

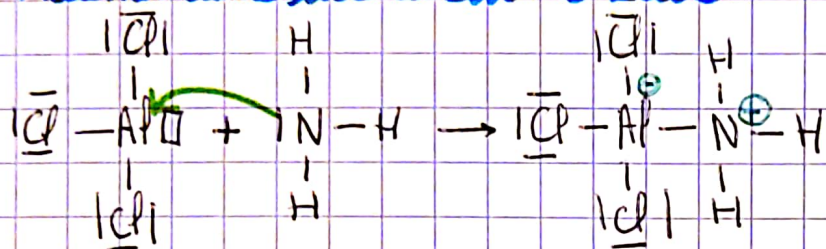
Chapitre 1 • Solutions aqueuses

I. Acides, bases et pH-métrie

Acide de Lewis: espèce capable de capter un doublet d' e^- (AlH_3 , SO_3 , BH_3)

Base de Lewis: espèce capable de céder un doublet d'e⁻ $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{H}$

Réaction acide-base au sens de Lewis



2 extrémités $\Rightarrow$ déplacement
de 2 eV
1 eV

Acide de Bronsted: espèce capable de libérer un proton H^+ (CH_3COOH)

Base de Bronsted: _____ capter _____ (NH_3)

Amphotère: espèce à la fois acide et base (H_2O , HCO_3^- hydrogencarbonate)
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

Acide fort: sa réaction avec l'eau est totale $\text{H-Cl(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \xrightarrow{\text{tot}} \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ HCl totalement dissocié

Acide faible: sa réaction avec l'eau est équilibrée $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{e})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Constante d'acidité K_A : $AH = A^- + H^+$ $K_A = \frac{a(A^-) a(H^+)}{a(AH)}$

a_{esp} : activité de l'espèce dissoute $a_{\text{esp}} = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$

$$-6 \text{ mol. L}^{-1}$$

- c: concentration ionique en mol. L^{-1}

- γ_i : coefficient d'activité = 1 ($10^{-4} < a_i < 10^{-1}$)

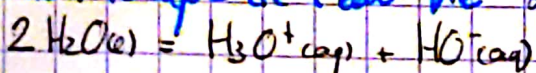
Gyids melange

alg.) = $\left\{ x_i \cdot \frac{p_i}{p_0} \right\}$ logarith.

$\alpha = 1 \rightarrow$ phase condensée recule de sa phase
 $\rightarrow$ solvant

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad pK_A = -\log K_A$$

Produit ionique de l'eau le autoprotolyse de l'eau

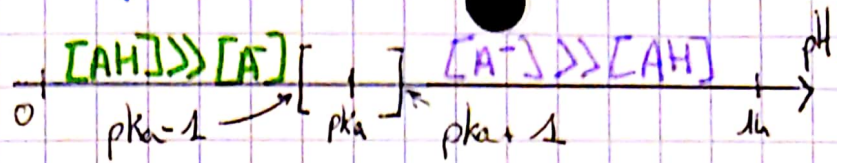


$$K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{Co^2}$$

$p_k = 14$
à Tamb

$$K_a \times K_b = K_e \rightarrow pK_a + pK_b = pK_e = 14 \text{ à } T_{amb}$$

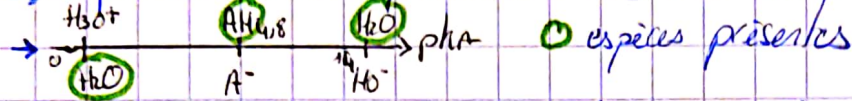
Diagramme de prédominance
 $\gg \Rightarrow 100\% \text{ concentré}$



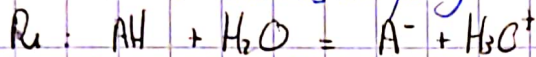
Réaction prépondérante (RP) : réaction dont l'avancement est le plus grand

Méthode avec CH_3COOH (acide éthanoïque) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

→ Espèce initialement présentes CH_3COOH et H_2O



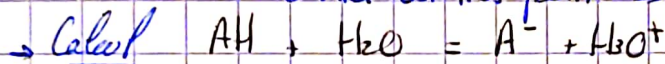
→ Écrire réactions en commençant par faire réagir l'acide le plus fort avec base la plus forte



→ Calcul des constantes $K_{R1} = K_a = 10^{-4,8}$ $K_{R2} = K_e = 10^{-14}$

→ Hypothèses : $K_{R1} \gg K_{R2} \Rightarrow (H_1)$ R_1 est la RP

K_{R1} est très petit $\Rightarrow (H_2)$ R_1 est peu avancée.



ei C_1 / / / $\rightarrow K_{R1} = \frac{x^2}{C_1} \rightarrow x = \sqrt{K_a C_1} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_1)$
 ej $\underbrace{C_1 - x}_{\approx C_1 (H_2)}$ / x x $L_3 = 10^{-3,9}$ $L_2 = 2,9$

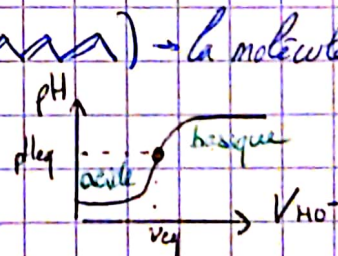
→ Vérification des hypothèses : $(H_2) \left\{ \begin{array}{l} x = 10^{-3,9} \\ C_1 = 10^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow x \ll C_1 \Rightarrow H_2 \text{ ok}$

$(H_1) [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-11,2} = x_{R2} \ll x_{R1} \Rightarrow H_1 \text{ ok}$

Indicateur coloré acido-basique : couple acide-base faible dont les formes acide et basique ont des couleurs différentes

ex. grosses molécules organiques (conjugaison π) → la molécule absorbe une longueur d'onde et on voit le complémentaire

Utilisation : $\bullet$ Il faut pK_a proche de pH à V_{eq}
 $\bullet$ On en met très peu car participe au titrage



Solution tampon : solution dont le pH ne varie pas

Si condition non respectée $\Rightarrow$ pseudo-tampon

Faire une solution tampon $pH = 4,5$ $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

si on a CH_3COOH on rajoute $NaOH$ jusqu'à obtenir son pH
 $CH_3COO^- Na^+$ HCl

pH mètre: technique potentiométrique d'analyse qui permet d'évaluer la quantité de protons présents en solution.

pH mètre: voltmètre mesurant une différence de potentiel entre

- électrode de verre: bulbe de verre ds lequel sol acide chlorhydrique ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) avec fil d'argent recouvert de chlorure d'argent ($\text{AgCl}/\text{AgCl}_2$) connecté à 1 borne du pH mètre.
- électrode de référence en argent au chlorure saturé

$\Delta E = a + b \text{ pH}$ → étalonnage avec 2 solutions tampons pour déterminer a et b (2^{ème} proche du pH qui nous intéresse).

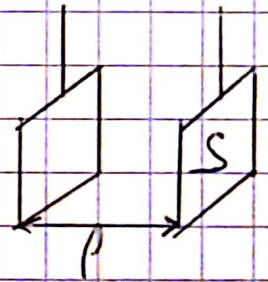
Erreur alcaline ≠ de pH entre valeur réelle et valeur mesurée

Pour milieu très basique à soude (Na^+, OH^-), les Na^+ vont ds les trous de l'électrode (Na^+ a plus que H^+), ils prennent la place des H^+ → mesure de $\Delta \phi$ faussée → $\text{pH}_{\text{mes}} < \text{pH}_{\text{réel}}$
⇒ électrode de verre conservée dans acide faible / base forte ds burette

Électrode de verre combinée 2 électrode ($E_{\text{ox}} + E_{\text{ref}}$) en 1; conservées ds KCl

II. Conductimétrie

Cellule conductimétrique: deux plaques parallèles recouvertes de noir de platine (platine métallique finement divisé afin d'augmenter la surface active des plaques). Plaque de surface $S \approx 1 \text{ cm}^2$ et séparée de $l \approx 1 \text{ cm}$. On la conserve dans un capuchon de plastique rempli de solution ionique.



Constante de cellule $K = \frac{l}{S} \text{ [m}^{-1}\text{]}$ Conductance $G = \frac{1}{R} \text{ [S]}$

Resistance $R = \frac{l}{S} \text{ [}\Omega\text{]}$ (2^m résistance) Conductivité $\sigma = KG \text{ [S.m}^{-1}\text{]}$

Conductivité électrique: grandeur qui caractérise la facilité avec laquelle les porteurs de charge se déplacent sous l'effet d'une $\Delta \phi$.

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i^\circ c_i$$

λ_i° : conductivité molaire ionique limite de l'ion i [$\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$]
 c_i : concentration de l'ion i [mol.m^{-3}]

Conductimètre: ohmètre modifié qui détermine la résistance du volume de solution contenu entre les deux plaques. Il impose une $\Delta \phi$ entre les plaques.

On utilise une tension alternative pour éviter la polarisation des plaques (ou phénomène

d'écartage des ions, car ions qui s'accumulent d'un côté si c'est un)
Etalonnage: détermine K . On mesure la conductance G d'une sol dont la conductivité σ est tabulée, généralement KCl (chlorure de potassium) $\rightarrow$ possible par V_{eq}
 Lors d'un dosage conductimétrique la solution titrante est hyp @ concentrée que celle des pour pouvoir négliger la dilution.

III. Complexes

Complexe: édifice polyatomique constitué d'un centre métallique (atome, cation) entouré de ligands (molécules ou ions)

Liaisons ds C: covalente dative

Nomenclature: ion - multiplicité ligand - nom ligand - métal - si cation ϕ - degré d'oxydation si anion de

• Ligands monodentates (1 seule liaison avec métal)

H_2O aqua / NH_3 amine / CN^- cyano / Cl^- chloro / CO carbonyle

• Ligand bidentates (2 liaisons avec métal)

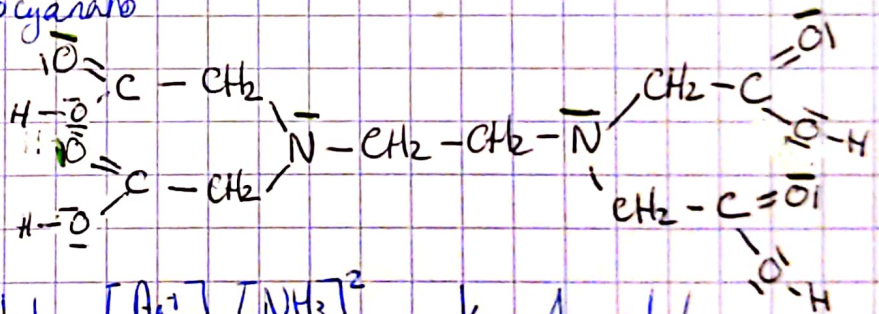
$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ éthylène diamine (en)

• Ligand ambidentate (2 sites pour faire liaison mais 1 seule)

$IS^- - C \equiv N$ SCN^- thiocyanate

• Ligand hexadentate EDTA

ex: $Ag(NH_3)_2^+ = Ag^+ + 2NH_3$
 ion diamine argent I



Constante de dissociation

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \quad K_f = \frac{1}{K_d} \text{ est de formation}$$

Théorie du champ cristallin

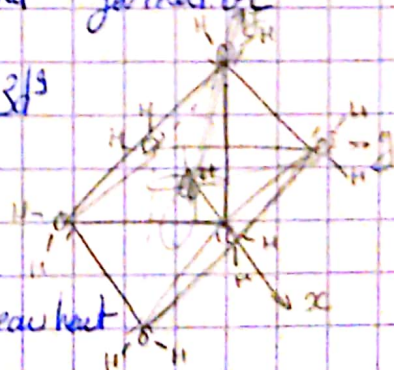
$Co(H_2O)_6^{2+}$ ion hexaquocobalt II $\rightarrow Co^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^7$

orbitales d

t_{2g} e_g

Co^{2+} approche sphérique des ligands

$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$
 Co^{2+} Coche équilibre



Le Δ absorbe pour une longueur $\lambda \Rightarrow 1 e^-$ passe du niveau bas au niveau haut

On voit la couleur complémentaire au λ absorbé
 (circulaire si toutes sous-couche pleines)

Utilisation: poêle à café, tasse qui change de couleur

- hémoglobine Fe^{2+} complexe avec C

Si on respire CO , Fe^{2+} complexe avec C de CO et non O de O_2 or O_2 se lie $\Rightarrow$ plus de O_2 $\Rightarrow$ mort

IV. Précipités

Précipité : entité neutre (moléculaire ou ionique) possédant la propriété d'être insoluble dans l'eau à partir d'une certaine concentration.

Solubilité : quantité max de solide qu'on peut dissoudre dans 1L d'eau pure

$$\text{BaSO}_4(s) \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$$

Produit de solubilité : $K_s = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \quad K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 = K_s^3$$

Quotient réactionnel : m même formule que K mais hors équilibre $Q_i = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$.
Un précipité se forme si $Q_i = K_s$

Effet d'ion commun : la solubilité diminue par effet d'ions communs → phénomène chimique qui survient lors de la dissolution d'un solide ionique sous forme d'ions.
s'il y a un sel contenant déjà de ces ions

Solvant H_2O

- polaire $\mu = q \cdot d$ $\vec{\mu} = q \vec{NP}$ [Cm] $1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29}$ Cm
 - protique (1L H^+ peut passer)
 - dissociant $\epsilon_r = 80 \Rightarrow$ force d'attraction divisée par 80 de H_2O
 - ionisant (liaison ionocovalente)
- $$f = \frac{q^2}{4\pi \epsilon_r r^2}$$

Etapes de dissolution

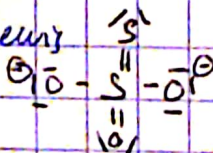
- NaCl : dissocier + entouré de molécules d'eau
- HCl(g) : ioniser + dissocier + entouré de molécules d'eau
- sucre (glucose) : entouré de molécules d'eau (+ diffusion)

V. Oxydoréduction

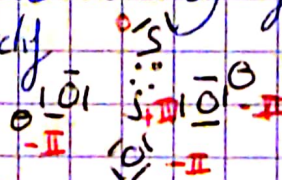
Oxydant : accepte des e^- **Réduction** : donne des e^- $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$

Nombre d'oxydation : charge qu'aurait un atome au sein d'une molécule si tous les e^- des liaisons sont attribués à l'atome le plus électronégatif de la liaison.

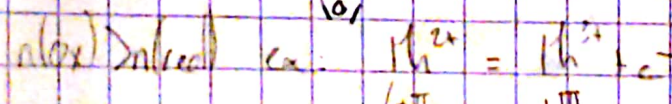
modèle de Lewis



modèle ficht



S : 6 e^-



Potentiel d'oxydoréduction : force électromotrice (f.e.m.) ou tension (à vide) de la pile constituée de l'électrode considérée et de l'électrode normale à l'hydrogène (ENH) ($2H^+_{aq} + 2e^- = H_{2(g)}$)

Formule de Nernst $E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(ox)^n}{a(red)^n} \right)$ $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\alpha_{ox} + ne^- = \beta_{red}$ $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V} \Rightarrow E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{0,06}{nF} \log \left(\frac{a(ox)^n}{a(red)^n} \right)$

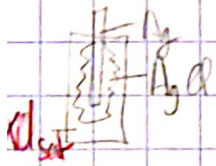
ENH à l'éq $E(H^+/H_2) = \underbrace{E^{\circ}(H^+/H_2)}_{= 0^{\circ} \text{ tabulé}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a(H^+)^2}{P_{H_2}/P^{\circ}} \right) = 0$

Types d'électrodes:

L'oxydant & @ fort (couple avec red @ fort pour donner red et ox @ faible $\Rightarrow E_1^{\circ} > E_2^{\circ}$)

- 1^{re} espèce : un métal plonge dans un sol avec cation $Ag(s) | Ag^+_{aq}$
- 2^{me} espèce : un métal recouvert d'un des précipités plonge dans un sol contenant anion du précipité $Ag(s) | AgCl(s), Cl^-_{aq}$
- 3^{me} espèce : un métal inerte ou du graphite plonge dans une solution contenant les deux espèces du couple ox/red $Pt(s) | Fe^{2+}_{aq}, Fe^{3+}_{aq}$

Electrode de ref à l'argent : $AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-_{aq}$

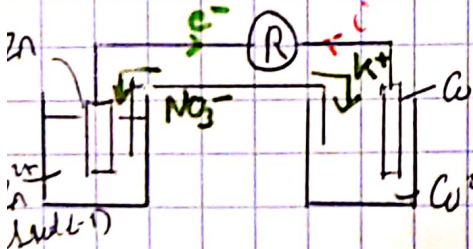


$$E = E^{\circ}(AgCl/Cl^-) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{1}{a(Cl^-)} \right) = \text{cte} = 0,2 \text{ V}$$

= cte car sol saturé

Pile Daniell

$$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V} \quad E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$$



Pont salin inhibé de $KNO_3 (K^+, NO_3^-)$

Anode : $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ (oxydation)

Cathode : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ (réduction)

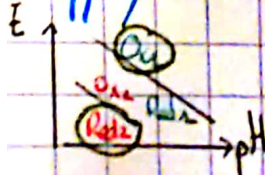
VII - Diagramme potentiel-pH : donne existence (phase condensée) / prédominance (solide)

- Nbre oxydation $\nearrow$ avec $E \Rightarrow$ frontières verticales = délimitent espèces avec m no
- Autres frontières : échanges e^- entre espèces avec no $\neq$

Superposition des diagrammes $\Rightarrow$ prévoir réactions redox.

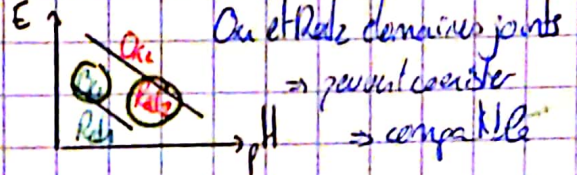
Ou et Redz domaines disjoint

$\Rightarrow$ incompatibles l'un existe ou l'autre éventuellement $\Rightarrow$ réaction H₂ redox favorisée $\Rightarrow$ formation de Ox et Redz



Ou et Redz domaines joints

$\Rightarrow$ peuvent coexister $\Rightarrow$ compatible



Chapitre 2: Structure de la matière

Élément chimique: numéro atomique (Z) = nombre de protons

Corps simple: espèce chimique composée d'un seul élément chimique ≠ corps pur (O_2)

Corps composé: espèce chimique composée de plusieurs éléments chimiques (H_2O)

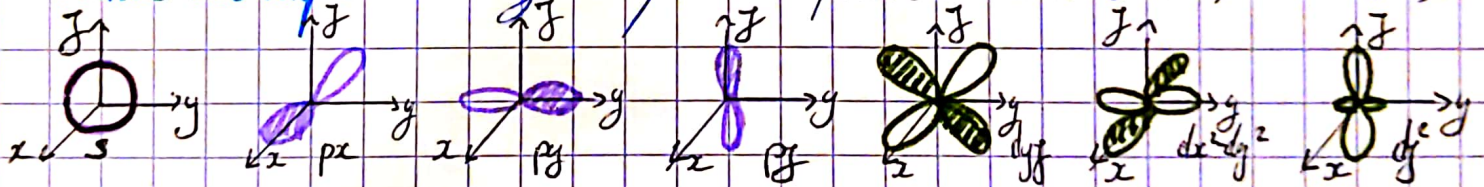
Isotope: m. nbre de protons mais nbre neutrons ≠ (nucléons = neutron, protons) A_ZX
↳ utile pour suivre mécanisme réactionnel ex: identification
↳ m. réactivité chimique car m. Z

Hydrogénoïde: composé qui a 1 seul e^- (H)

Nombres quantiques:

- principal $n: 1, 2, 3, \dots, n$ niveau électronique où se situe e^-
- secondaire latimotiel $l \in [0; n-1]$ allure du volume géométrique où se trouve e^-
 $l=0$ orbitale s, $l=1$ orbitale p, $l=2$ orbitale d...
- magnétique $m_l \in [-l; +l]$ direction/orientation de l'orbitale ds repère
- magnétique de spin $m_s = \pm 1/2$

Orbitale atomique: volume géométrique où la proba de trouver e^- est $> 95\%$ (ca)



Configuration électronique à l'état fondamental: configuration électronique en énergie la plus basse
↳ plus e^- ds orbitale

Règle de Klechkowski: on remplit les orbitales atomiques par ordre d'énergie croissante à selon $n+l$ et si = on remplit d'abord orbitale @ petite?

Règle de Hund: pour orbitale de m. énergie (cad état dégénéré) on remplit d'abord le max d'orbitales avec le m. spin.

Principe de Pauli: 2 e^- du même atome ne peuvent pas avoir 4 nbres quantiques = identiques
ex: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^4$

Tableau périodique: Mendeleïev 1869

- période ~ ligne $\nearrow \Rightarrow n \nearrow$ (2 lignes en bas : déviation abaissement f. lanthane, actinide)
- famille ~ colonne
- | | | | |
|-----------------------------|----------------------|---------------|-----------------------|
| C1: alcalin | C2: alcalino-terreux | C13: gaz rare | C17: halogènes (7e) |
| C3-12: métaux de transition | | | C16: chalcogènes (6e) |

Electrons de valence: e^- dont n est élevée (sur dernière couche) et/ou ceux E_a dernière sous-couche en cours de remplissage
 $\rightarrow$ le reste e^- de cœur.

EI , énergie orbitale où se trouve e^- (niveau)

Electronégativité: capacité qu'a un atome au sein d'une molécule à attirer à lui les e^- d'une liaison

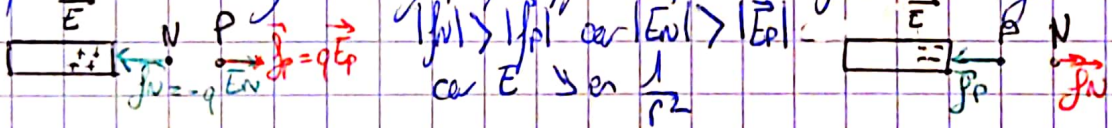
- Pauling $|\Delta X (A \text{ et } B)| \propto \sqrt{E_{AB} - (E_A + E_B)}$ $\rightarrow$ χ $\rightarrow$ Energie liaison $AE_{ij} = A_{ij} + A_{ij}$
- Mulliken $\chi (\text{atome}) = k(EI + |AE|)$ $\rightarrow$ EI : énergie ionisation $A_{ij} = A_{ij} + e^-$
- Alfred Rochau lié au $Z^* = Z - \sigma$ $\rightarrow$ AE : affinité électronique $A_{ij} + e^- = A_{ij}$

ΔX par gaz réels

Moment dipolaire d'une liaison polarisée pour 1 molécule $\mu_{\text{tot}} = \sum \mu_i$ sur H liaisons (on néglige doublets non liants)

$\vec{\mu} = q \vec{NP}$ $1D = \frac{1}{3} 10^{-29} \text{ Cm}$

Expérience avec règle chargée qui approche l'eau (on frotte $\rightarrow$ on charge $\rightarrow$ création de champ)



Règle de l'octet les atomes (sauf 1^{ère} ligne) s'entourent de 8 $e^- \Rightarrow$ max 4 doublets uniquement 2^{ème} période (CNO + halogènes) mais bcp utilisée en orga.

Formule de Lewis figure 2D où figurent - ts e^- + - atomes avec symbole

1. Etablir config électronique
2. On dénombre les $e^- \Rightarrow$ nbre.
3. Squelette atomique + doublet
4. Calcul charges partielles.

Liaisons fortes intramoléculaire $\sim 1000 \text{ kJ/mol}$

- covalente: mise en commun 1 e^- apporté par chaque atome
- métallique: le réseau fin de Co^{2+} + nu e^- libre
- ionique: alternance anions/cations (NaCl: $Na^+ Cl^-$)
- liaison covalente dative (D)

Autres liaisons: inter moléculaire 10 kJ/mol

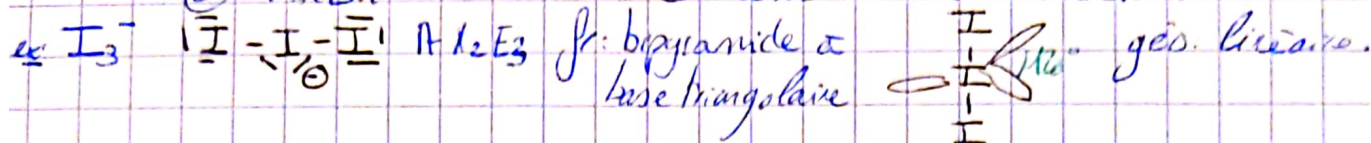
- Interaction de Van der Waals: apolaire $\rightarrow$ London
- Liaison hydrogène: polaire $\rightarrow$ H-bond
- polaire/apolaire $\rightarrow$ Debye

VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion: Théorie électrostatique

AX_nEm

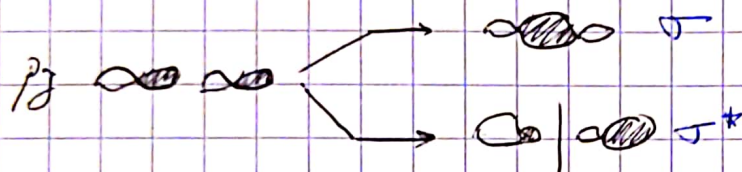
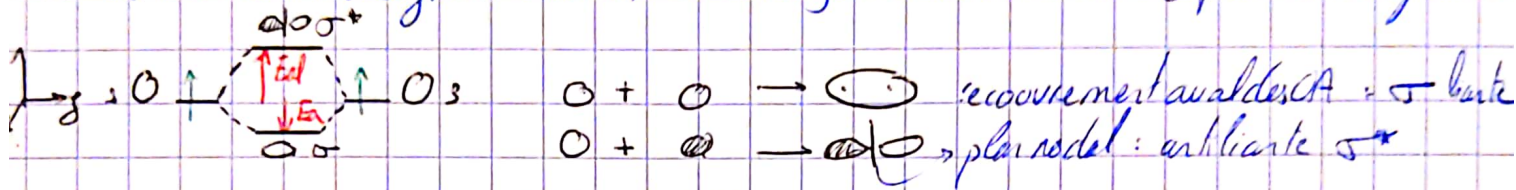
X: atome au groupement d'atome autour de A
E: DNL autour de A

- L ① Formule de Lewis ③ Figure de repulsion: A central, det E autour de A le + large
② AX_nEm ④ Géométrie moléculaire (sans DNL)



Règle CLOA: Combinaison linéaire d'orbitale atomique: on combine:

- les OA de même symétrie
- les combinaisons de n OA donne n OM
- les OA de même énergie (< 10 eV)
- OA forme "ressemblante" à OA @ proche en énergie



- Qd on utilise e d'une OA antiliante $\Rightarrow$ @ stable $\Rightarrow$ liaison @ forte / petite
- Les OA des coeurs ne se combinent pas

Dimérisation: 2 entités qui s'associent (forçément liaison covalente, $\rightarrow$ liaison H)

Indice de liaison:
$$= \frac{\text{nbre } e^- \text{ liant} - \text{nbre } e^- \text{ non liant}}{2}$$

Loi de Hooke:
$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{k}$$
 σ : nbre d'onde (cm^{-1})

Champ fort / Champ faible: (bas spin / haut spin)

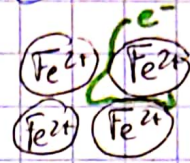
$\Delta_o = \nu h = \frac{c}{\lambda} h \rightarrow$ énergie pour e change niveau d'énergie | P: énergie d'appariement des e-

- @ faible appariement $e^- \Rightarrow P < \Delta_o \Rightarrow$ ligand champ fort (Kleefkauski prioritaire)
- @ faible de change de niveau d'énergie avant appariement $e^- \Rightarrow P > \Delta_o \Rightarrow$ ligand champ faible (Hofel prioritaire)

Chapitre 4: Cristallographie

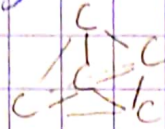
Cristal ionique: $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow$ liaisons électrostatiques entre $\oplus$ et $\ominus$

Cristal métallique: réseau fixe d'atomes + mouvement de e^- libres



Cristal moléculaire: interactions faibles (VdW, H) : H_2O glace, glucose, I_2

Cristal covalent: diamant



Réseau: ensemble infinitélement périodique: qd'on appelle réseau

Maille élémentaire: portion (dim 3) de volume minimal qd par translation va redéfinir le cristal

Maille: m chose mais ϕ minimal

Motif: contenu de la maille élémentaire

Compacité: $\rho = \frac{\text{Valeur pondérée}}{V_{\text{maille}}}$

Coordination: nbre de $\oplus$ proche voisin

$$\rho = \frac{\text{masse atome maille}}{V_{\text{maille}}}$$

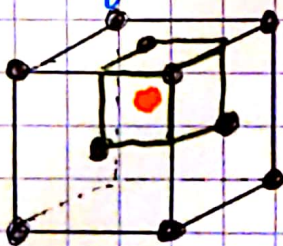
Cubique centrée: $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes/maille



longueur: diagonale du cube $\Rightarrow a\sqrt{3} = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$

$$\rho = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \approx 0,68$$

Cubique face centrée: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes/maille



longueur: diagonale d'une face $\Rightarrow a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$

$$\rho = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \approx 0,74$$



site octaédrique: atome entouré de 6 atomes (centre maille + milieu arête)

• site tétraédrique: entouré de 4 atomes $\Rightarrow 8$ de maille
 $\frac{a}{4} \sqrt{3} = r + r_{\text{st}}$

Chapitre I: ● Thermodynamique chimique ●

I. Définitions:

Système isolé: $\emptyset$ échange matière, $\emptyset$ échange énergie

Système fermé: $\emptyset$ échange matière, mais échange énergie

Système ouvert: $\forall$ échange possible

Système uniforme: on sépare en n sous-système, V_n , n identique.

Paramètre intensif: indépendant de quantité de matière ($P, T, \dots$)

Paramètre extensif: dépend de quantité de matière.

Phase: $\forall$ paramètres intensifs sont $\int$ ct continus de l'espace.

Phase uniforme: paramètres intensifs partout égaux.

II. Potentiel chimique

Grandeur molaire: corps pur $X_m = \frac{X}{n}$ avec X : extensive

Grandeur molaire partielle: $\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ $\rightarrow$ intensif (exemple avec V)

Potentiel chimique $\left[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \right]$ $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \sim \boxed{\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)}$

$\rightarrow$ Corps pur $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$, on trouve aussi si $\forall \mu_i$ de $\forall$ espèces de $\forall$ phases sont =

$\rightarrow$ GP pur $\boxed{\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)}$ ($dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$)
 $\hookrightarrow d\mu = V_m dP$

$\rightarrow$ GP mélange $\mu_{G,P,\text{pur}}(T,P) = \mu_{G,P,\text{pur}}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$ or $P_i = x_i P$

$$\boxed{\mu_{G,P,\text{pur}}(T,P) = \underbrace{\mu_{G,\text{pur}}^\circ(T)}_{\text{GP au sein de } P_i} + RT \ln\left(\frac{P_{\text{pur}}}{P^\circ}\right) + \underbrace{RT \ln x_i}_{\text{travail de mélange}}}$$

→ Phase condensée pure $\int_{p^0}^p dp = \int_{p^0}^p \Rightarrow p(T, p) = p^0(T) + V_m(p - p^0)$

→ Phase condensée de mélange idéal $p_i(T, p) = p_i^0(T) + V_m(p - p^0) + RT \ln x_i$
 très souvent $V_m(p - p^0) \ll 1$ (sauf osmose)

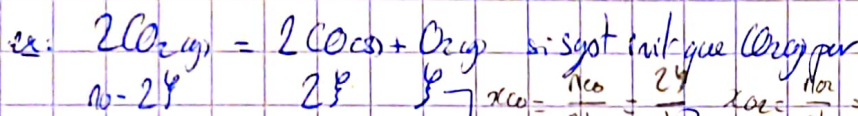
III - Variance

Constituant chimique: formule (H_2O)

Constituant physico-chimique: φ ($H_2O(l)$)

Variance: nbre paramètres intensifs ($P, T, x_i^{(j)}$) que l'on doit connaître pour pouvoir déterminer tt les autres
 ↳ fraction molaire de chaque constituant de chaque φ

$\boxed{v = X - Y}$ X : paramètres intensifs Y : relations entre ces paramètres.



$X = T, P, 3x_i \rightarrow 5$

$Y: K(T), \sum x_i = 1, x_{CO} = 2x_{O_2} \rightarrow 3$

$\sum_i x_i^{(j)} = 1$ (g, l, sol, miscibles)

$x_{\text{solide}} \text{ seul } = 1$

$K(T)$ pour réactions chimique et physique conditions particulières.

IV - Grandeurs de réactions

Etat standard: P^0 fixée

$O_2(g), N_2(g), H_2(g), Cl_2(g), Br_2(l), I_2(s), C(s)$

Etat standard de référence: un corps pur qui est de sa phase la plus stable à T considérée et P^0

Grandeur de réaction: $\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ X extensive $\rightarrow$ intensif
 $\rightarrow \Delta_r H^0, \Delta_r S^0, \Delta_r G^0$

Loi de Hess $\boxed{\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0}$

$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_i^0$

$\boxed{\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)}$

Approximation Ellingham: $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendant de T si φ changement de φ .

Réaction de formation: réaction au cours de laquelle une mole de ce corps dans son état standard à température T est formée à partir de corps purs simples pris à leur état standard de référence

Quotient de réaction $Q = \prod (a_i)^{\nu_i}$ hors équilibre

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

Pourcentage de caractère ionique $\mu_{OH} = 8 \text{ e don}$

Différents types de grandeurs:

- Sublimation $C_{(s)} = C_{(g)}$
- Vaporisation $Br_2(l) = Br_2(g)$
- Dissociation $Br(g) = 2 Br(g)$
- 1^{re} ionisation $Ca(g) = Ca^+(g) + e^-$
- Hydratation $Br^-(g) = Br^-(aq)$
- 2^e ionisation $Ca^+(g) = Ca^{2+}(g) + e^-$
- Formation $Ca(s) + Br_2(l) = CaBr_2(s)$
- Dissolution $CaBr_2(s) = Ca^{2+}(aq) + 2 Br^-(aq)$
- Affinité électronique: $Br(g) + e^- = Br^-(g)$

Relation de Gibbs-Helmoltz

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = - \frac{h_i}{T^2}$$

enthalpie molaire partielle

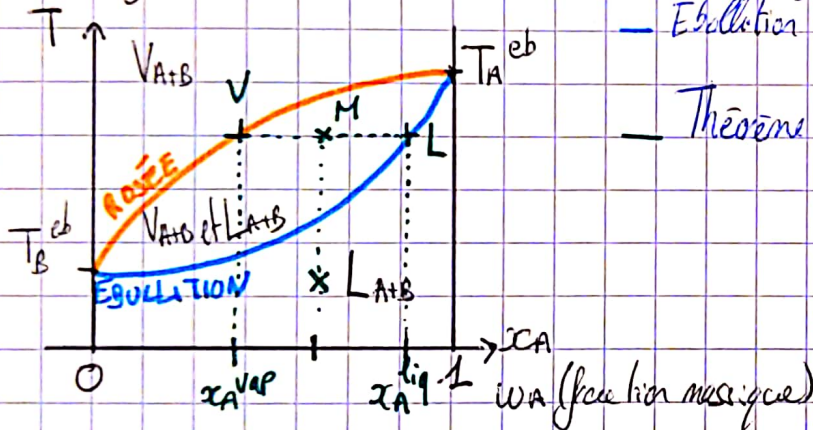
Loi de Van't Hoff

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

V. Binaire liquide-vapeur isobare.

1. Mélange 2 liquides miscibles

a) Mélange idéal



Rosée $T = f(x_A^v)$

Ebullition $T = f(x_A^l)$

Théorème de l'horizontale

x_A^v fraction molaire en V_{vp}
 x_A^l fraction molaire en V_{eq}

Théorème des moments chimiques valable sur un graphique à 2 phases stat, isobare

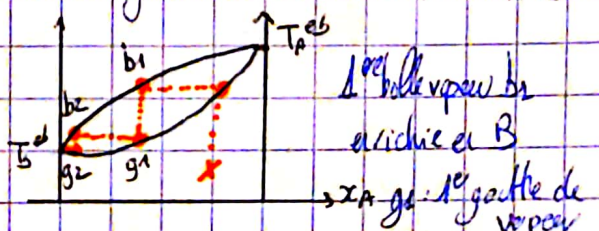
• axe x (molaire) n^l : quantité de matière totale de l'eq $\Rightarrow n^l ML = n^v MV$
 n^v : quantité de matière totale de la vp

• axe w (massique) m^l : masse totale de l'eq $\Rightarrow m^l HL = m^v HV$
 m^v : masse totale de la vp

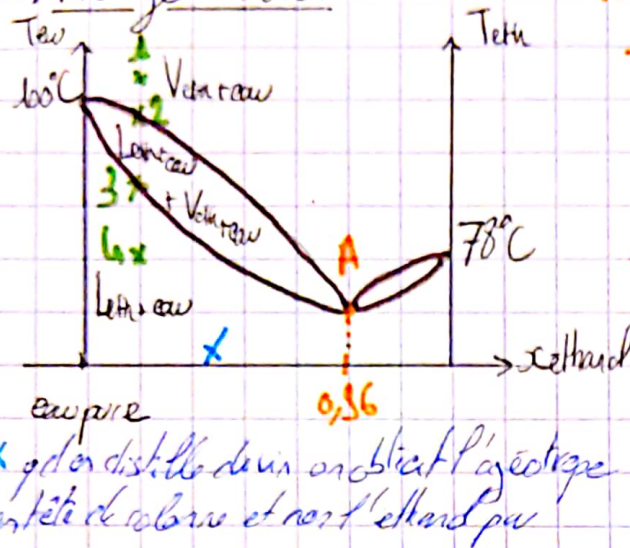
Démarche pour déterminer la composition de chaque phase

① $n^l ML + n^v ML = 2 \text{ eq - Zinc} \Rightarrow n^l + n^v$ ② Théorème de l'horizontale sur binaire $\Rightarrow n^l n^v n^l n^v$
 $n^v + n^l = \text{wt}$

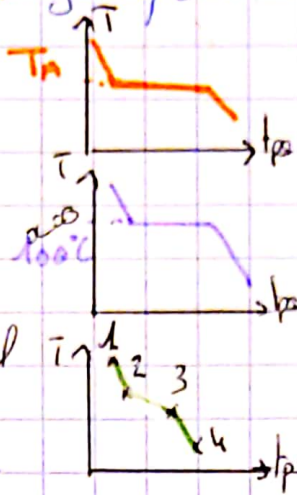
Distillation fractionnée séparation de plusieurs liq miscibles de $T_{eb} \neq$



b) Mélange non idéal



A: azeotrope ou homoazeotrope → se comporte comme un corps pur



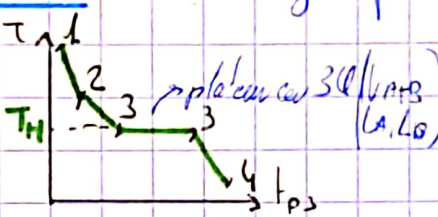
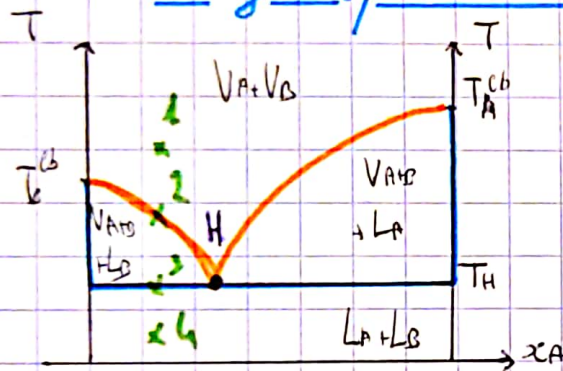
Variance en H: $X = T, P, x_A^L, x_A^V, x_B^L, x_B^V$
 $Y = x_A^L + x_A^V = 1$
 $x_A^L + x_B^L = 1$
 $E_A^L = E_A^V \rightarrow K_A$
 $E_B^L = E_B^V \rightarrow K_B$
 $P_{tot} = P^L = P^V$
 $x_A^L = x_A^V$

→ décalage de T_a
 composition azeotrope (sur P fixe)

2. Mélange de liquides non miscibles

H: hétéroazeotrope

(esthétique pour solide)

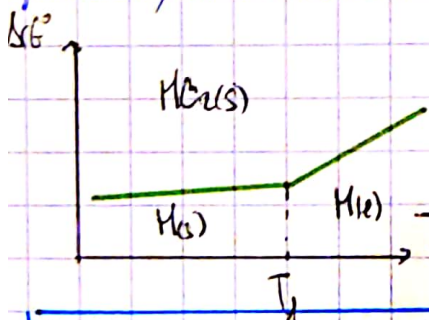


Variance en H: $X = T, P, x_A^L, x_A^V, x_B^L, x_B^V$
 $Y = P, 2K, x_A^L + x_B^L = 1, x_A^V = 1, x_B^V = 1$
 → car non miscibles

Entraînement à la vapeur d'eau: extraire huile essentielle de matière organique (par d'orange)

VI - Diagramme d'Ellingham → ΔH° et ΔS° n dépendent de T

Dans la nature, les métaux (sauf ceux E°) (d'hydrogène) sont sous forme d'oxydes → recherche de conditions optimales pour l'élaboration des métaux à partir d'oxydes métalliques. convention coefficient de 1



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = \frac{P^\circ}{P_{O_2}^{1/2}}$$

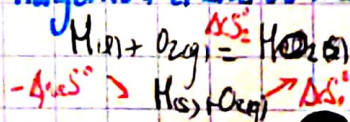
Sort de la réaction chimique / autre point hors eq
 Domaine d'existence H₂O et H₂

(T_j(métal) (T_j(oxyde) → autre
 après dépure mais bon à retenir

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^\circ} \right)$$

→ P_{O₂} > P_{O₂}[°] ⇒ ΔG < 0 ⇒ sens direct ⇒ seul H₂O et O₂ coexistent
 P_{O₂} < P_{O₂}[°] ⇒ ΔG > 0 ⇒ sens indirect ⇒ seul H₂ et O₂ coexistent

Changement d'état de métal



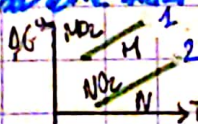
$$\Delta S_2^\circ = \Delta S_1^\circ - \Delta S_{fus}^\circ$$

$$\Delta S_2^\circ < \Delta S_1^\circ$$

$$- \Delta S_2^\circ > - \Delta S_1^\circ$$

$$\Rightarrow \text{perte augmentée}$$

Prévision des conditions de réduction d'un oxyde métallique par un autre métal
 $K_A: H_2(l) + O_{2(g)} = H_2O(l) \quad K_B: H_2O(l) + O_{2(g)} = H_2O(g)$
 (2) - (1) ⇒ ΔG = ΔG₂ - ΔG₁ < 0
 ⇒ sens direct ⇒ réduction H₂O par H est possible



Chapitre 5: Courbes Intensité - Potentiel

Cinétique des réactions redox: $\text{Red} = \text{ox} + n e^-$

$$q = n F \xi$$

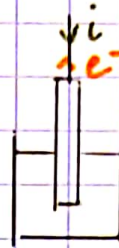
$$i = \frac{dq}{dt}$$

$$\frac{i}{n F} = \frac{dq}{dt}$$

$$\Rightarrow i = n F v$$

Vitesse de réaction

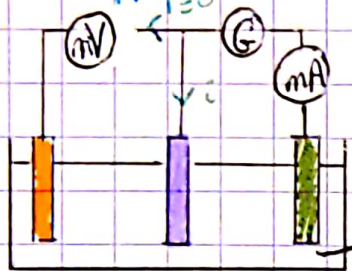
$$v = \frac{d\xi}{dt}$$



Convention

- $i > 0$: oxydation
- $i < 0$: réduction

Montage à trois électrode.



E_{aux} électrode auxiliaire ou contre-électrode (Pt)

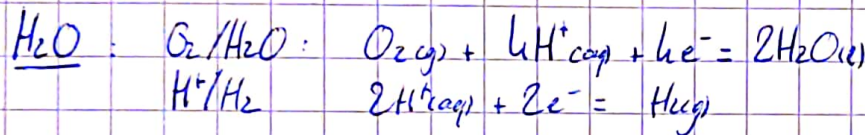
E_w électrode de travail (Pt)

E_{ref}

H_2O Pour le passage courant dans $H_2O \Rightarrow$ ajout électrolyte

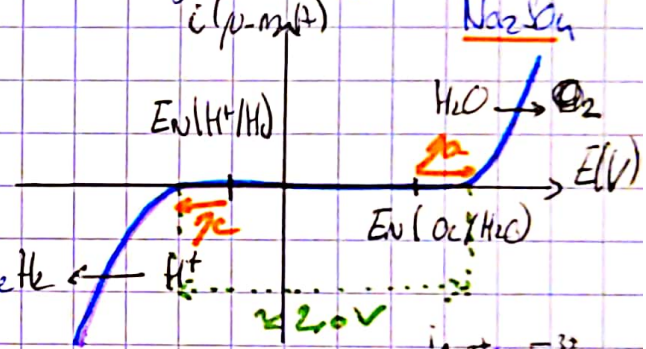
(SO_4^{2-} électroactif en théo)

H_2SO_4
 Na_2SO_4

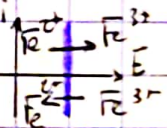


$A_{i=0} \Rightarrow E_{inst} (= E^0 \text{ si condition standard})$

η_a : surpotentiel anodique η_c : surpotentiel cathodique

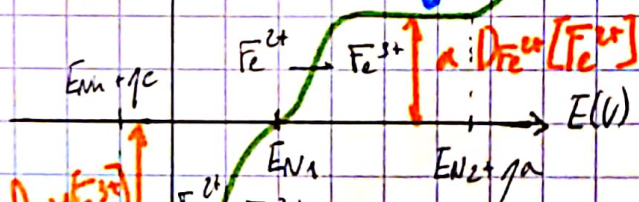


Système rapide: échanges électroniques sont rapides sur électrode.
 $\hookrightarrow$ couple redox + nature électrode

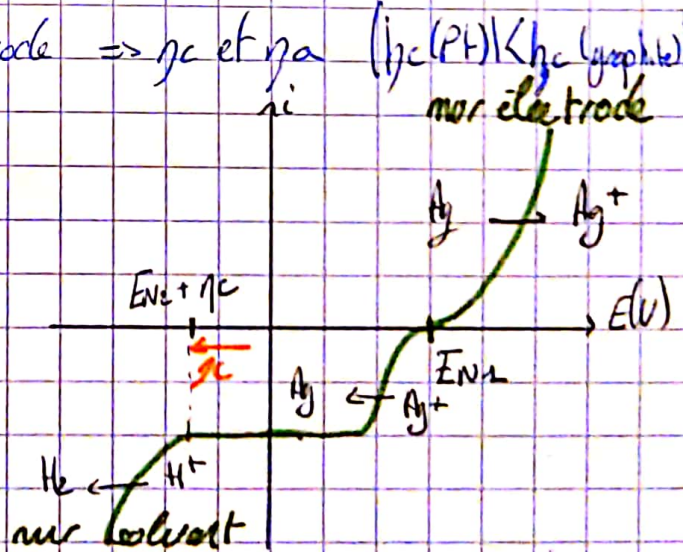


Système lent: échanges électroniques lents sur électrode $\Rightarrow \eta_c$ et η_a

plateau de diffusion



Diffusion: Frick: $j = -D \frac{dC}{dx}$



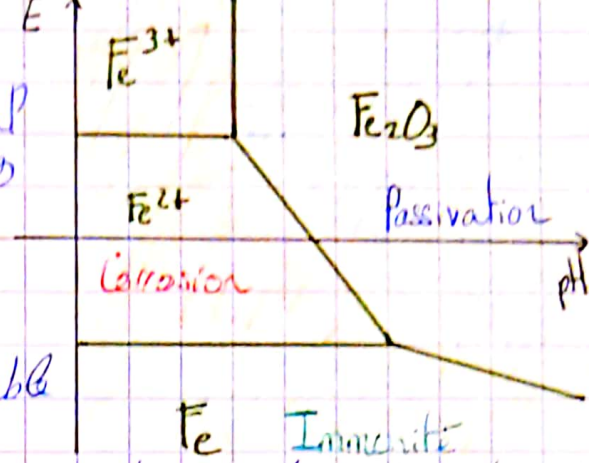
$H_2 \leftarrow H^+$
sur du solvant

Détermination de m.

$Q = i t$ avec $i = j S$ et $Sn^{2+} + 2e^- = Sn \Rightarrow n_{Sn} = n e^- / 2$
 $Q = n e^- F \Rightarrow Q = j S = 2 n S F \Rightarrow m = n_{Sn} M_{Sn} = \frac{j S t M_{Sn}}{2 F}$

Chapitre 6: Corrosion

Oxydation métal
par O_2 ou H_2O



I - Aspect Thermodynamique

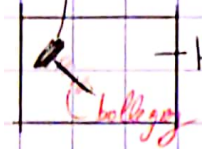
Alu se recouvre Alumine imperméable

Cu, Zn, Pb se recouvre d'oxyde de Cu, Zn, Pb imperméable

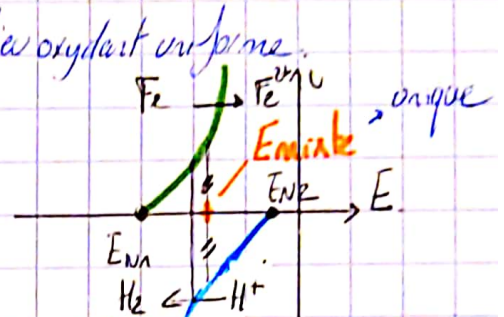
Fe se recouvre d'oxyde de Fe ϕ perméable! $\Rightarrow$ prob au propriétés mécan et magnétiques intéressantes

II - Aspect: cinétique et différents types de corrosion

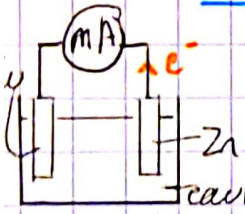
1. Corrosion uniforme: 1 métal unique dans milieu oxydant uniforme.



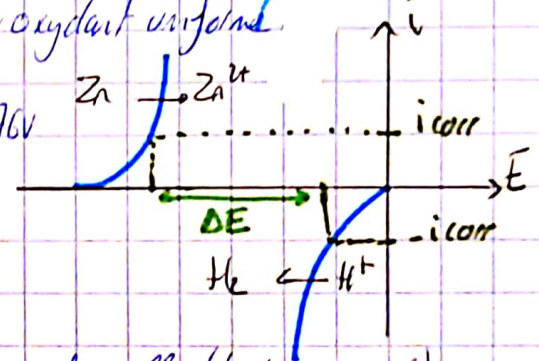
Ex: HCl
Anode: $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$ $E^0 = -0,44V$
Cathode: $2H^+ + 2e^- = H_2$ $E^0 = 0,0V$
Pas d'équilibre $\Rightarrow$ pas de potentiel de Nernst



2. Corrosion galvanique: 2 métaux dans milieu oxydant uniforme.



(Zn) Anode: $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ $E^0 = -0,76V$
(Cu) Cathode: $2H^+ + 2e^- = H_2$
Ls H^+ seuls ions présents

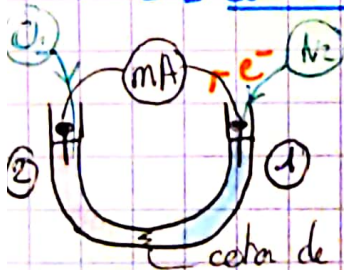


Oxydation du métal le ϕ réducteur (E^0 ϕ faible)

Si on ajoute Sel NaCl, i $\nearrow$ car ϕ porteurs de charge.

Le Cu est protégé $\Rightarrow$ domaine d'immunité $\Rightarrow$ anode sacrificielle (balcon, rail)

3. Corrosion par aération différentielle: 1 métal unique ds milieu oxydant hétérogène



① Anode $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$
② Cathode $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

oxydation de l'oxygène $\rightarrow$ plus phénol, phénol $\rightarrow$ rose laque

Loi de modulation: le syst va évoluer pour établir un eq des 2 côtés $\Rightarrow$ réduction de O_2 .

4. Protection contre la corrosion

- $\rightarrow$ Peinture anti-corrosion contient du zinc (métal très réducteur, et pas cher) $\Rightarrow$ Zn contact du fer avec
- $\rightarrow$ Dépôt métallique: électrolyse ou galvanisation (baignoire Zn sur Fe) Ls corrosion galvanique $\Rightarrow$ oxyde Zn
- $\rightarrow$ Anodisation des métaux pour former couche protectrice ϕ épaisse (Al)
- $\rightarrow$ Protection par courant imposé (métal de domaine immunité) $\rightarrow$ acier inoxydable $\rightarrow$ ajout inhibiteur corrosion $\rightarrow$ inhibiteur

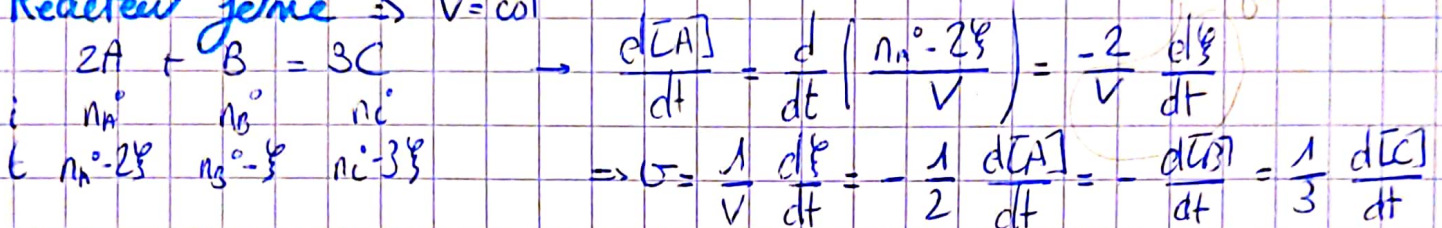
Chapitre 7: Cinétique et catalyse

I - Cinétique chimique

Avancement de réaction ξ · mole

Vitesse volumique de réaction:
$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} > 0 \quad [\text{mol/L/s}]$$

Réacteur fermé $\Rightarrow V = \text{const}$



Vitesse d'apparition > 0 $+\frac{d[A]}{dt}, +\frac{d[B]}{dt}, +\frac{d[C]}{dt}$

Vitesse de disparition < 0 $-\frac{d[A]}{dt}, -\frac{d[B]}{dt}, -\frac{d[C]}{dt}$

Lien avec l'expérience

k = constante de vitesse

$$v = k \prod_i [R_i]^{\alpha_i} \quad \begin{array}{l} \alpha_i \equiv \text{ordre partiel réaction} \\ \sum \alpha_i \equiv \text{ordre global de la réaction} \end{array}$$

Temps de demi-réaction temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé $t_{1/2}$

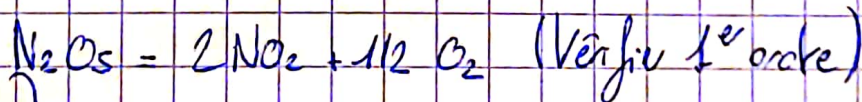
pour l'expérience $v = k[A]^x[B]^y$

Loi d'Arrhenius

$$\frac{dk}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

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

Méthode intégrale



$$\left. \begin{array}{l} \text{th. } v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} \\ \text{exp. } v = k[N_2O_5]^1 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k[N_2O_5] \Leftrightarrow \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k dt$$

$$\Leftrightarrow \int_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]_t} \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = \int_0^t -k dt \Leftrightarrow \ln \left(\frac{[N_2O_5]_t}{[N_2O_5]_0} \right) = -kt$$

$\Rightarrow$ Si on trace $\ln([N_2O_5]) = f(t)$ et on obtient une droite $\Rightarrow$ ordre 1 / $[N_2O_5]$ vérifié

Dégénérescence de l'ordre

on veut étudier l'autre / à un réactif $\Rightarrow$ on le met en excès

$$\Rightarrow \text{Si } [B] \text{ en excès } \Rightarrow [B] \text{ const } \Rightarrow v = \underbrace{k[B]^y}_{k_{app}} [A]^x$$

II - Cinétique microscopique et mécanisme réactionnel

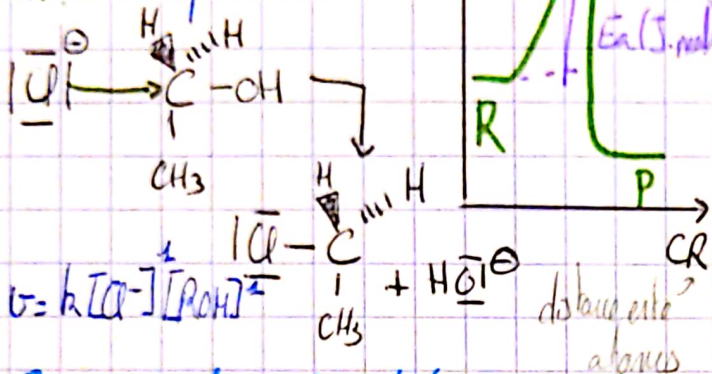
Acte élémentaire: réaction qui se passe à l'échelle microscopique.

Pour un acte élémentaire, les ordres partiels sont les coefficients stœchiométriques.

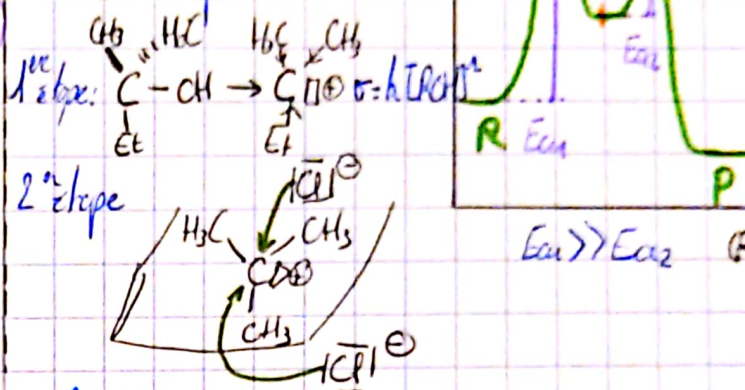
Molécularité: nombre d'entités qui réagissent entre elles = $\sum$ ordre partiel, par acte élémentaire = ordre global de la réaction.

Profil énergétique.

SN₂: 1 étape bimoléculaire



SN₁: 2 étapes monomoléculaire



Approximation des états quasi-stationnaires AEGS

- applicable à tous les intermédiaires réactionnels (IR)
 - pas d'accumulation d'intermédiaires réactionnels dans le milieu
- $\Rightarrow \frac{d[IR]}{dt} = 0$

III. Catalyse

Catalyseur: espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible, qui est consommée dans mécanisme réactionnel, il est régénéré $\Rightarrow$ il n'apparaît pas dans l'équation bilan.

Catalyse homogène: tous les réactifs, produits et catalyseur sont dans la même phase.

- catalyseur redon: ajout d'un intermédiaire qui rend 1 étape lente ou 2 étapes rapides.

Catalyse hétérogène: catalyseur pas dans la même phase.

- 1) Réactifs s'approchent du catalyseur
- 2) Réaction physique entre réactifs et support catalyseur (V_{des} et A) = physisorption
- 3) Réaction chimique $\Rightarrow$ chimisorption
- 4) Désorption
- 5) Les produits s'éloignent du catalyseur

Catalyse enzymatique: à mi-chemin entre homogène et hétérogène (enzyme avec site enzymatique) en navet, sang.