introduite dans la solution.

On affiche alors $\alpha(\text{AH}) = \frac{[\text{AH}]}{C_0}$ et $\alpha(\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-]}{C_0}$ en fonction du pH.



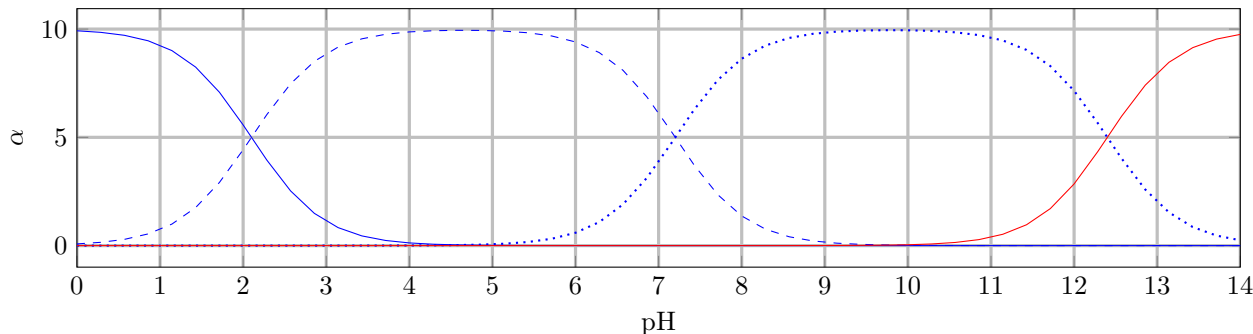
Propriété : Courbe de distribution d'un polyacide faible

On a la conservation de la matière qui donne :

$$C_0 = [\text{AH}_n] + [\text{AH}_{n-1}^-] + \dots + [\text{A}^{n-}] = \sum_{i=0}^n [\text{AH}_i^{(n-i)-}]$$

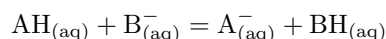
On trace alors les $\alpha(\text{AH}_i^{(n-i)-})$ en fonction du pH.

Exemple avec AH_3 :

**3 réaction****Propriété : Constante de réaction entre un acide faible / base faible**

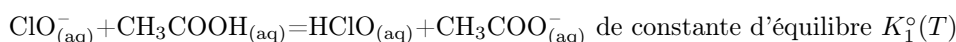
Lors d'une réaction acido-basique entre un acide faible et une base faible on peut déterminer la constante d'équilibre à partir des constantes d'acidité des deux couples.

Soit un couple $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$ et un couple $\text{BH}/\text{aq}/\text{B}^{-}(\text{aq})$ qui réagissent lors d'une réaction acido-basique de la forme :



La constante d'équilibre de cette réaction est K° tel que :

$$K^\circ = \frac{K_A(\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^{-}_{(\text{aq})})}{K_A(\text{BH}/\text{aq}/\text{B}^{-}(\text{aq}))}$$

Exemple :**Méthode : Réaction prépondérante**

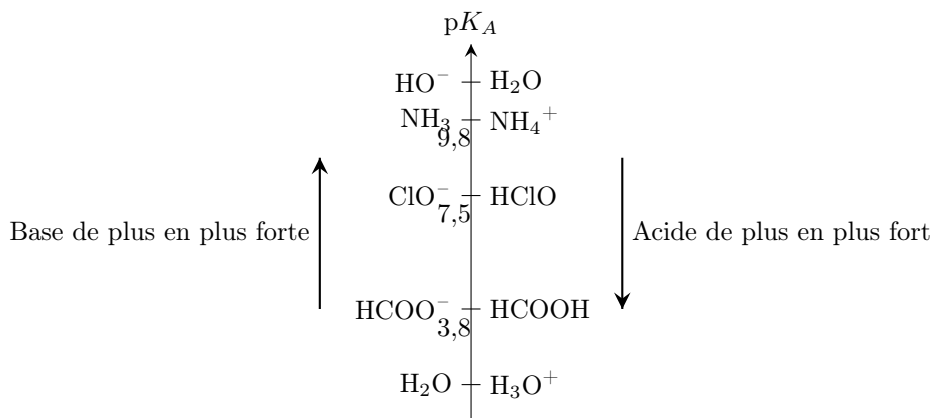
Lorsque plusieurs espèces sont en solution, on doit recenser tous les couples présents que l'on place sur une échelle des $\text{p}K_A$ pour déterminer la classe des acides et bases en fonction de leurs forces.

La réaction prépondérante est celle qui possède la constante d'équilibre la plus élevée. C'est la réaction de la base la plus forte avec l'acide le plus fort présents en solution.

On utilise la règle du «gamma» pour obtenir l'équation de la réaction prépondérante.

Exemple :

On mélange en solution aqueuse les espèces suivantes : $\text{ClO}^{-}_{(\text{aq})}$, $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$, $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$.



On a alors comme réaction prépondérante :

4 Titrage acide-base

Definition : Réaction de titrage

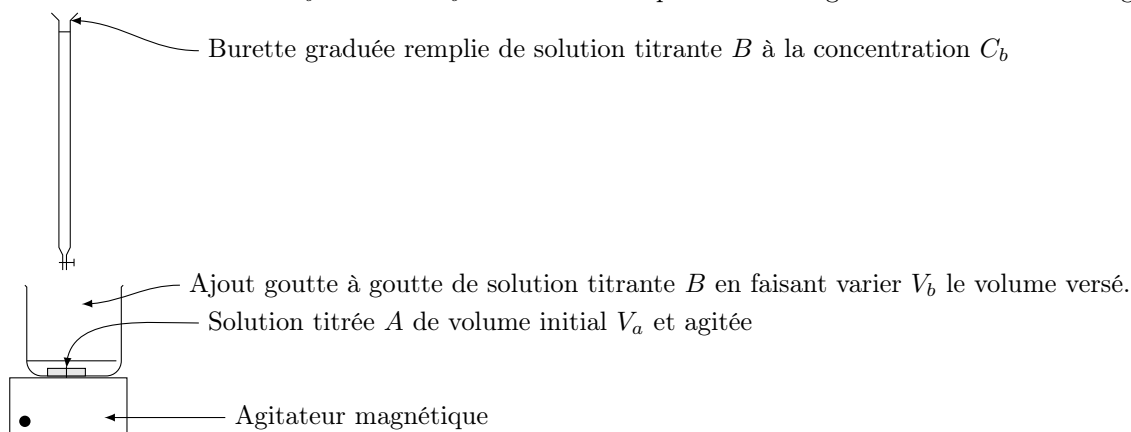
Doser une espèce signifie déterminer sa quantité de matière. Un titrage est une méthode de dosage mettant en œuvre une réaction chimique entre une espèce à doser appelée espèce titrée et une espèce appelée réactif titrant.

Un réaction de titrage doit être :

- Totale ($K^\circ > 10^4$) ;
- Unique (Pas de réaction parasite) ;
- Rapide.

L'espèce à titrer est généralement dans un bécher contenant un volume V_a de solution A à titrer. On cherche alors à déterminer la concentration de la solution A : C_a .

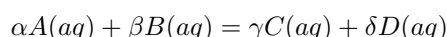
L'espèce titrante est généralement dans une burette placée au dessus du bécher, contenant une solution B de l'espèce titrante à la concentration connue C_b . On note V_b le volume versé par la burette graduée au cours du titrage.



Definition : Équivalence

À l'équivalence, l'espèce titrante et titrée ont été introduites en proportion stœchiométriques.

Pour un titrage de A par B on a la réaction :



Si on introduit $n_0(A)$ et $n_0(B)$ à l'équivalence on a

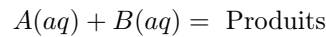
$$\frac{n_0(A)}{\alpha} = \frac{n_0(B)}{\beta}$$

On définit alors le volume équivalent V_{eq} tel que $V_b = V_{eq}$ à l'équivalence. On a alors :

$$\frac{C_a V_a}{\alpha} = \frac{C_b V_{eq}}{\beta}$$

Méthode : Suivi du titrage

Pour illustrer la méthode de suivi du titrage on prend une réaction de titrage simple du type :



où on ne s'intéresse pas aux produits ici.

Lors du titrage on étudie l'état final de la réaction de titrage qu'on suppose totale en fonction de l'ajout de solution B titrante, donc du volume V_B . On a alors trois cas possibles :

- Cas où $V_b < V_{eq}$: alors le réactif limitant est l'espèce titrante.

	A(aq)	+	B(aq)	=	Produits
EI	$C_a V_a$		$C_b V_b$		
EF	$C_a V_a - C_b V_b$		ϵ		

- Cas où $V_b = V_{eq}$: d'après la définition de l'équivalence, les deux réactifs sont limitants.

	A(aq)	+	B(aq)	=	Produits
EI	$C_a V_a$		$C_b V_b$		
EF	$C_a V_a - C_b V_{eq} = \epsilon$		ϵ		

- Cas où $V_b > V_{eq}$: le réactif limitant est l'espèce titrée.

	A(aq)	+	B(aq)	=	Produits
EI	$C_a V_a$		$C_b V_b$		
EF	ϵ		$C_b V_b - C_b V_{eq} =$ $C_b V_b - C_a V_a$		

Comme la réaction est rapide, on s'intéresse uniquement à l'état final de chaque tableau d'avancement, et on dresse un tableau d'avancement de titrage qui reprend chaque dernière ligne de chaque tableau d'avancement :

	A(aq)	+	B(aq)	=	Produits
$V_b = 0$	$C_a V_a$		0		
V_b avant équivalence	$C_a V_a - C_b V_b$		ϵ		
$V_b = V_{eq}$	$C_a V_a - C_b V_{eq} = \epsilon$		ϵ		
V_b après équivalence	ϵ		$C_b V_b - C_a V_a$		

De cette manière on obtient la quantité de matière de chaque espèce en fonction du volume V_b versé lors du titrage.

On peut repérer l'équivalence par :

- l'utilisation d'un indicateur coloré ;
- un suivi conductimétrique ;
- un suivi pH-métrique ;
- un suivi potentiométrique.

La suite de ce chapitre constitue une suite d'exemple permettant de mettre en application le suivi d'un titrage pour repérer l'équivalence. Les résultats ne sont pas à connaître par cœur, il faut connaître la méthode qui constitue une application des connaissances et grandeurs introduites dans les chapitres précédents.

5 Titrage acido-basique par suivi conductimétrique

Definition : Rappel sur la conductivité d'une solution

Si la solution étudiée est composée de N ions $A_i^{z_i \pm}$ avec z_i le nombre de charges élémentaires, positives ou négatives, portées par l'ion $A_i^{z_i \pm}$. Alors la conductivité de la solution est :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N z_i [A_i^{z_i \pm}] \lambda_i^\circ$$

avec λ_i° la conductivité molaire ionique limite de l'ion $A_i^{z_i \pm}$.

Exemple :

On considère le titrage d'une solution de HCl (acide fort donc dissocié totalement dans l'eau) par une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$, obtenue par dissolution de NaOH(s)). On note :

- $C_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration initiale en H_3O^+ dans la solution de HCl et $V_a = 10 \text{ mL}$ le volume de la solution de HCl à titrer.
- $C_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration initiale en HO^- dans la solution titrante de soude et V_b le volume de la solution versé.

La constante de la réaction associée est $K^\circ = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$, on peut donc considérer la réaction comme totale.

On dresse alors le tableau d'avancement du titrage :

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	=	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V_b = 0$	$C_a V_a$		ϵ		
$V_b < V_{eq}$	$C_a V_a - C_b V_b$		ϵ		
$V_b = V_{eq}$	$C_a V_a - C_b V_{eq} = \epsilon$		ϵ		
$V_b > V_{eq}$	ϵ		$C_b V_b - C_a V_a$		

Propriété : Suivi conductimétrique du titrage

On effectue un suivi conductimétrique du titrage en plongeant une cellule conductimétrique dans la solution contenue dans le bécher.

On peut alors exprimer la conductivité σ de la solution dans le becher en fonction de V_b le volume de solution titrante versée : $\sigma = \lambda^\circ(\text{Na}^+) [\text{Na}^+] + \lambda^\circ(\text{HO}^-) [\text{HO}^-] + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-] + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+]$

- Avant l'équivalence : $V_b < V_{eq}$

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{Na}^+) [\text{Na}^+] + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-] + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+]$$

On utilise alors les expressions des quantités de matières contenue dans le tableau d'avancement :

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{Na}^+) \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

- Après l'équivalence : $V_b > V_{eq}$

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{Na}^+) [\text{Na}^+] + \lambda^\circ(\text{HO}^-) [\text{HO}^-] + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-]$$

On utilise alors les expressions des quantités de matières contenue dans le tableau d'avancement :

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{Na}^+) \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + \lambda^\circ(\text{HO}^-) \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

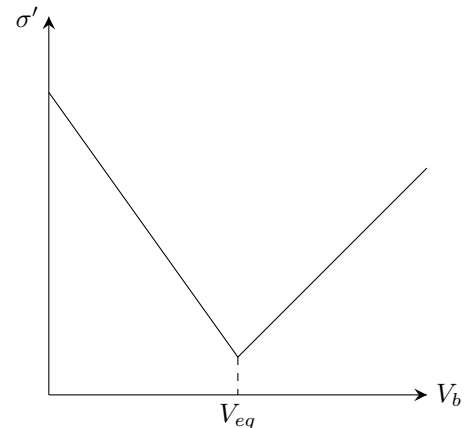
En sachant que $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)$ et $\lambda^\circ(\text{HO}^-)$ sont grands devant les autres λ° . On peut alors tracer la courbe $\sigma' = \sigma(V_a + V_b) = f(V_b)$:

- Avant l'équivalence : $V_b < V_{eq}$

$$\begin{aligned} \sigma' &= \lambda^\circ(\text{Na}^+) C_b V_b + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) C_a V_a + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) (C_a V_a - C_b V_b) \\ &= (\lambda^\circ(\text{Cl}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)) C_a V_a + (\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)) C_b V_b \\ &\approx \underbrace{\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) C_a V_a}_{\alpha_1} - \underbrace{\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) C_b V_b}_{-\beta_1} \end{aligned}$$

- Après l'équivalence : $V_b > V_{eq}$

$$\begin{aligned} \sigma' &= \lambda^\circ(\text{Na}^+) C_b V_b + \lambda^\circ(\text{HO}^-) (C_b V_b - C_a V_a) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) C_a V_a \\ &= (\lambda^\circ(\text{Cl}^-) - \lambda^\circ(\text{HO}^-)) C_a V_a + (\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{HO}^-)) C_b V_b \\ &\approx \underbrace{-\lambda^\circ(\text{HO}^-) C_a V_a}_{\alpha_2} + \underbrace{\lambda^\circ(\text{HO}^-) C_b V_b}_{\beta_2} \end{aligned}$$



On a donc une pente $\beta_1 < 0$ avant l'équivalence et une pente $\beta_2 > 0$ après l'équivalence.

Remarque :

Cet exemple illustre très bien l'intérêt de ce suivi car la rupture de pente lors du titrage est très grande.

On peut appliquer le même suivi à d'autres réactions du moment que les porteurs de charges sont différents avant l'équivalence et après, on a alors une rupture de pente.

6 Titration acido-basique par suivi pH-métrique

Definition : Principe du pH-mètre

Un pH-mètre est un voltmètre qui mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre (dont le potentiel dépend du pH de la solution) et une électrode de référence dont le potentiel est fixe (par exemple l'électrode au calomel saturée ECS) plongeant dans la solution étudiée. Cette tension est convertie en valeur de pH (après étalonnage).

Les deux électrodes sont en pratique présente au sein du même élément qu'on plonge dans la solution.

Exemple :

On considère le titrage d'une solution d'acide éthanóique CH_3COOH (acide faible) par une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$, obtenue par dissolution de NaOH(s)). On note :

- $C_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration initiale en CH_3COOH dans la solution d'acide éthanóique et $V_a = 10 \text{ mL}$ le volume de la solution à titrer.
- $C_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration initiale en HO^- dans la solution titrante de soude et V_b le volume de la solution versé.

Sachant que le $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$, la constante de la réaction associée est $K^\circ = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,2}$, on peut donc considérer la réaction comme totale.

On dresse alors le tableau d'avancement du titrage :

	$\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$	$+ \text{HO}^-(\text{aq})$	$= \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	$+ \text{H}_2\text{O(l)}$
$V_b = 0$	$C_a V_a$	0	0	
$V_b < V_{eq}$	$C_a V_a - C_b V_b$	0	$C_b V_b$	
$V_b = V_{eq}$	$C_a V_a - C_b V_{eq} = 0$	0	$C_b V_b = C_a V_a$	
$V_b > V_{eq}$	0	$C_b V_b - C_a V_a$	$C_a V_a$	

Propriété : Suivi pH-métrique du titrage

On effectue un suivi pH-métrique du titrage en plongeant une électrode de verre reliée à un pH-mètre préalablement étalonné dans la solution contenue dans le bécher.

- Avant l'équivalence : $V_b < V_{eq}$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = \text{p}K_a + \log \left(\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b} \right)$$

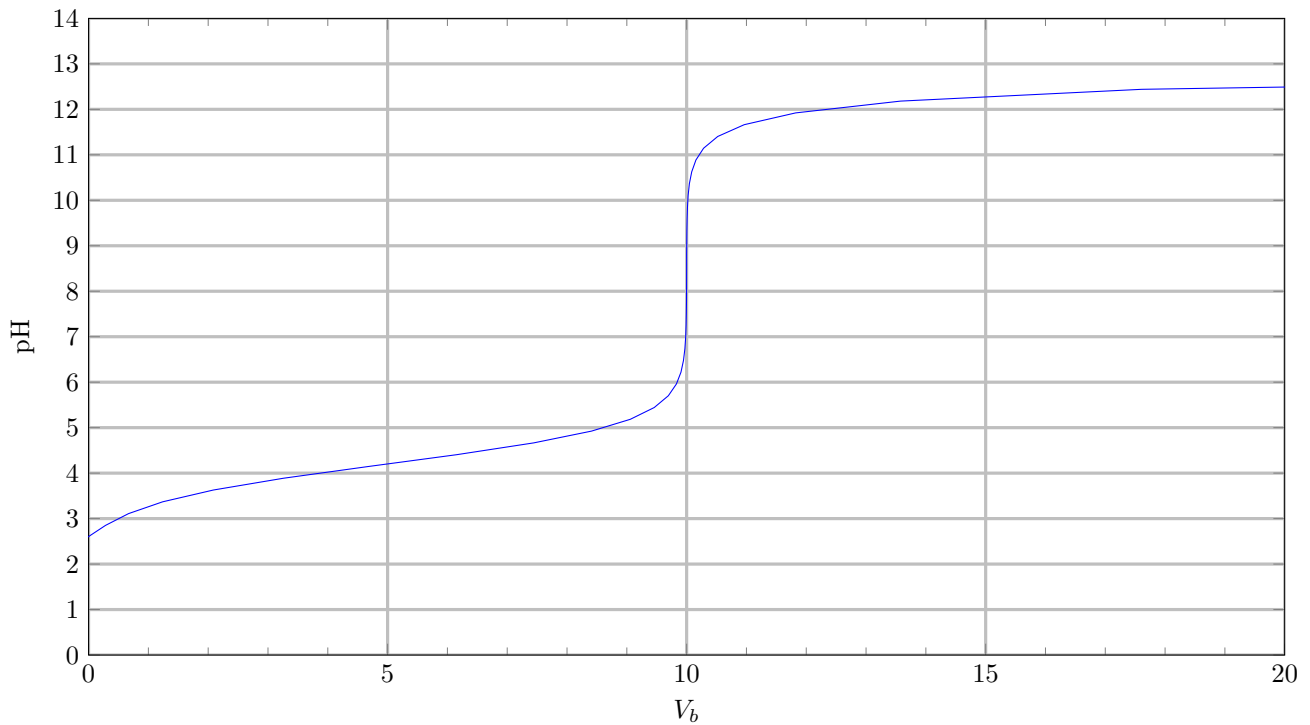
- Après l'équivalence : $V_b > V_{eq}$

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

On utilise alors les expressions des quantités de matières contenue dans le tableau d'avancement :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{c^\circ (V_a + V_b)} \right)$$

Titration d'un acide faible par une base forte



On peut alors tracer la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ avec les points caractéristiques suivants :

- À $V_b = 0$ on obtient le pH on étudiant la réaction de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- À $V_b = \frac{V_{eq}}{2}$: $\text{pH} = \text{p}K_a$.
- À $V_b = V_{eq}$: on obtient le pH_e en étudiant la réaction de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- À $V_b \rightarrow +\infty$: $\text{pH}_\infty = 14 + \log\left(\frac{C_b}{c^\circ}\right) = 13$.

Expérimentalement on repère l'équivalence en traçant $\frac{d\text{pH}}{dV_b} = g(V_b)$. L'équivalence correspond au maximum de la dérivée.

Chimie 4 : Cinétique chimique :

1 Vitesse de réaction

Definition : Cadre

Beaucoup de systèmes chimiques peuvent donner lieu à des études cinétiques, dans ce chapitre on se limitera aux systèmes fermés, homogènes, effectuant une transformation isotherme.

Dans le chapitre sur la transformation de la matière on a vu que la thermodynamique permettait de prédire l'état final d'un système. En revanche elle ne nous permet pas de décrire le temps d'évolution du système, ni le chemin par lequel cette transformation s'effectue.

En cinétique chimique on s'intéresse à des équations différentielles qui permettent de décrire l'évolution temporelle des variables d'état du système. Ces équations ont été établies empiriquement, c'est-à-dire à partir de résultats expérimentaux.

Durant ce chapitre on considèrera uniquement des réaction totale.

Remarque : Rappel sur les réactions

Pour une transformation chimique faisant intervenir N constituants A_i d'équation bilan de la forme :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A_i . On note :

- $\nu_i > 0$ si A_i est un produit ;
- $\nu_i < 0$ si A_i est un réactif.

On définit alors l'avancement ξ comme :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i}$$

Definition : Vitesse de réaction

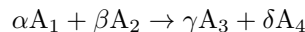
On définit la vitesse de la réaction :

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \text{ si le volume est constant au cours de la réaction : } r = \frac{dx}{dt}$$

avec $x = \frac{\xi}{V}$ l'avancement volumique de la réaction. L'unité de la vitesse est : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Definition : Vitesse de consommation/d'apparition d'un réactif/produit

Considérons un système fermé dans lequel se produit une transformation chimique à volume constant, caractérisée par la réaction d'équation bilan :



A et B représentent les réactifs, et C et D sont les produits.

On définit la vitesse de disparition des réactifs :

$$v(A_1) = -\frac{d[A_1]}{dt} \text{ et } v(A_2) = -\frac{d[A_2]}{dt}$$

On définit la vitesse de formation des produits :

$$v(A_3) = \frac{d[A_3]}{dt} \text{ et } v(A_4) = \frac{d[A_4]}{dt}$$

Propriété : Relation vitesse de réaction

On peut alors exprimer la vitesse de réaction en fonction des vitesses de formation et de disparition :

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

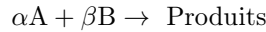
où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A_i . On note :

- $\nu_i > 0$ si A_i est un produit ;
- $\nu_i < 0$ si A_i est un réactif.

2 Lois de vitesse

Definition : Loi de vitesse avec ordre de réaction

Soit une réaction d'équation de la forme :



Les résultats expérimentaux montrent que dans certains domaines de température et de pression, si la réaction admet un ordre, on peut relier la vitesse de réaction aux concentrations des réactifs de la forme :

$$r = k \times [A]^{n_1} \times [B]^{n_2}$$

On appelle k la constante de vitesse, ne dépendant que de la température.

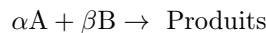
On appelle n_1 et n_2 les ordres partiels par rapport aux réactifs A et B, et $n = n_1 + n_2$ l'ordre global de la réaction.

Remarque :

- Les ordres partiels ne sont à priori pas égaux aux coefficients stœchiométriques de l'équation. Il faut partir du principe qu'ils seront différents.
- toutes les réactions n'admettent pas forcément d'ordre. Certaines réactions possèdent des modélisations plus complexes n'intégrant pas la notion d'ordre de réaction.
- La dimension de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.

Propriété : Réaction sans ordre

Soit une réaction d'équation de la forme :



Si la réaction n'admet pas d'ordre, on peut toujours exprimer à $t = 0$:

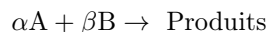
$$r(t = 0) = k [A]_0^{n_1} \times [B]_0^{n_2}$$

où $r(t = 0)$ est la vitesse de réaction initiale, $[A]_0$ et $[B]_0$ les concentrations initiales des réactifs.

On appelle alors n_1 et n_2 les ordres partiels initiaux et $n = n_1 + n_2$ l'ordre global initial de la réaction.

Propriété : Ordre global

Si pour une réaction de la forme :



On a initialement les réactifs en proportions stœchiométrique, on dresse alors un tableau d'avancement en fonction de l'avancement volumique :

	αA	+	βB	=	Produits
$t = 0 \text{ s}$	$[A]_0$		$[B]_0$		
t quelconque	$[A]_0 - \alpha x(t)$		$[B]_0 - \beta x(t)$		

Avec $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$. On a alors la relation :

$$[A](t) = \frac{\alpha}{\beta} [B](t)$$

On a alors l'expression de la vitesse de réaction :

$$r = k \left(\frac{\alpha}{\beta} [B] \right)^{n_1} [B]^{n_2} \implies r = k' [B]^{n_1+n_2}$$

Avec $k' = \frac{\alpha^{n_1}}{\beta^{n_1}} k$ On obtient alors l'équation différentielle d'ordre global $n = n_1 + n_2$:

$$r = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = k' [B]^n$$

Exemple :

Soit la réaction $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$

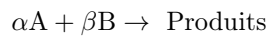
On fait un tableau d'avancement avec à $t = 0$: $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_0 = [\text{HO}^-]_0 = a$

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{aq})$	+	$\text{HO}^-(\text{aq})$	\rightarrow	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$
$t = 0 \text{ s}$	a		a		0		0
t quelconque	$a - x(t)$		$a - x(t)$		$x(t)$		$x(t)$
$t \rightarrow +\infty$	0		0		a		a

On a alors : $r = k [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^{n_1} [\text{HO}^-]^{n_2} = k(a - x(t))^n$ avec $n = n_1 + n_2$ l'ordre global de la réaction.

Propriété : Dégénérescence de l'ordre

Si pour une réaction de la forme :



On a initialement un des réactif en large excès de manière à avoir $[B] \gg [A]$. On peut faire le tableau d'avancement de la réaction :

	αA	+	βB	=	Produits
$t = 0 \text{ s}$	$[A]_0$		$[B]_0$		
t quelconque	$[A]_0 - \alpha x(t)$		$[B]_0 - \beta x(t) \approx [B]_0$		

On a alors l'expression de la vitesse de réaction :

$$r = k [A]^{n_1} [B]^{n_2} \implies r = k [A]^{n_1} [B]_0^{n_2}$$

On obtient alors l'équation différentielle d'ordre partiel n_1 :

$$r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k' [A]^n$$

avec $k' = k [B]_0^{n_2}$

Méthode : Méthode différentielle

On se place dans les conditions d'une expérience pour déterminer un ordre (soit dans des conditions stœchiométrique pour déterminer l'ordre global, soit dans le cas d'un réactif en excès pour déterminer l'ordre partiel). On a une équation de la forme :

$$r = \frac{1}{\nu_a} \frac{d[A]}{dt} = k' [A]^n$$

On applique le logarithme à l'équation différentielle :

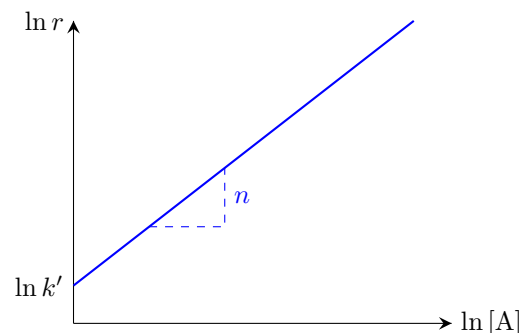
$$\ln r = \ln k' + n \ln [A]$$

On calcule r en traçant la tangente en un point expérimental comme expliqué plus haut.

On cherche à effectuer une régression linéaire sur les N mesures de r_i et $[A]_i$ effectuées de type $Y = aX + b$ sur le tableau de valeurs :

X_i	Y_i
$\ln(r_1)$	$\ln([A]_1)$
$\ln(r_2)$	$\ln([A]_2)$
...	...
$\ln(r_N)$	$\ln([A]_N)$

$$a = n \quad b = \ln(k')$$



3 Mesures physiques

Propriété : suivi conductimétrique

Si la réaction étudiée met en jeu des ions en tant que réactifs ou produits tel que l'équation de la réaction peut s'écrire :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i^{z_i \pm} = 0$$

avec z_i le nombre de charges élémentaires, positives ou négatives, portées par l'ion $A_i^{z_i \pm}$. Alors la conductivité de la solution est :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N z_i [A_i^{z_i \pm}] \lambda_i^\circ$$

avec λ_i° la conductivité molaire ionique limite de l'ion $A_i^{z_i \pm}$.

Exemple : Si on reprend l'équation : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{aq}) + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$

Les ions HO^- sont introduit à l'aide de la dissolution de la soude $\text{NaOH}_{(\text{s})} \rightarrow \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$. On a toujours à $t = 0$: $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_0 = [\text{HO}^-]_0 = a$ et donc $[\text{Na}^+]_0 = a$

On effectue un suivi conductimétrique et on a :

- à $t = 0$: $\sigma_0 = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_0 + \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]_0 = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})a$;
- à t quelconque : $\sigma(t) = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \lambda_{\text{Na}^+}a + \lambda_{\text{HO}^-}(a - x(t)) + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}x(t)$;
- à $t \rightarrow +\infty$: $\sigma_\infty = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_\infty = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-})a$.

On peut alors exprimer les concentrations :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = x(t) = a \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$

$$[\text{HO}^-] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = a - x(t) = a \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$

Il est très difficile de mesurer précisément σ_0 , car à peine les réactifs mis en solution la réaction démarre. On l'obtient par extrapolation des mesures. On peut en revanche obtenir σ_∞ en mesurant sur un temps très long.

Propriété : Suivi

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultra-violet et le visible est une technique très employée en analyse physico-chimique.

Différentes situations permettent l'emploi de la spectrophotométrie en cinétique chimique :

- un réactif (ou un produit) présente un spectre d'absorption UV-visible alors que le produit (ou le réactif) n'absorbe pas.
- réactifs et produits présentent des maxima dans leurs spectres d'absorption ; dans ce cas il est nécessaire de connaître les coefficients d'absorptivité molaire des espèces en présence et de procéder à un étalonnage pour effectuer des mesures cinétiques.

L'absorbance de la lumière est alors calculée grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon l C$$

avec :

- I_0 l'intensité lumineuse du faisceau incident ;
- I l'intensité lumineuse du faisceau transmis ;
- $\epsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorptivité molaire à la longueur d'onde λ ;
- C la concentration de l'espèce absorbante en solution ;
- l la longueur de la cuve.

Cette loi est linéaire pour des solutions diluées, si on a plusieurs espèces absorbante A_i on peut alors calculer :

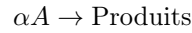
$$A = l \sum_{i=1}^N \epsilon_i [A_i]$$

Remarque : Choix de la longueur d'onde

On choisit la longueur d'onde λ pour laquelle l'absorbance est maximum pour diminuer l'incertitude sur la mesure.

4 Méthode intégrale**Definition : Principe**

Pour une réaction admettant un ordre du type :



La vitesse de réaction s'écrit :

$$r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

Pour chaque ordre, on pose $[A](t=0) = [A]_0$, et on utilise pour résoudre cette équation la méthode de séparation des variables.

Propriété : Ordre 0

L'équation différentielle devient alors :

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

On obtient alors : $[A](t) = [A]_0 - \alpha kt$

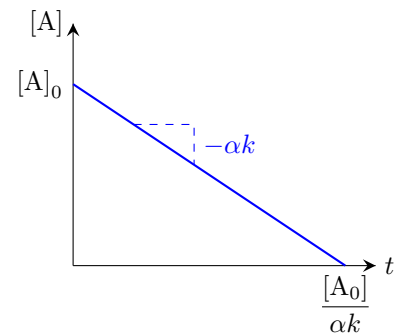
On cherche à effectuer une régression linéaire sur les N mesures de t_i et $[A]_i$ effectuées de type $Y = aX + b$ sur le tableau de valeurs :

X_i	Y_i
t_1	$[A]_1$
t_2	$[A]_2$
...	...
t_N	$[A]_N$

$$a = -\alpha k \quad b = [A]_0$$

On en déduit immédiatement que :

$$d[A] = -\alpha k dt \iff \int_{[A]_0}^{[A](t)} d[A] = -\alpha k \int_{t=0}^t dt'$$

**Propriété : Ordre 1**

L'équation différentielle devient alors : $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$

On en déduit immédiatement que :

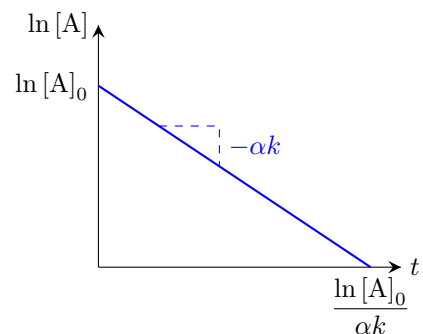
$$\frac{1}{[A]} d[A] = -\alpha k dt \iff \int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{1}{[A]} d[A] = -\alpha k \int_{t=0}^t dt' \implies \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha kt$$

On obtient alors : $[A](t) = [A]_0 e^{-\alpha kt}$

On cherche à effectuer une régression linéaire sur les N mesures de t_i et $[A]_i$ effectuées de type $Y = aX + b$ sur le tableau de valeurs :

X_i	Y_i
t_1	$\ln([A]_1)$
t_2	$\ln([A]_2)$
...	...
t_N	$\ln([A]_N)$

$$a = -\alpha k \quad b = \ln([A]_0)$$



Propriété : Ordre 2

L'équation différentielle devient alors :

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

On en déduit immédiatement que :

$$\frac{1}{[A]^2} d[A] = -\alpha k dt \iff \int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -\alpha k \int_{t=0}^t dt' \implies -\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -\alpha k t$$

On obtient alors : $[A](t) = \frac{[A]_0}{1 + \alpha [A]_0 k t}$

On cherche à effectuer une régression linéaire sur les N mesures de t_i et $[A]_i$ effectuées de type $Y = aX + b$ sur le tableau de valeurs :

X_i	Y_i
t_1	$\frac{1}{[A]_1}$
t_2	$\frac{1}{[A]_2}$
...	...
t_N	$\frac{1}{[A]_N}$

$$a = -\alpha k \quad b = \frac{1}{[A]_0}$$
Definition : Temps de demi-réaction

On définit pour une réaction donnée le temps de demi-réaction comme le temps nécessaire pour consommer la moitié de la quantité de matière initiale du réactif limitant A . On peut alors définir le temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$:

$$[A](t = t_{\frac{1}{2}}) = \frac{[A]_0}{2}$$

Propriété : Expression de $t_{1/2}$

On peut alors exprimer pour chaque ordre le temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale $[A]_0$. On peut alors effectuer plusieurs expériences à partir de plusieurs concentrations initiales différentes, en mesurant $t_{\frac{1}{2}}$ en fonction de $[A]_0$ on peut alors déterminer l'ordre de la réaction.

Pour l'ordre $n = 0$: On a

$$[A](t = t_{\frac{1}{2}}) = [A]_0 - \alpha k t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2} \implies t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$$

On cherche à effectuer une régression linéaire sur les N mesures de $t_{1/2,i}$ et $[A]_{0,i}$ effectuées de type $Y = aX$ sur le tableau de valeurs :

X_i	Y_i
$t_{1/2,1}$	$[A]_{0,1}$
$t_{1/2,2}$	$[A]_{0,2}$
...	...
$t_{1/2,N}$	$[A]_{0,N}$

$$a = \frac{1}{2\alpha k} > 0$$

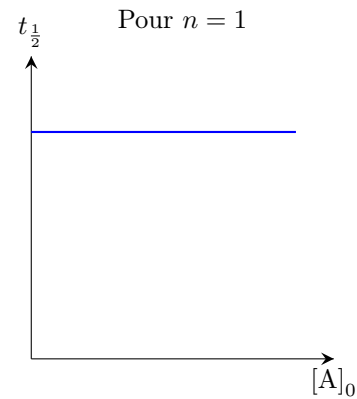
Pour l'ordre $n = 1$: On a

$$[A](t = t_{\frac{1}{2}}) = [A]_0 e^{-\alpha k t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[A]_0}{2} \implies t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

On cherche à effectuer une régression linéaire sur les N mesures de $t_{1/2,i}$ et $[A]_{0,i}$ effectuées de type $Y = aX + b$ sur le tableau de valeurs :

X_i	Y_i
$t_{1/2,1}$	$[A]_{0,1}$
$t_{1/2,2}$	$[A]_{0,2}$
...	...
$t_{1/2,N}$	$[A]_{0,N}$

$$a = 0$$



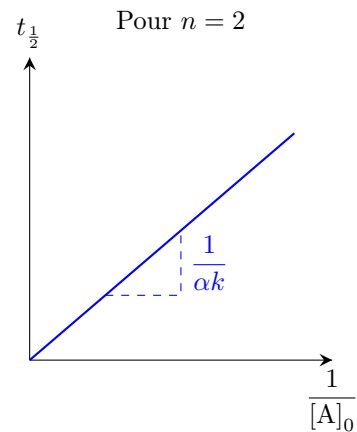
Pour l'ordre $n = 2$: On a

$$[A](t = t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{1 + \alpha [A]_0 k t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$$

On cherche à effectuer une régression linéaire sur les N mesures de $t_{1/2,i}$ et $[A]_{0,i}$ effectuées de type $Y = aX$ sur le tableau de valeurs :

X_i	Y_i
$t_{1/2,1}$	$\frac{1}{[A]_{0,1}}$
$t_{1/2,2}$	$\frac{1}{[A]_{0,2}}$
...	...
$t_{1/2,N}$	$\frac{1}{[A]_{0,N}}$

$$a = \frac{1}{\alpha k} > 0$$



5 Influence de la température

Loi d'Arrhenius

On modélise la dépendance de k avec la température par la loi d'Arrhénius :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

avec E_a l'énergie d'activation en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, R la constante des gaz parfaits, et T la température en K. Ici A est seulement un pré-facteur de la même unité que k .

Méthode : Mesure de E_a

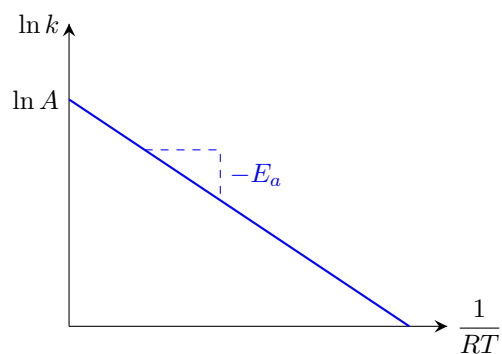
On peut mesurer l'énergie d'activation en faisant le suivi cinétique d'une réaction à différentes températures. Pour chaque suivi on effectue une mesure de $k(T)$ et on trace en suite :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

On cherche à effectuer une régression linéaire sur les N mesures de k_i et T_i effectuées de type $Y = aX + b$ sur le tableau de valeurs :

X_i	Y_i
$\frac{1}{T_1}$	$\ln(k_1)$
$\frac{1}{T_2}$	$\ln(k_2)$
...	...
$\frac{1}{T_N}$	$\ln(k_N)$

$$a = -\frac{E_a}{R} \quad b = \ln(A)$$

**Remarque : Échelle microscopique**

À l'échelle microscopique, c'est la collision entre les molécules réactifs qui provoque la formation des molécules produits. La collision entre les molécules est directement reliée à l'agitation thermique des molécules et donc à la température T en K.

Chimie 5 : Solides cristallins

1 Le modèle du cristal parfait

Definition : Solide cristallin

Un solide cristallin est un assemblage d'entités (atomes, molécules ou ions) caractérisé par une structure se répétant périodiquement dans les trois directions de l'espace. Il est ordonné sur des distances très grandes par rapport à la distance interatomique.

Remarque : Solide amorphe

Un solide amorphe est un assemblage d'entités (atomes, molécules ou ions) ayant un ordre à courte distance seulement (quelques nanomètres) mais par d'ordre à longue distance. Il ne comporte pas de structure périodique.

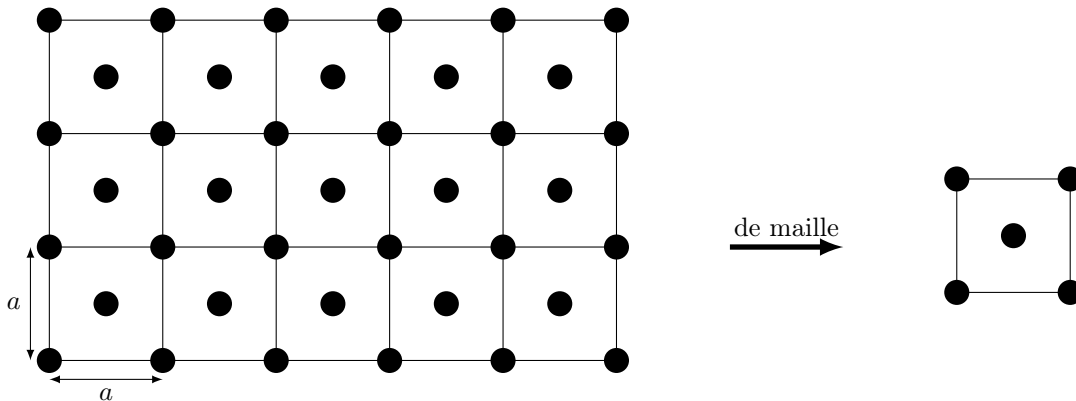
Definition : Maille d'un cristal

Un cristal parfait est décrit par une maille qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace. L'étude d'une maille permet de connaître les propriétés de l'ensemble du cristal.

On se limitera à l'étude de mailles en forme de parallélépipède.

Exemple : Maille carrée bidimensionnelle

On considère le réseau représenté ci-dessous de paramètre de maille a :



Ici la maille est carré et on peut donc décrire la maille avec un seul paramètre a . Dans le cas général pour une maille à trois dimensions on a besoin de trois paramètres a , b et c .

Definition : Population de la maille

La population de la maille est le nombre d'entités (atomes, molécules ou ions) par maille. Pour calculer la population on divise chaque entité par le nombre de maille auquel elle appartient et on fait la somme.

Exemple :

Pour la maille ci-dessus à deux dimensions on a la population qui vaut : $1 \times 1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2$ atomes par mailles.

Definition : Coordinence d'un atome

La coordinence d'un atome est le nombre de ses plus proches voisins.

Remarque :

Les corps pur peuvent posséder plusieurs structure cristallines, on appelle ces différentes structures des variétés allotropiques. Le passage de l'une à l'autre est une transition de phase allotropique.

Les limites du modèle des cristaux parfait sont :

- L'énergie cinétique non nulle des atomes sur le réseau, l'idée d'atomes immobiles est fausse.
- La présence de lacunes ou d'impuretés qui vient perturber la structure localement et modifie les propriétés physiques du cristal.

Definition : Modèle des sphères dures

On associe chaque atome à une boule de rayon R_{at} indéformable et en contact avec ses plus proches voisins. On peut alors relier R_{at} au paramètre de maille a .

Definition : Compacité

On définit la compacité d'un cristal comme le rapport du volume occupé par les sphères dures sur le volume de la maille :

$$\phi = \frac{P \times V_{\text{sphere}}}{V_{\text{maille}}}$$

Propriété : masse volumique théorique

On peut définir la masse volumique du cristal à partir de la masse volumique d'une maille :

$$\rho = \frac{P \times m_{\text{atome}}}{a^3} = \frac{PM}{\mathcal{N}_A a^3}$$

avec M la masse molaire atomique de l'élément considéré et \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro.

Definition : Site interstitiel

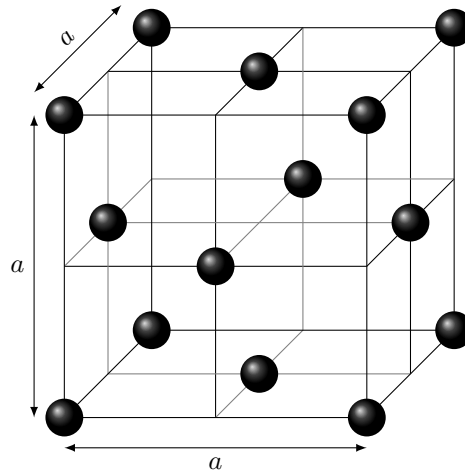
Un site interstitiel est un espace de vide situé entre les sphères non tangentes. La forme du site est donnée en reliant tous les atomes autour du centre du site interstitiel. Nous verrons deux types de sites :

- les sites octaédriques ;
- les sites tétraédriques.

2 La structure CFC

Definition : Structure cubique à faces centrées

Un atome est présent sur chaque sommet et au centre de chaque face de la maille.

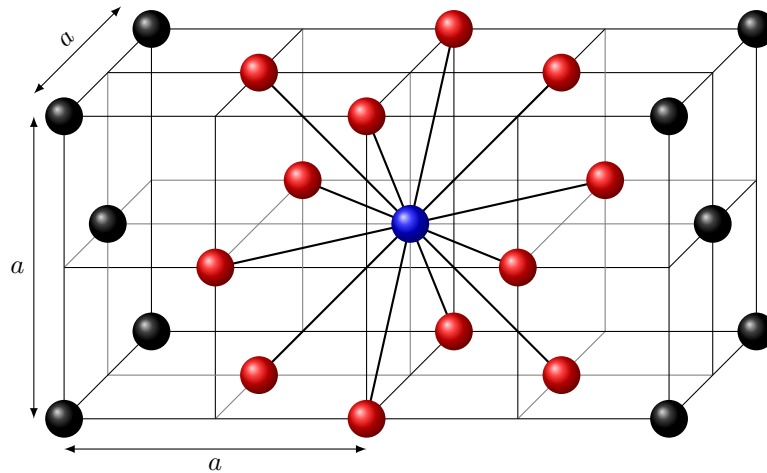
**Propriété : Coordinence et population**

Pour déterminer la coordinence il faut déterminer qui sont les plus proches voisins, les atomes au centre d'une face sont distant des atomes sur les sommets d'une distance $d_1 = a \frac{\sqrt{2}}{2}$, ils sont distant des autres atomes au centre d'une face d'une distance $d_2 = d_1$. Chaque atome possède alors :

$$C = 12$$

La population de la maille est 8 atomes partagés par 8 mailles (aux sommets de la maille) et 6 atomes partagés par 2 mailles (aux centres des faces de la mailles) :

$$P = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes par mailles}$$

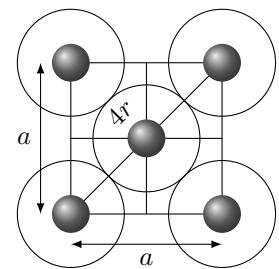


Propriété : Condition de tangence

On se place dans le plan d'une face :

À partir du modèle des sphères dures on peut voir sur une maille CFC que :

$$a\sqrt{2} = 4r \implies r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$



Propriété : Compacité

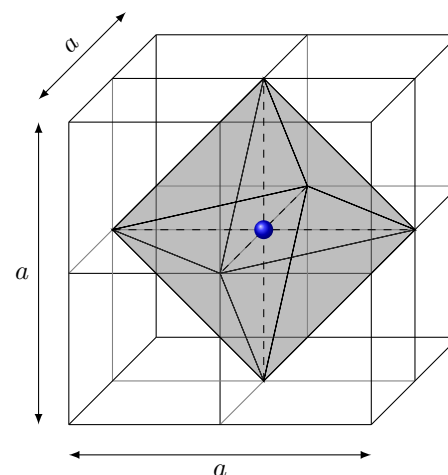
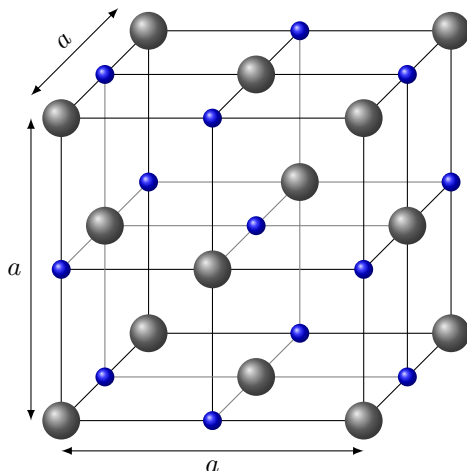
On définit la compacité d'un cristal comme le rapport du volume occupé par les sphères dures sur le volume de la maille :

$$\phi = \frac{P \times V_{\text{sphère}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4P\pi r^3}{a^3} \implies \phi = \frac{16}{3}\pi \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)^3 \simeq 0,74$$

Définition : Site octaédrique d'une structure CFC

Un site octaédrique est l'emplacement situé au centre d'un octaèdre régulier dont les 6 sommets sont des nœuds du réseau. Les sites octaédriques d'un réseau CFC sont situés :

- 1 au centre de la maille ;
- 1 au centre de chaque arête.



Les sites octaédriques d'une structure CFC forment une structure CFC décalée de $\frac{a}{2}$ par rapport à la structure de base.

Propriété : Habitabilité d'un site octaédrique

On cherche le rayon r_O d'une sphère dure de plus grande taille qu'on peut placer sur un site octaédrique en conservant

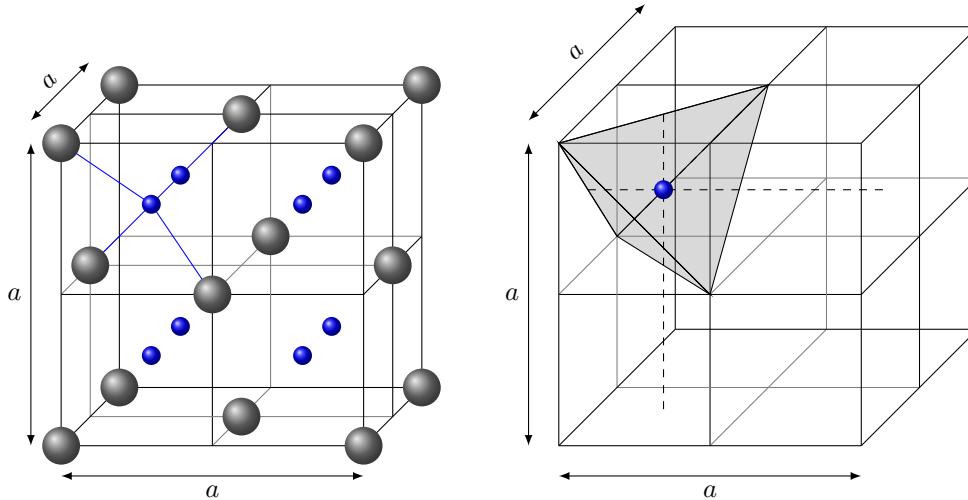
la condition de tangence.

$$a = 2r + 2r_O \implies \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2r + 2r_O \implies r_O = r(\sqrt{2} - 1)$$

Definition : Site tétraédriques d'une structure CFC

Un site tétraédrique d'un réseau est un emplacement situé au centre d'un tétraèdre régulier dont les 4 sommets sont des atomes de la structure. Ils sont situés :

- Au centre d'un 8^e de cube de la maille.



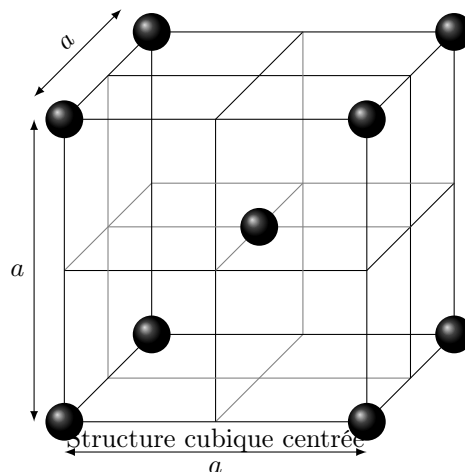
Propriété : Habitabilité d'un site tétraédrique

On cherche le rayon r_T d'une sphère dure de plus grande taille qu'on peut placer sur un site octaédrique en conservant la condition de tangence.

$$a\sqrt{3} = 4r + 4r_T \implies \frac{r\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = r + r_O \implies r_O = r \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$$

Remarque :

Il existe également les structures cubiques centrées et hexagonales. La structure CFC est à connaître dans le programme mais les autres structures classiques peuvent être étudiée lors d'exercice de TD, de colle, de DS, de concours...



3 Les différentes familles de cristaux

Definition : Les cristaux métalliques

Les propriétés macroscopiques des métaux sont :

- bonne conductivité électrique et thermique ;
- ils se déforment facilement (ductible) ;

- réfléchissent la lumière ;

On peut faire des alliages en ajoutant d'autres éléments dans la structure.

D'un point de vue microscopique :

- La liaison métallique est forte ;
- elle est non directionnelle ;
- La faible électronégativité des métaux explique la conductivité.

Remarque :

La liaison est une liaison forte et non directionnelle, c'est-à-dire que la liaison d'un atome est aussi forte avec tous ses voisins.

La force de la liaison implique une température de fusion élevée des métaux : $T_{fus} \sim 500 \text{ K}$ à 1000 K .

La non directionnalité de la liaison explique la malléabilité des métaux (aptitude à se déformer sans se rompre).

La faible électronégativité des métaux explique la bonne conductivité thermique et électrique.

Definition : Cristal ionique

Ils sont formés de 2 éléments ioniques et donc :

- la condition de tangence est entre un anion et un cation ;
- la coordinence d'un ion correspond au nombre de plus proche voisin de charge opposé.

La liaison ionique est forte et non directionnelle.

La force de la liaison implique une température de fusion élevée des métaux : $T_{fus} \sim 500 \text{ K}$ à 1000 K .

La solubilité des cristaux dans les solvant polaire s'explique par la nature ionique des cristaux.

Definition : Les cristaux covalents

C'est un cristal où les atomes sont liés par des liaisons covalentes, celle-ci est :

- forte, ce qui donne des température de changement d'état élevé.
- directionnelle : la liaison ne peut pas se défaire puis se refaire avec un autre atome, ce qui explique la dureté.
- localisée : les électrons ne peuvent pas se déplacer, donc les cristaux sont de mauvais conducteurs.

Exemple : NaCl(s)

On considère une maille de chlorure de sodium où les ions Na^+ forment une maille CFC et les ions Cl^- se situent au centre des sites octaédriques de la maille.

Coordinence des ions :

Condition de tangence :

Exemple : Le carbone Diamant

Les atomes de carbones dans le diamant forment un cristal covalent de type CFC avec un site tétraédrique sur deux occupé. C'est un CFC non compact.

Coordinence :

Condition de tangence :

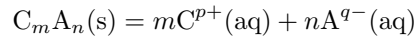
Compacité :

Chimie 6 : Dissolution et précipitation

1 Précipitation et dissolution d'un sel

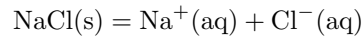
Definition : Équation de réaction de dissolution

Un solide ionique est un assemblage neutre ordonné de cations C^{p+} et d'anions A^{q-} . Au contact d'un solvant (pour nous l'eau), une partie du solide peut se dissoudre en se dissociant suivant l'équation de la réaction :



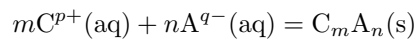
Exemple :

Si on introduit du chlorure de sodium $NaCl(s)$ dans de l'eau, celui-ci se dissout en ses ions constitutifs :



Definition : Équation de réaction de précipitation

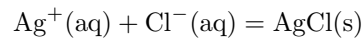
Une réaction de précipitation est une réaction au cours de laquelle des ions C^{p+} et A^{q-} en solution réagissent pour former un cristal ionique encore appelé sel. On peut modéliser cette réaction par l'équation suivante :



C'est la réaction inverse à la réaction de dissolution.

Exemple :

On mélange dans un tube à essai quelques millilitres d'une solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) et quelques millilitres d'une solution de chlorure de potassium (K^+ , Cl^-). On observe la formation d'un précipité blanc. Ce solide est du chlorure d'argent $AgCl(s)$. On dit que les ions Ag^+ et Cl^- ont précipité en chlorure d'argent :



Propriété : Neutralité du solide

La neutralité du solide impose : $mp = nq$

Definition : Produit de solubilité

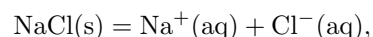
Lors d'une réaction de dissolution, on définit la constante d'équilibre K_s appelée produit de solubilité du solide $C_m A_n(s)$ par :

$$K_s = a(C^{p+})^m a(A^{q-})^n = \frac{[C^{p+}]^m [A^{q-}]^n}{(c^\circ)^{m+n}}$$

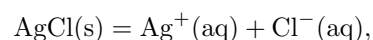
On définit également :

$$pK_s = -\log K_s$$

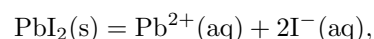
Exemple :



$$K_s = 32,98$$



$$K_s = 1,78 \times 10^{-10}$$



$$K_s = 9,8 \times 10^{-9}$$

Propriété : Condition de précipitation

Soit une solution contenant des ions $C^{p+}(aq)$ à la concentration C_1 de volume V_1 qu'on mélange à une solution contenant des ions $A^{q-}(aq)$ à la concentration C_2 de volume V_2 . Après mélange on obtient une solution contenant des ions aux concentrations :

$$[C^{p+}]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} \text{ et } [A^{q-}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

On peut alors calculer le quotient de réaction initiale :

$$Q_{r,i} = \frac{[C^{p+}]_0^m [A^{q-}]_0^n}{(c^\circ)^{m+n}}$$

On a alors deux situations possibles :

- Si $Q_{r,i} < K_s$: aucun précipité se forme.
- Si $Q_{r,i} > K_s$: il y a apparition d'un précipité solide $P_m A_n(s)$.

2 Solubilité

Definition : Solution saturée/insaturée

On appelle solution saturée, une solution dans laquelle la quantité maximale du sel a été dissoute. À l'état final, le sel existe dans la solution. Ainsi, l'état final est un état d'équilibre.

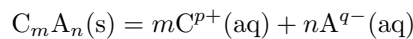
Une solution dans laquelle on peut encore dissoudre ce sel est dite insaturée. À l'état final, le sel n'existe pas dans la solution. Ainsi, l'état final n'est pas un état d'équilibre.

Definition : Solubilité

La solubilité s d'un solide est la quantité maximale de solide pouvant être dissoute par litre d'eau pure. Elle s'exprime souvent en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Propriété : Détermination de la solubilité

Pour un solide $C_m A_n(s)$ qu'on dissout dans l'eau suivant la réaction de dissolution :



de produit de solubilité K_s , on ajoute s mole par litre d'eau et on obtient le tableau d'avancement suivant :

	$C_m A_n(s)$	=	$m C^{p+}(aq)$	+	$n A^{q-}(aq)$
$t = 0 \text{ s}$			0		0
$t \rightarrow +\infty$			ms		ns

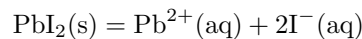
On obtient alors l'expression du produit de solubilité :

$$K_s = \frac{(ms)^m (ns)^n}{(c^\circ)^{m+n}} \implies s = c^\circ \left(\frac{K_s}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

Exemple :

On va chercher à calculer la solubilité s_m en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de l'iodure de plomb $\text{PbI}_2(s)$ dans de l'eau pure. On donne $pK_s(\text{PbI}_2) = 8,0$ et $M(\text{PbI}_2) = 461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction de dissolution de PbI_2 est :



On dresse le tableau d'avancement après avoir versé s moles de sel par litre d'eau pure :

	$\text{PbI}_2(s)$	=	$\text{Pb}^{2+}(aq)$	+	$2\text{I}^{-}(aq)$
$t = 0 \text{ s}$			0		0
$t \rightarrow +\infty$			s		$2s$

On a saturé la solution et on peut donc calculer la constante d'équilibre K_s en fonction de s :

$$K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^{-}]^2}{(c^\circ)^3} = \frac{4s^3}{(c^\circ)^3} \implies s = c^\circ \left(\frac{K_s}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$$

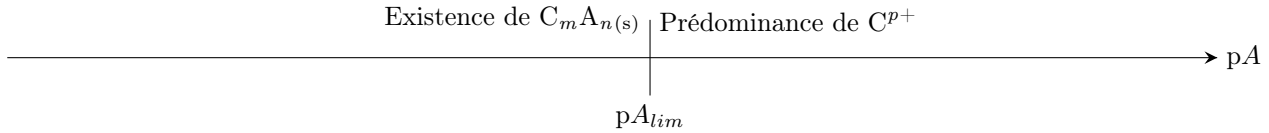
AN : $s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En multipliant la masse molaire, on obtient : $s_m = 627 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Propriété : Diagramme d'existence

On considère une solution de C^{p+} à la concentration C_0 . On ajoute à cette solution de concentration $[A^{q-}]$. On cherche la concentration limite $[A^{q-}]_{lim}$ tel que :

$$K_s = (c_0)^m [A^{q-}]_{lim}^n \implies pK_s = -m \log c_0 + npA_{lim}$$

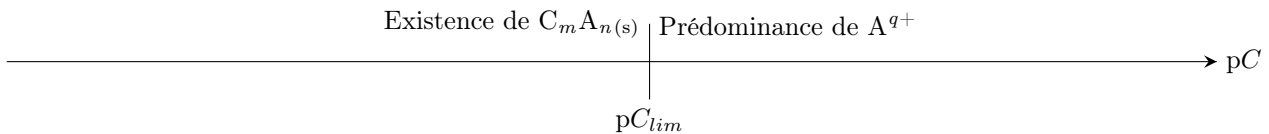
On définit alors $pA = -\log [A^{q-}]$ et on peut tracer la diagramme d'existence de $C_m A_n(s)$ en fonction de pA :



On considère une solution de A^{q-} à la concentration C_0 . On ajoute à cette solution de concentration $[C^{p+}]$. On cherche la concentration limite $[C^{p+}]_{lim}$ tel que :

$$K_s = (c_0)^n [C^{p+}]_{lim}^m \implies pK_s = -n \log c_0 + mpC_{lim}$$

On définit alors $pC = -\log [C^{p+}]$ et on peut tracer la diagramme d'existence de $C_m A_n(s)$ en fonction de pC :

**3 Facteurs d'influences****Propriété : Influence de la température**

La solubilité dépend de la température car le produit de solubilité est une constante qui ne dépend que de la température ($K_s(T)$). La plupart du temps la solubilité augmente avec la température sauf pour le carbonate de calcium (le calcaire).

Propriété : Influence des ions communs

Si un solide $C_m A_n(s)$ est versé dans une solution contenant une concentration $[A^{q-}]_0$. Alors on définit la solubilité s' tel que $s' < s$ avec s la solubilité de $C_m A_n(s)$ dans de l'eau pure.

Exemple :

Déterminons la solubilité s' du carbonate de calcium dans de l'eau contenant déjà des ions carbonate résultant d'une dissolution de carbonate de magnésium telle que $[CO_3^{2-}]_0 = c = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

	$\text{CaCO}_3(s)$	=	$\text{Ca}^{2+}(aq)$	+	$\text{CO}_3^{2-}(aq)$
$t = 0 \text{ s}$			0		c
$t \rightarrow +\infty$			s'		$s' + c$

À l'équilibre on suppose que $s' \ll c$ et on a : $K_s = \frac{s'(s' + c)}{(c^\circ)^2} \approx \frac{s'c}{(c^\circ)^2} = 5,0 \times 10^{-9} \implies s' = \frac{K_s (c^\circ)^2}{c}$

Propriété : Influence du pH

Si l'un des ions présente un caractère acido-basique alors le pH de la solution influence la solubilité du solide.

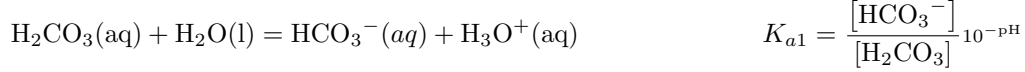
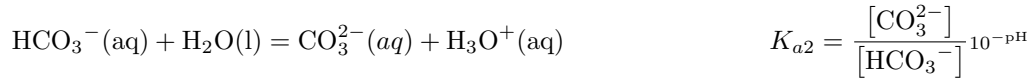
Exemple :

Déterminons les liens entre la solubilité s du carbonate de calcium et le pH de la solution. On considère dans un premier temps la dissolution du carbonate de calcium dans de l'eau jusqu'à saturation de la solution :

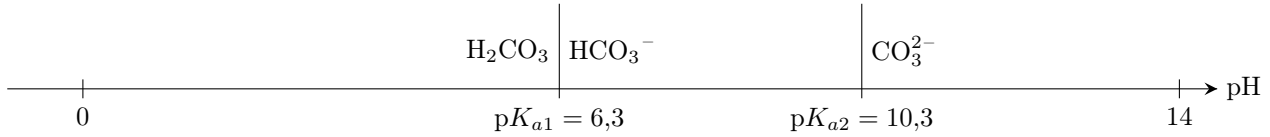
	$\text{CaCO}_3(s)$	=	$\text{Ca}^{2+}(aq)$	+	$\text{CO}_3^{2-}(aq)$
EI	sV		0		0
EF	0		sV		sV

On voit alors que $[\text{Ca}^{2+}] = s$. Pour l'ion carbonate, à l'équilibre sa concentration dépend du pH car c'est une base qui

dans les réactions :



On peut alors tracer le diagramme de prédominance :



À l'équilibre la conservation de la matière nous donne :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

de plus :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{(c^\circ)^2} = \frac{s[\text{CO}_3^{2-}]}{(c^\circ)^2}$$

On se place alors dans les différents domaines de prédominance :

- pour $\text{pH} > \text{p}K_{a2} + 1$: $[\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{HCO}_3^-] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$

$$s \simeq [\text{CO}_3^{2-}] \implies \log\left(\frac{s}{c^\circ}\right) = -\frac{1}{2}\text{p}K_s$$

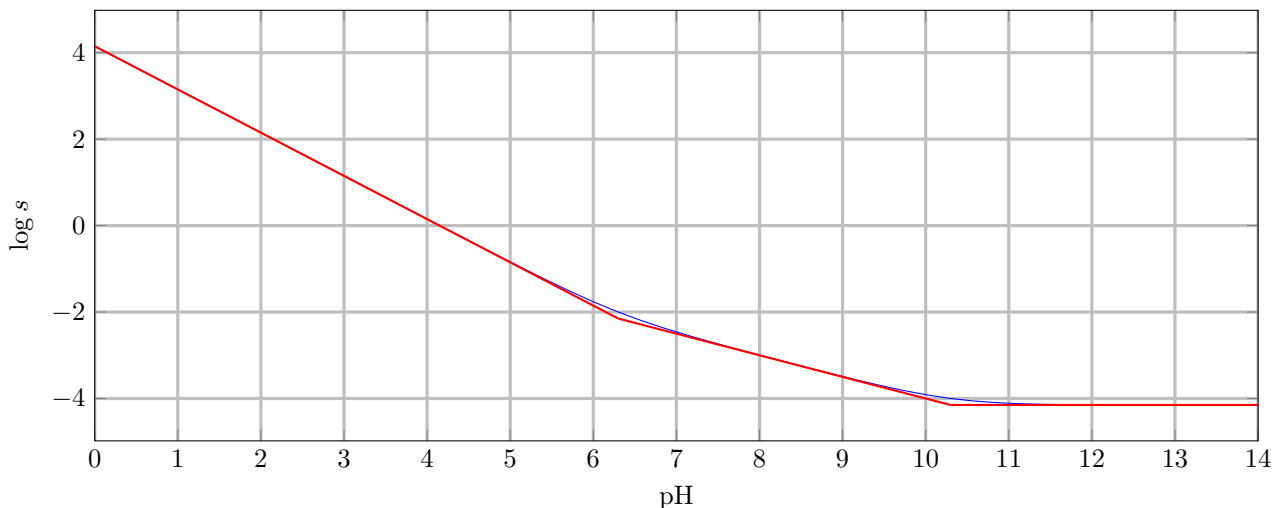
- pour $\text{p}K_{a1} + 1 < \text{pH} < \text{p}K_{a2} - 1$:

$$s \simeq [\text{HCO}_3^-] \quad \text{or} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}} \implies \log\left(\frac{s}{c^\circ}\right) = -\frac{1}{2}\text{p}K_s - \frac{1}{2}(\text{pH} - \text{p}K_{a2})$$

- pour $\text{pH} < \text{p}K_{a1} - 1$: $[\text{H}_2\text{CO}_3] \gg [\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$

$$s \simeq [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{or} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] 10^{2\text{pH} - \text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}} \implies \log\left(\frac{s}{c^\circ}\right) = -\frac{1}{2}\text{p}K_s + \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a1}) - \text{pH}$$

On peut alors tracer avec $\text{p}K_s = 8,3$:



Chimie 7 : Réaction d'oxydo-réduction

1 Oxydants et réducteurs

Definition : Couple Oxydant/Réducteur

Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons. Lorsqu'il gagne des électrons, subit une réduction. Il devient un réducteur.

Un réducteur est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons., lorsqu'il perd des électrons, subit une oxydation. Il devient un oxydant.

Lors d'une oxydation, un réducteur est transformé en son oxydant conjugué. Ils forment alors un couple Red/Ox.

Lors d'une réduction, un oxydant est transformé en son réducteur conjugué.

Propriété : Demi-équation d'un couple Ox/Red

L'oxydant et le réducteur sont reliés par une demi-équation du type :



La demi-équation doit être équilibrée en atomes et charges avec des molécules de H_2O et des ions hydronium qu'on note H^+ par simplicité.

Definition : Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation permet de caractériser l'état d'oxydation d'un élément dans une molécule ou un ion. On le définit en attribuant la charge électrique qu'il porterait si on attribuait les électrons d'une liaison à l'atome le plus électronégatif. Lors d'une oxydation ou d'une réduction le nombre d'oxydation d'un ou plusieurs éléments varie.

Propriété : Règles de calcul du nombre d'oxydation

Les nombres d'oxydations sont écrits en chiffres romains, pour connaître le nombre d'oxydation d'un élément on utilise les règles suivantes :

- Le n.o. d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.

Exemple : n.o.(Fe(s))=0, n.o.(Fe²⁺(aq))=+II, n.o.(Fe³⁺(aq))=+III, n.o.(Cl⁻(aq))=-I

- Dans un édifice polyatomique, la somme des nombres d'oxydations de chaque élément est égale à la charge de l'édifice.

Exemple : Dans O_2 : n.o(O)=0

- Lors de l'attribution des électrons d'une liaison covalente à l'atome le plus électronégatif, le n.o(O)=-II dans les oxydes de type M_xO_y ou les hydroxydes de type $\text{M}_x(\text{OH})_y$.

Exemple : Dans MnO_4^- : n.o(Mn)+4× n.o(O)=-I soit n.o(Mn)=+VII

- Lors de l'attribution des électrons d'une liaison covalente à l'atome le plus électronégatif, le n.o(O)=-I dans les peroxydes de type R-O-O-R.

Exemple : Dans H_2O_2 : n.o(H)=+I, n.o(O)=-I

- Le plus grand nombre d'oxydation accessible correspond à son nombre d'électron de valence.

Exemple : Mg possède deux électrons de valences, son plus grand nombre d'oxydation possible est +II

- Le plus petit nombre d'oxydation accessible correspond au nombre d'électrons à ajouter pour obtenir la configuration électronique d'un gaz noble qui le suit.

Exemple : O possède le nombre d'électrons de valence d'un gaz noble quand son n.o est -II

Propriété : nombre d'oxydation lors d'une réduction ou d'une oxydation

Le nombre d'oxydation d'un élément subissant une oxydation augmente.

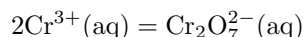
Le nombre d'oxydation d'un élément subissant une réduction diminue.

Propriété : Nombre d'oxydation et demi-équation

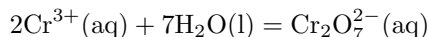
Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation augmente du nombre d'électron qu'il a cédé. On peut donc déduire d'une demi-équation électronique une relation entre les n.o. d'un élément pour un couple Ox/Red et le nombre d'électron échangé.

Méthode : Écrire une demi-équation redox à l'aide des nombres d'oxydation

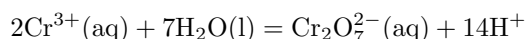
- Placer le réactif et sa forme conjuguée de chaque côté du signe $\ll = \gg$.
- Assurer la conservation de l'élément commun à l'oxydant et au réducteur.



- Assurer l'équilibrage des atomes d'oxygène O à l'aide de molécules d'eau H_2O :



- Assurer l'équilibrage des atomes d'hydrogène H à l'aide d'ions H^+ :



- Assurer la conservation de la charge avec des électrons e^-



- On peut calculer le n.o. inconnu à l'aide de la demi-équation :

$$2n.o(\text{Cr}^{3+}) = 2n.o(\text{Cr} \in \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - 6 \quad \implies n.o(\text{Cr} \in \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = +VI$$

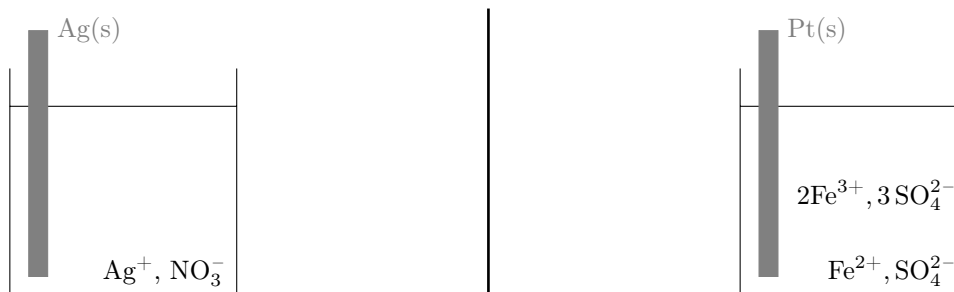
Exemple : Exemples à connaître

Nom	Formule	Couple
Ion permanganate	MnO_4^-	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$
Ion hypochlorite	ClO^-	$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$
Ion thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

2 Piles et potentiels

Definition : Demi-pile

C'est le lieu où on peut avoir une réaction soit d'oxydation soit de réduction. Elle est composée d'un conducteur métallique qui peut être le réducteur du couple (électrode active) ou d'un métal inerte qui ne réagit pas avec les espèces. L'ensemble des deux espèces du couple sont en contact avec l'électrode.

Exemple :**Definition : Anode et cathode**

L'électrode où la réaction d'oxydation a lieu est appelée anode tandis que l'électrode où la réaction de réduction a lieu est appelée cathode.

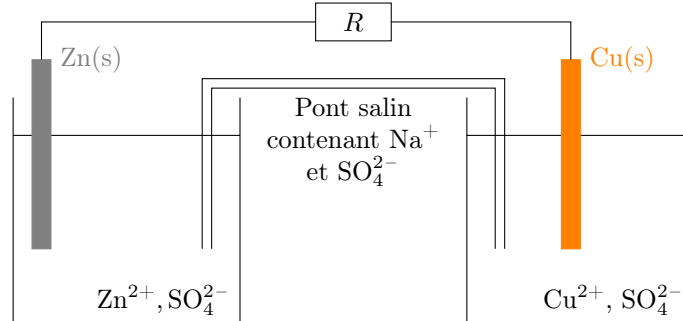
Definition : Pile électrochimique

Une pile électrochimique est l'association en série de deux demi-piles reliées par une jonction électrolytique qui peut être :

- une paroi poreuse ;
- un pont salin.

Exemple : La pile Daniell

$[Zn^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[Cu^{2+}] = 5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $e = 1,16 \text{ V}$.



Definition : Force électromotrice

La force électromotrice de la pile est la différence de potentiels mesurée par un voltmètre lorsque la pile ne débite aucun courant :

$$e = V_+ - V_-$$

où V_+ est le potentiel de la cathode et V_- est le potentiel de l'anode.

Definition : Capacité d'une pile

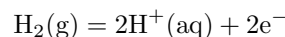
On appelle capacité d'une pile Q la quantité maximale de charge électrique qu'elle peut fournir au cours de sa décharge.

Definition : Électrodes de référence

On choisit des demi-piles particulières dont le potentiel est constant :

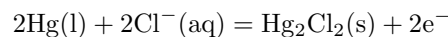
Électrode standard à hydrogène (ESH)

L'électrode standard à hydrogène (ESH) fait intervenir le couple $H^+(aq)/H_2(g)$. Elle est constituée d'une électrode en platine plongée dans une solution contenant des ions H_3O^+ , de pH nul, dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression partielle $P^\circ = 1 \text{ bar}$. On lui attribue conventionnellement la valeur $E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$ afin qu'elle serve d'origine des potentiels.



Électrode au calomel saturée (ECS)

L'ESH étant peu pratique d'emploi, on lui privilégie souvent l'électrode au calomel saturée en $KCl(s)$, de potentiel connu (par rapport à l'ESH) et constant. Elle fait intervenir le couple $Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$ où Hg_2Cl_2 est le précipité de chlorure mercureux appelé calomel.



On fixe $[Cl^-]$ en saturant la solution en KCl .

À 25°C : $E_{ECS} = 0,24 \text{ V}$

Formule de Nernst

On considère le potentiel d'électrode d'une demi-pile associée au couple (Ox/Red) comme la différence de potentiel de cette demi-pile avec une ESH. Celle-ci est donnée par la formule de Nernst associée à la demi-équation électronique :



le potentiel rédox $E(Ox/Red)$ dépend des activités de l'oxydant et du réducteur et du potentiel standard $E^\circ(Ox/Red)$ à la température T :

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a^\beta(Ox)a^\gamma(H^+(aq))}{a^\alpha(Red)a^\delta(H_2O(l))}$$

avec $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante de Faraday et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

On retiendra qu'à $T = 298 \text{ K}$ on a :

$$E(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a^\alpha(Ox)}{a^\beta(Red)} \right) - \frac{0,059\gamma}{n} \text{pH}$$

Exemple :

Soit le couple ClO^-/Cl^- à $T = 298\text{ K}$ de demi-équation :



On écrit la formule de Nernst :

$$E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{a(\text{ClO}^-(\text{aq}))a^2(\text{H}^+(\text{aq}))}{a(\text{Cl}^-(\text{aq}))a(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} \right)$$

On obtient alors :

$$E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) + 0.03 \log \left(\frac{[\text{ClO}^-] [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-] c^\circ} \right)$$

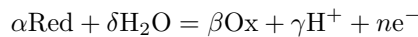
Ce qui donne :

$$E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) - 0.06\text{pH} + 0.03 \log \left(\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

3 Réaction d'oxydo-réduction

Definition : Convention de tracé en oxydo-réduction

On considère un couple Ox/Red. La demi-équation électronique peut s'écrire :



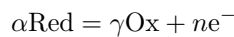
On fait intervenir ici, de manière inhabituelle, les ions H^+ pour bien mettre en évidence l'influence du pH. Le potentiel E de la solution est :

$$E = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\beta [\text{H}^+]^\gamma}{a(\text{Red})^\alpha (c^\circ)^\gamma} \right) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\beta}{a(\text{Red})^\alpha} \right) - \frac{0.059\gamma}{n} \text{pH}$$

Pour pouvoir étudier la stabilité des espèces du couple (Ox/Red) en fonction du potentiel d'électrode E , il faut fixer la valeur du terme $\frac{a(\text{Ox})^\beta}{a(\text{Red})^\alpha}$ à la frontière entre les domaines de stabilités. Pour cela, on utilise des conventions de tracé arbitraires, c.à.d. que l'on choisit arbitrairement les activités des espèces pour fixer la valeur de ce terme.

Propriété : Diagramme de stabilité redox

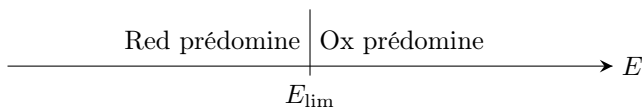
On considère un couple redox tel que la demi-équation électronique s'écrit :



On calcule alors le potentiel de Nernst de la solution :

$$E = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox})^\gamma}{a(\text{Red})^\alpha} \right)$$

À la frontière entre les deux domaines de stabilités on utilise la convention de tracé qui fixe la valeur de E_{lim} . On obtient alors le diagramme de stabilité suivant :



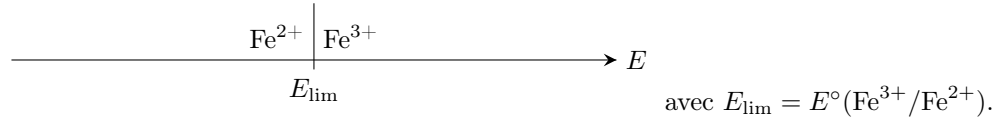
avec E_{lim} calculé selon la convention de tracé choisie.

Exemple : Diagramme de prédominance du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Soit la demi équation électronique : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$

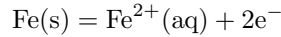
On obtient alors : $E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$

On obtient le diagramme de prédominance suivant :



Exemple : Diagramme de stabilité du couple Fe^{2+}/Fe

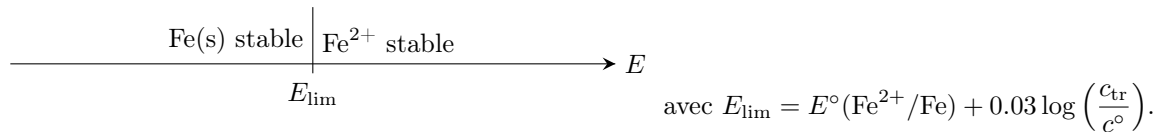
Soit la demi équation électronique :



On obtient alors :

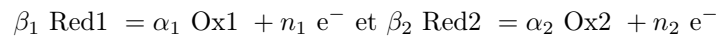
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0.03 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ} \right)$$

On doit ici prendre une convention de tracé, on prend $[\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{tr}}$ choisi arbitrairement. On obtient le diagramme de stabilité suivant :

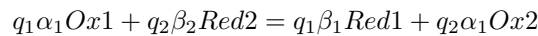


Méthode : Équilibrer une réaction d'oxydo-réduction

On considère une réaction d'oxydo-réduction entre un oxydant $Ox1$ appartenant à un couple $Ox1/Red1$ et un réducteur $Red2$ appartenant à un couple $Ox2/Red2$ de demi-équations :

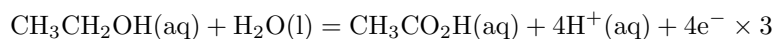
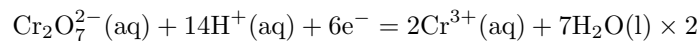


L'équation de la réaction d'oxydo-réduction s'obtient multipliant les deux demi-équations par q_1 et q_2 de manière à égaliser les nombres d'électrons tel quel $q_1 n_1 = q_2 n_2$:

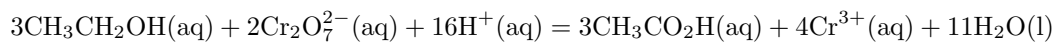


Exemple :

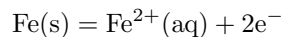
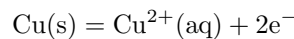
Soit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui réagit avec $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$:



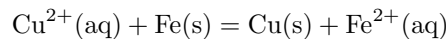
Dans ce cas :



Soit $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ qui réagit avec Fe(s) :



Dans ce cas :



Propriété : Constante d'équilibre

À l'équilibre thermodynamique, les potentiels de tous les couples rédox en solution sont égaux. Dans le cas d'une réaction entre un oxydant $Ox1$ appartenant à un couple $Ox1/Red1$ et un réducteur $Red2$ appartenant à un couple $Ox2/Red2$:

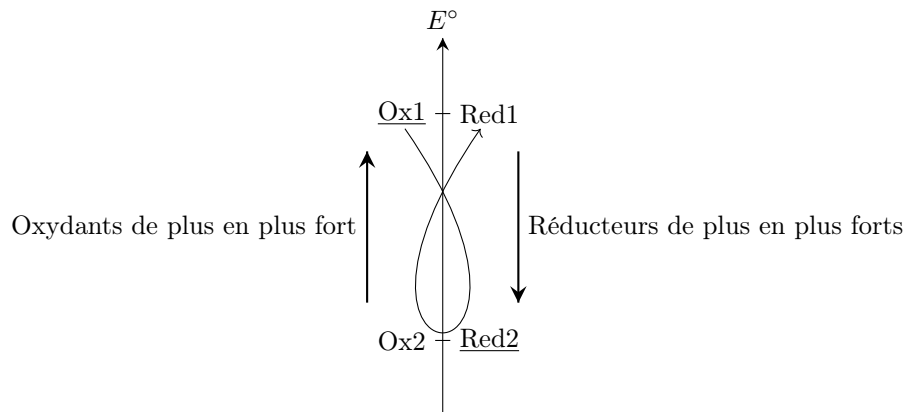
$$E(\text{Ox1}/\text{Red1}) = E(\text{Ox2}/\text{Red2})$$

On obtient alors :

$$K^\circ = 10^{\pm \frac{n}{0.059} |\Delta E^\circ|}$$

Propriété : Échelle des potentiels standards

On peut classer couples red/ox sur une échelle des E° :



On retiendra que :

- Si $E^\circ(Ox) > E^\circ(Red)$ alors $K^\circ > 1$ la réaction est thermodynamiquement favorable.
- Si $E^\circ(Ox) - E^\circ > 0,2V$ alors $K^\circ > 10^3$ la réaction est quantitative.
- Si $E^\circ(Ox) < E^\circ(Red)$ alors $K^\circ < 1$ la réaction est thermodynamiquement défavorable.
- Si $E^\circ(Ox) - E^\circ > -0,2V$ alors $K^\circ < 10^{-3}$ la réaction est limitée.

Definition : Dismutation et médiamutation

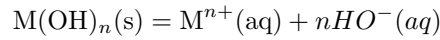
Lors d'une dismutation, une espèce amphotère instable réagit sur elle-même en jouant le rôle à la fois d'oxydant et de réducteur. La réaction inverse est appelée une médiamutation.

Chimie 8 : Diagramme potentiel-pH

1 Rappel sur les diagrammes

Definition : Convention de tracé lors d'une précipitation

On considère un sel du type $M(OH)_n(s)$, et on considère la réaction de dissolution est la suivante :



On peut alors définir un couple $M^{n+}/M(OH)_n$ dont on pourra tracer le diagramme d'existence de $M(OH)_n$ en fonction du pH. Pour cela il faudra fixer la valeur de $[M^{n+}]$ arbitrairement.

Propriété : Diagramme d'existence

Soit la dissolution d'un sel du type $M(OH)_n(s)$, on cherche à tracer le diagramme d'existence du couple $M^{n+}/M(OH)_n$ en fonction du pH. On cherche le pH_{lim} pour lequel le quotient de réaction est égal au produit de solubilité :

$$K_s = \frac{[M^{n+}][HO^-]_{lim}^n}{(c^\circ)^{n+1}} = [M^{n+}] \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]_{lim}} \right)^n = \frac{[M^{n+}]}{c^\circ} 10^{n(pH_{lim} - pK_e)}$$

On impose une convention de tracé : $[M^{n+}] = c_{tr}$

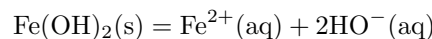
$$pH_{lim} = pK_e + \frac{1}{n} \log \left(\frac{K_s c^\circ}{c_{tr}} \right)$$

On obtient alors le diagramme d'existence suivant :



Exemple : Diagramme d'existence de $Fe(OH)_2(s)$

Soit la réaction de dissolution suivante :



On cherche la valeur pH_{lim} tel que l'équilibre thermodynamique est atteint avec une convention de tracé : $[Fe^{2+}] = c_{tr}$

$$K_s = \frac{[Fe^{2+}][HO^-]_{lim}^2}{(c^\circ)^3} = [Fe^{2+}] \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]_{lim}} \right)^2 = \frac{[Fe^{2+}]}{c^\circ} 10^{2(pH_{lim} - pK_e)}$$

On obtient alors : $pH_{lim} = pK_e + \frac{1}{2} \log \left(\frac{K_s c^\circ}{c_{tr}} \right)$

On trace alors le diagramme d'existence :

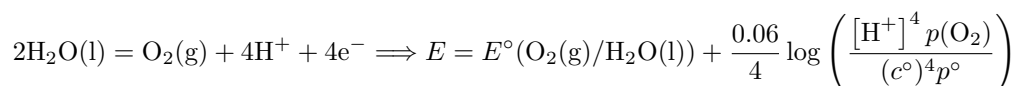


2 Diagramme potentiel-pH de l'eau

Definition : Les couples de l'eau

L'eau $H_2O(l)$ intervient dans deux couples oxydant réducteur :

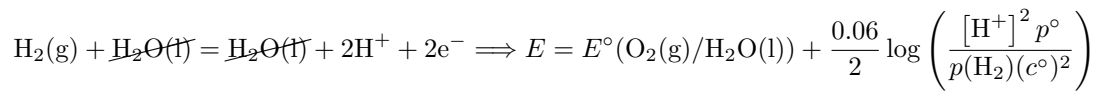
- Le couple $O_2(g)/H_2O(l)$ de demi-équation :



En utilisant la convention de tracé $p(O_2) = P_{tr} = p^\circ$ on obtient :

$$E = 1,23 - 0.06pH$$

- Le couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$ où l'on considère que H_2O est équivalent à H^+ , de demi-équation :

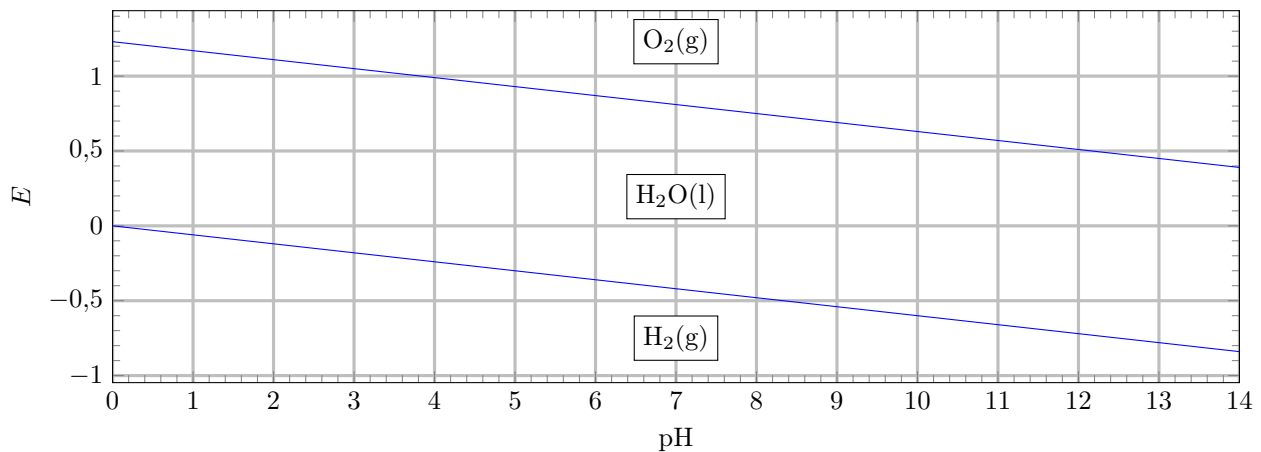


En utilisant la convention de tracé $p(\text{H}_2 = P_{\text{tr}} = p^\circ)$ on obtient :

$$E = -0.06\text{pH}$$

Propriété : Diagramme potentiel-pH de l'eau

On cherche à tracer le diagramme $E - \text{pH}$ de toutes les espèces conjuguées à H_2O . On impose une convention de tracé $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = P_{\text{tr}} = p^\circ$:



Propriété : Interprétation du diagramme

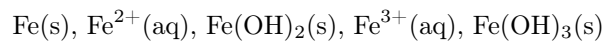
Le diagramme se décompose en trois zones :

- La zone au dessus de la courbe du haut : stabilité de $\text{O}_2(\text{g})$, l'eau va donc réagir comme réducteur lors d'une oxydation.
- La zone entre les deux courbes : stabilité de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- La zone en dessous de la courbe du bas : stabilité de $\text{H}_2(\text{g})$, l'eau va donc réagir comme oxydant lors d'une réduction.

3 Diagramme potentiel-pH du fer

Definition : Diagramme de situation

On souhaite placer les différentes espèces conjuguées du fer dans un diagramme, on dispose de la liste des espèces suivantes :

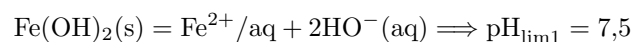


On dispose également des données thermodynamiques suivantes :

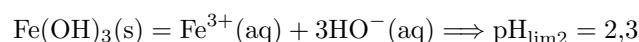
- $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})) = 15,0$;
- $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})) = 37,2$;

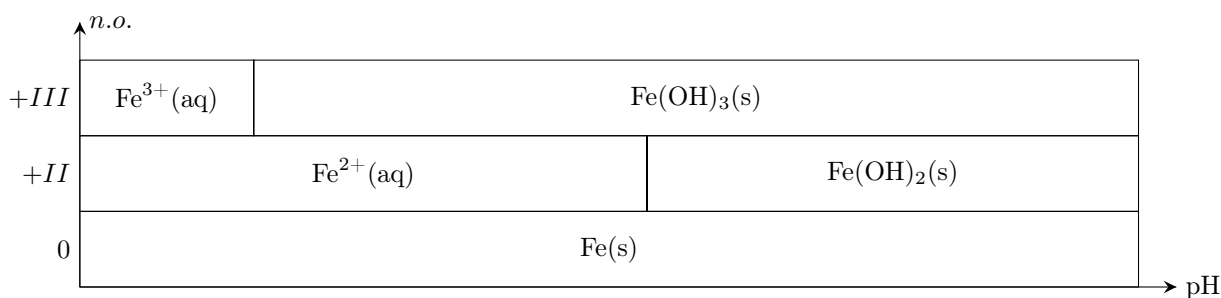
Le diagramme de situation consiste à tracer le diagramme d'existence en fonction du pH pour chaque nombre d'oxydation (*n.o.*) du fer au sein des espèces. En utilisant comme convention de tracé la concentration $c_{\text{tr}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on obtient :

- Pour *n.o.* = 0 on a uniquement $\text{Fe}(\text{s})$;
- Pour *n.o.* = +II on a $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ qui forment un couple via la réaction de dissolution :



- Pour *n.o.* = +III on a $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ qui forment un couple via la réaction de dissolution :





Une fois ce diagramme obtenu, ajouter les diagramme de prédominance ou d'existence entre des espèces de nombre d'oxydation différent via la demi-équation électronique.

Propriété : Frontières entre espèces de nombre d'oxydation différent

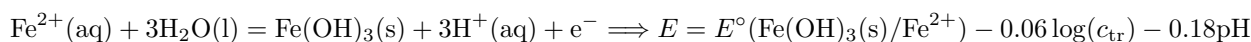
On peut vous demander de justifier ou de retrouver le pente d'une frontière entre deux domaines d'espèces qui possèdent un *n.o.* différent. Pour cela on calcule simplement le potentiel de Nernst associé au couple envisagé et on regarde le coefficient devant le pH.

On pour le diagramme potentiel-pH du fer les données suivantes :

- $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;

Exemple : Frontière entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$

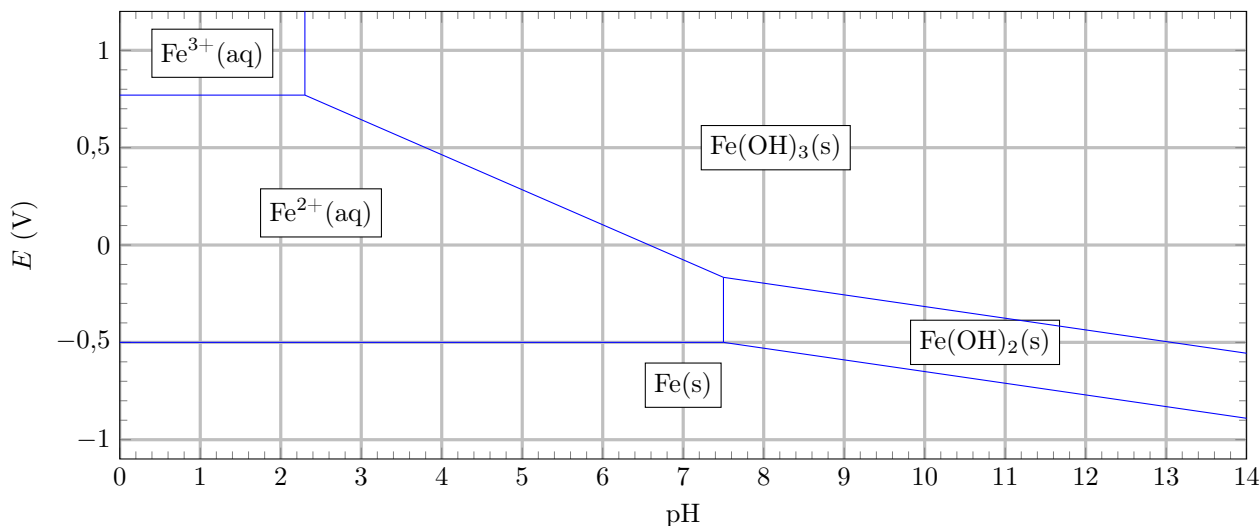
Considérons la demi-équation suivante :



On a alors une droite de pente $-0,18$. Comme on ne nous donne pas le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$, on utilise la continuité avec la frontière du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ qui est égale au potentiel standard du couple.

Propriété : Diagramme potentiel-pH du fer

On obtient alors le diagramme suivant :



4 Diagramme potentiel-pH du chlore

Definition : Diagramme de situation

On souhaite placer les différentes espèces conjuguées du chlore dans un diagramme, on dispose de la liste des espèces suivantes :

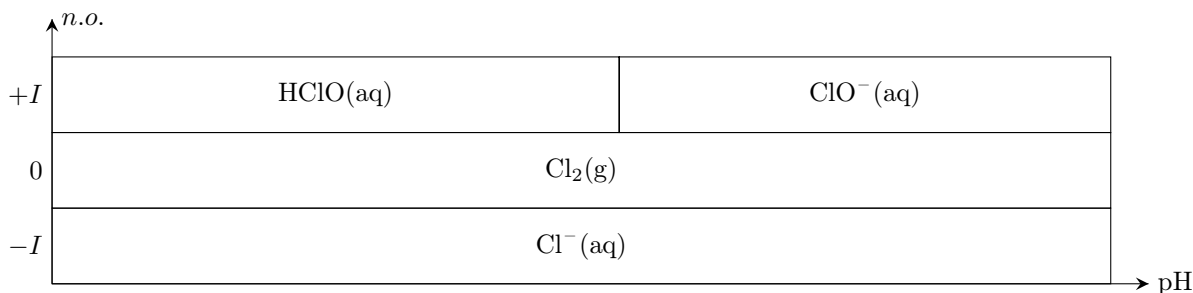
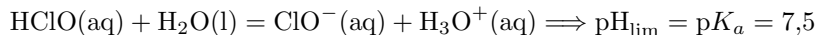


On dispose également des données thermodynamiques suivantes :

- $\text{p}K_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$;

Le diagramme de situation consiste à tracer le diagramme d'existence en fonction du pH pour chaque nombre d'oxydation (*n.o.*) du fer au sein des espèces. En utilisant comme convention de tracé la concentration $c_{tr} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on obtient :

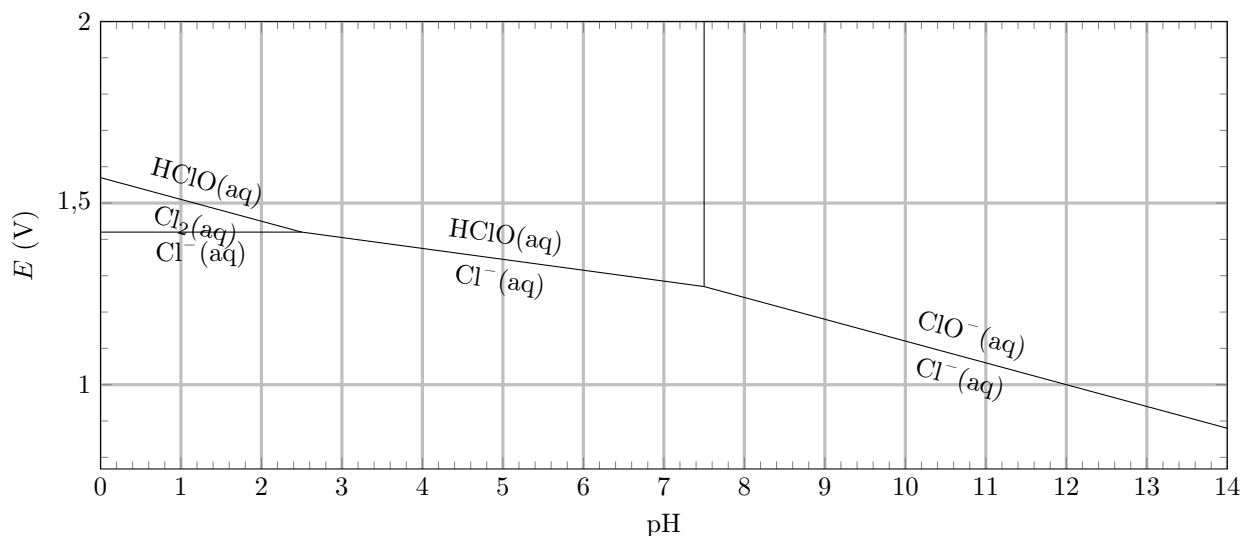
- Pour $n.o. = -I$ on a uniquement $\text{Cl}^-(\text{aq})$;
- Pour $n.o. = 0$ on a uniquement $\text{Cl}_2(\text{g})$;
- Pour $n.o. = +I$ on a $\text{HClO}(\text{aq})$ et $\text{ClO}^-(\text{aq})$ qui forment un couple acide-base :



Une fois ce diagramme obtenu, ajouter les diagramme de prédominance ou d'existence entre des espèces de nombre d'oxydation différent via la demi-équation électronique.

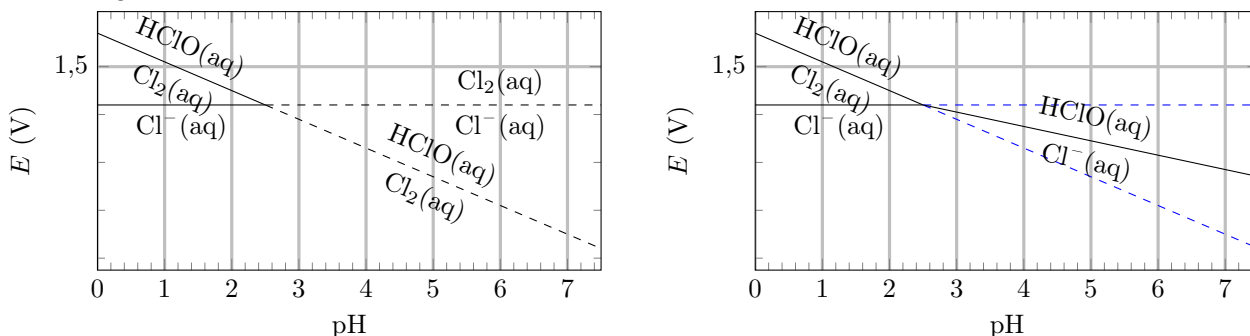
Propriété : Diagramme potentiel-pH du chlore

On obtient alors le diagramme suivant :



Remarque : Dismutation du chlore

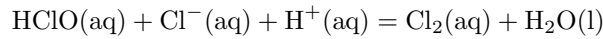
Pour un $\text{pH} > 2,5$ on a disparition du domaine de Cl_2 . En effet les frontières théoriques initiales devaient donner pour $\text{pH} < 7,5$ le diagramme suivant :



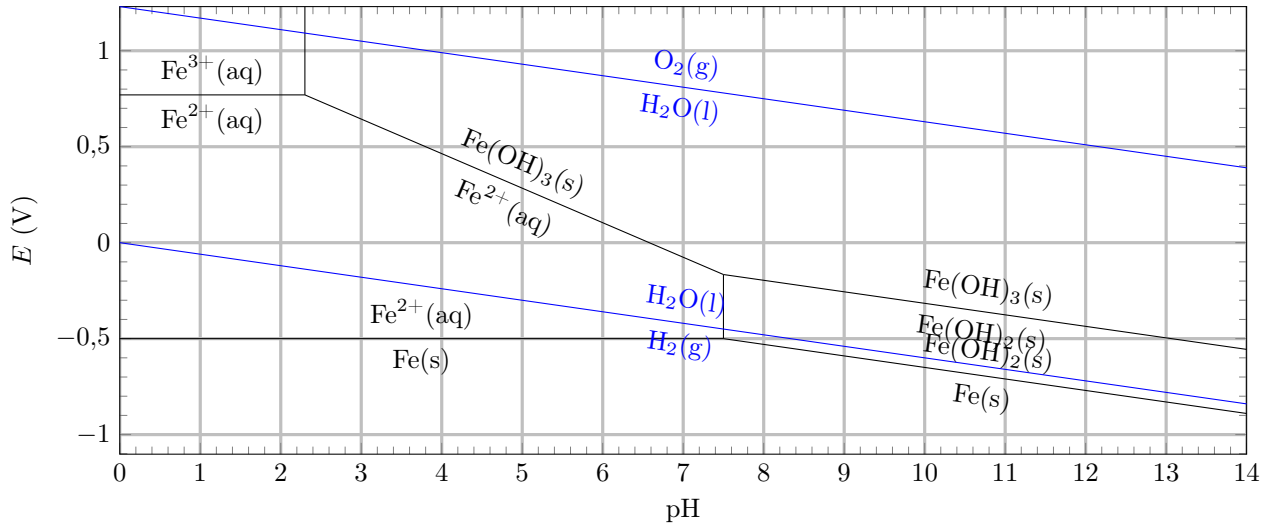
Les deux domaines de Cl_2 sont disjoints. On a alors Cl_2 oxydant dans le couple Cl_2/Cl^- qui réagit avec Cl_2 réducteur dans le couple Cl_2/HClO . On trace alors une nouvelle frontière pour le nouveau couple HClO/Cl^- .

Remarque : Médimutation

Pour $pH < 2,5$ on a le domaine de stabilité de Cl_2 où à lieu la réaction de médimutation :

**5 Utilisation des diagrammes potentiel-pH****Exemple : Superposition de deux diagrammes potentiel-pH**

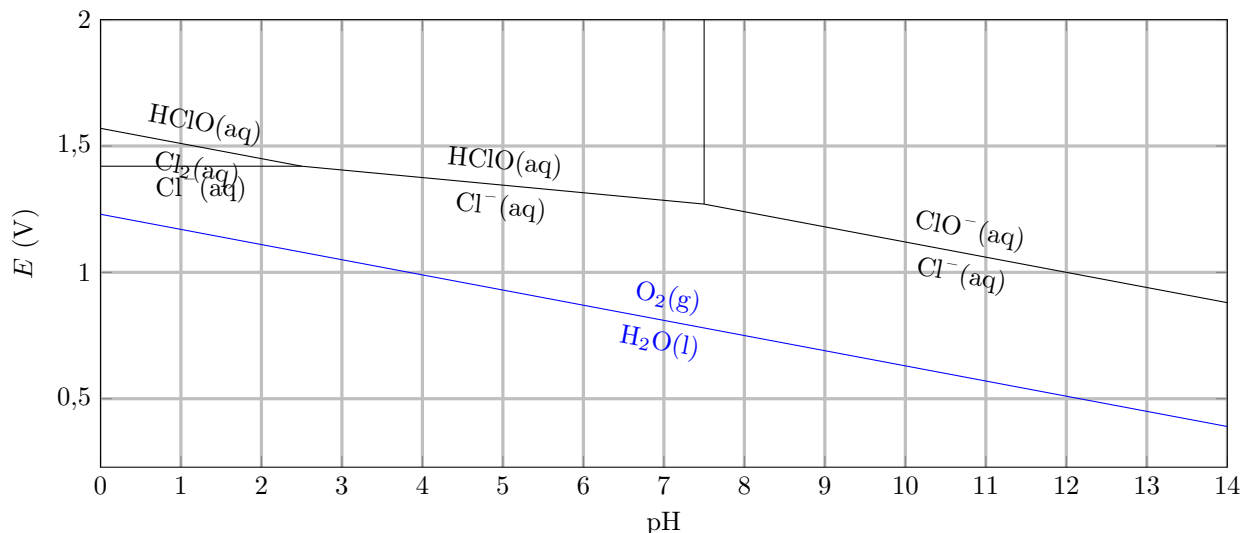
On superpose le diagramme du fer et de l'eau :

**Propriété : Stabilité d'une espèce dans l'eau**

Une espèce donnée est stable dans l'eau si lors de la superposition des deux diagrammes potentiel-pH les domaines se recoupent. Par exemple dans le diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau on voit que le domaine de l'eau recoupe les domaines de :

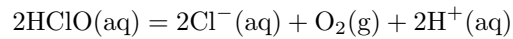
- Fe^{2+} ,
- Fe^{3+} ,
- $Fe(OH)_2$,
- $Fe(OH)_3$.

Ces espèces sont donc stable dans l'eau, en revanche on voit que les domaines de Fe et H_2O sont disjointes, on a donc instabilité de Fe dans l'eau.

Exemple : Superposition de deux diagrammes potentiel-pH

Propriété : Réaction thermodynamiquement favorisée

Les espèces instables sont l'acide hypochloreux HClO et l'ion hypochlorite ClO^- . Les réactions entre l'eau et ces deux espèces sont donc favorisées et on a :

**Remarque : Instable mais à quelle vitesse ?**

On peut donc observer l'instabilité ou la stabilité d'une espèce dans l'eau, mais cette observation ne concerne que le caractère thermodynamiquement favorisé d'un état d'équilibre. On ne sait rien de la transformation pour l'atteindre et encore moins de la cinétique, certaines espèces peuvent paraître stable sur une échelle de temps donnée car elles ont une cinétique d'oxydation très lente. C'est le cas par exemple de l'ion hypochlorite ClO^- .