

# Formulaire Chimie

F.Gauci / C.Rosello / A.Payet

April 2024

## Table des matières

<b>1 THERMOCHIMIE</b>	<b>3</b>
1.1 TC1 - APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA CHIMIE : TRANSFERTS THERMIQUES	3
1.2 TC2 - APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA CHIMIE, ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE . . . . .	3
1.3 TC3 – GRANDEURS DE RÉACTION, EVOLUTION OU ÉQUILIBRE D'UN SYSTEME PHYSICOCHIMIQUE SIEGE D' UNE RÉACTION CHIMIQUE . . . . .	3
1.4 TC4 – OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE, FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE . . . . .	4
<b>2 PROPRIÉTÉS ACIDOBASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE</b>	<b>5</b>
2.1 ACIDE, BASE, COUPLE ACIDOBASIQUE ET CONSTANTE D'ACIDITÉ . . . . .	5
2.2 AUTOPROTOLYSE DE L'EAU . . . . .	5
2.3 DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE, RÈGLE DU GAMMA . . . . .	5
<b>3 SOLUBILITÉ, PRÉCIPITATION</b>	<b>5</b>
3.1 PRÉCIPITATION, DISSOLUTION, SATURATION . . . . .	5
3.2 SOLUBILITÉ : . . . . .	6
<b>4 OXYDORÉDUCTION</b>	<b>6</b>
4.1 DÉFINITIONS . . . . .	6
4.2 NOMBRE D'OXYDATION (NO) . . . . .	6
4.3 ASPECT THERMODYNAMIQUE . . . . .	6
<b>5 ELECTROCHIMIE</b>	<b>7</b>
5.1 EC1-THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS RÉDOX. STOCKAGE ET CONVERSION DE L'ÉNERGIE. . . . .	7
5.2 EC2 - ETUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS RÉDOX : COURBES $i = F(E)$ . . . . .	8
<b>6 CINÉTIQUE CHIMIQUE</b>	<b>9</b>
6.1 VITESSE DE RÉACTION . . . . .	9
6.2 CINETIQUE AVEC UN SEUL RÉACTIF : $aA \longrightarrow bB$ . . . . .	9
6.2.1 LOIS CINÉTIQUES . . . . .	9
6.2.2 DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE L'ORDRE D'UNE RÉACTION . . . . .	10
6.3 CINETIQUE AVEC AU MOINS 2 RÉACTIFS : $aA+bB \longrightarrow cC+dD$ . . . . .	11
<b>7 CRISTALLOGRAPHIE</b>	<b>11</b>
7.1 GENERALITE . . . . .	11
7.2 MAILLE A CONNAITRE . . . . .	11
7.2.1 MAILLE CUBIQUE CENTREE . . . . .	11
7.2.2 MAILLE CUBIQUE FACE CENTREE . . . . .	11
7.3 SITES INTERSTITIELS DE LA MAILLE CFC . . . . .	12
7.3.1 LES SITES TETRAEDRIQUES . . . . .	12
7.3.2 LES SITES OCTAEFRHIQUES . . . . .	12

<b>8 DIAGRAMME POTENTIEL-PH</b>	<b>12</b>
8.1 CALCUL DU NOMBRE D'OXYDATION . . . . .	12
8.2 REGLES DE POSITIONNEMENT . . . . .	12
8.3 CALCUL D'UNE PENTE . . . . .	12

## 1 THERMOCHIMIE

### 1.1 TC1 - APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE A LA CHIMIE : TRANSFERTS THERMIQUES

LOI DE HESS :  $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^0$

RÉACTION EXOTHERMIQUE :  $\Delta_r H^0 < 0$  (le système libère de la chaleur)

RÉACTION ENDOTHERMIQUE :  $\Delta_r H^0 > 0$  (le système consomme de la chaleur)

RÉACTION ATHERMIQUE :  $\Delta_r H^0 = 0$

TRANSFERT THERMIQUE LORS D'UNE VARIATION MONOBARE OU ISOBARE DE T, SANS

CHANGEMENT DE COMPOSITION :  $Q_{EI \rightarrow EF} = \Delta H_{TI \rightarrow TF} = (\sum_i C_{p,i}^0) \Delta T$

TRANSFERT THERMIQUE LORS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE ISOBARE ET ISOTHERME, D'AVANCEMENT  $\xi$  :  $\Delta H = Q = \Delta_r H^0 \xi$

### 1.2 TC2 - APPLICATION DU SECONDE PRINCIPE A LA CHIMIE, ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE

ENTHALPIE LIBRE :  $G = H - TS$

RÉACTION SPONTANÉE :  $dG < 0$

SYSTÈME À L'EQUILIBRE :  $dG = 0$

IDENTITÉ THERMODYNAMIQUE :  $dG = VdP - SdT + \sum_i \nu_i dn_i$

PROPRIÉTÉ DE G :  $G = \sum_i n_i \mu_i(T, P)$

POTENTIEL CHIMIQUE :  $\mu(A, \phi, T, P) = \mu^0(A, \phi, T) + RT \ln(a_a)$

ACTIVITÉ GAZ :  $a = \frac{P_i}{P_0}$

ACTIVITÉ SOLIDE OU LIQUIDE PUR :  $a = 1$

ACTIVITÉ SOLVANT :  $a \approx 1$

ACTIVITÉ SOLUTÉ :  $\frac{c_A}{c_0}$

### 1.3 TC3 – GRANDEURS DE RÉACTION, EVOLUTION OU ÉQUILIBRE D'UN SYSTÈME PHYSICOCHIMIQUE SIEGE D' UNE RÉACTION CHIMIQUE

ENTHALPIE LIBRE STANDARD DE RÉACTION :  $\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$

RELATION :  $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$

LOI DE HESS :  $\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0$

AUGMENTATION DE LA QUANTITÉ TOTALE DE GAZ :  $\Delta_r S^0 > 0$

DIMINUTION DE LA QUANTITÉ TOTALE DE GAZ :  $\Delta_r S^0 < 0$

QUANTITÉ TOTALE DE GAZ CONSTATNTE :  $\Delta_r S^0 = 0$

APPROXIMATION D'ELLINGHAM :  $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(298) - T\Delta_r S^0(298)$

SYSTÈME À L'EQUILIBRE :  $\Delta_r G = 0$  et  $Q_{eq} = K^0$

EVOLUTION DANS LE SENS DIRECT :  $\Delta_r G < 0$  et  $Q_{eq} < K^0$

EVOLUTION DANS LE SENS INDIRECT :  $\Delta_r G > 0$  et  $Q_{eq} > K^0$

QUOTIENT RÉACTIONNEL  $Q$  :  $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$

ENTHALPIE LIBRE DE REACTION :  $\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q)$

CONSTANTE D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE :  $K^0(T) = \prod_i a_i^{\nu_i} = Q_{eq}$

AUTRE FORME :  $K^0(T) = \exp(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT})$

RELATION ENTRE  $\Delta_r G$ ,  $K^0$  et  $Q$  :  $\Delta_r G = RT \ln(\frac{Q}{K^0})$

LOI DE VAN'T HOFF :  $\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

## 1.4 TC4 – OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ CHIMIQUE, FACTEURS DE L'ÉQUILIBRE

UNE AUGMENTATION DE LA TEMPÉRATURE, Á P ET COMPOSITION FIXÉS, FAVORISE LES RÉACTIONS ENDOOTHERMIQUES (Á REDÉMONTRER)

UNE DIMINUTION DE LA TEMPÉRATURE, Á P ET COMPOSITION FIXÉS, FAVORISE LES RÉACTIONS EXOTHERMIQUES (Á REDÉMONTRER)

UNE VARIATION DE LA TEMPÉRATURE, Á P ET COMPOSITION FIXÉS, N'A AUCUNE INCIDENCE SUR LE RENDEMENT DES RÉACTIONS ATHERMIQUES (Á REDÉMONTRER)

UNE AUGMENTATION DE LA PRESSION, Á T ET COMPOSITION FIXÉS, FAVORISE LES RÉACTIONS QUI S'ACCOMPAGNENT D'UNE DIMINUTION DE LA QUANTITÉ TOTALE DE GAZ DANS LE SYSTEME (Á REDÉMONTRER)

UNE DIMINUTION DE LA PRESSION, Á T ET COMPOSITION FIXÉS, FAVORISE LES RÉACTIONS QUI S'ACCOMPAGNENT D'UNE AUGMENTATION DE LA QUANTITÉ TOTALE DE GAZ DANS LE SYSTEME (Á REDÉMONTRER)

LA VARIATION DE LA PRESSION, Á T ET COMPOSITION FIXÉS, N'A AUCUNE INCIDENCE SUR LES RÉACTIONS QUI CONSERVENT LA QUANTITÉ TOTALE DE GAZ (Á REDÉMONTRER)

## 2 PROPRIÉTÉS ACIDOBASIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

### 2.1 ACIDE, BASE, COUPLE ACIDOBASIQUE ET CONSTANTE D'ACIDITÉ

-UN ACIDE EST UNE ESPÈCE CAPABLE DE CÉDER UN PROTON

-UNE BASE EST UNE ESPÈCE CAPABLE DE CAPTER UN PROTON

-UN AMPHOLYTE EST UNE ESPÈCE QUI EST À LA FOIS UN ACIDE ET UNE BASE

-DÉFINITION DE  $K_a$  :  $HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$   $\Rightarrow K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]c^0}$

-UN ACIDE/UNE BASE EST DIT/E FORT/E  $\Leftrightarrow$  SA RÉACTION SUR  $H_2O$  EST TOTALE

-UN ACIDE FAIBLE EST D'AUTANT PLUS FORT QUE SA BASE CONJUGUÉE EST FAIBLE

-UN ACIDE FAIBLE EST D'AUTANT PLUS FORT QUE SON  $pK_a$  EST PETIT

-UNE BAISE FAIBLE EST D'AUTANT PLUS FORTE QUE SON  $pK_a$  EST GRAND

### 2.2 AUTOPROTOLYSE DE L'EAU



$$K_e = 10^{-14} \text{ à } 298\text{K}$$

### 2.3 DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE, RÈGLE DU GAMMA

-AH PRÉDOMINE DEVANT  $A^-$  EN SOLUTION  $\Leftrightarrow [AH] > [A^-]$

-FORMULE D'HENDERSON :  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$  (À REDÉMONTRER)

-DEUX ESPÈCES POSSÉDANT DES DOMAINES DE PRÉDOMINANCE DISJOINTS RÉAGISSENT SPONTANÉMENT L'UNE SUR L'AUTRE

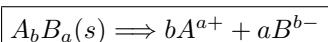
- SI LE SYSTÈME CHIMIQUE INITIAL MET EN JEU PLUSIEURS ACIDES OU BASES, LA RÉACTION LA PLUS FAVORABLE ENGAGE EN PRIORITÉ L'ACIDE ET LA BASE LES PLUS FORTS, CAD CEUX QUI SONT LE PLUS ÉLOIGNÉS SUR L'ÉCHELLE DE PRÉDOMINANCE, LA BASE EN HAUT, L'ACIDE EN BAS

## 3 SOLUBILITÉ, PRÉCIPITATION

### 3.1 PRÉCIPITATION, DISSOLUTION, SATURATION

-UN PRÉCIPITÉ EST UN SOLIDE IONIQUE QUI SE FORME À PARTIR D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE SES IONS CONSTITUTIFS

-PRODUIT DE SOLUBILITÉ :



$$K_s = Q_e q = [A^{a+}]^b [B^{b-}]^a$$

-SI  $Q_i \text{initial} > K_s$  : LE PRÉCIPITÉ SE FORME À PARTIR DE LA SOLUTION ET LA SOLUTION IONIQUE À L'ÉQUILIBRE EST SATURÉE.

-SI  $Q_i \text{initial} < K_s$  : LE PRÉCIPITÉ NE SE FORME PAS À PARTIR DE LA SOLUTION, LA SOLUTION IONIQUE N'EST PAS SATURÉE.

### 3.2 SOLUBILITÉ :

ON APPELLE SOLUBILITÉ D'UN SOLIDE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE MAXIMALE DU SOLIDE QUI PASSE EN SOLUTION DANS UN LITRE DE SOLVANT , À LA TEMPÉRATURE T CHOISIE

## 4 OXYDORÉDUCTION

### 4.1 DÉFINITIONS

-UN **OXYDANT** EST UNE ESPÈCE CAPABLE DE **CAPTER** DES ÉLECTRONS

-UN **RÉDUCTEUR** EST UNE ESPÈCE CAPABLE DE **CÉDER** DES ÉLECTRONS

-ÉQUATION :  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$

### 4.2 NOMBRE D'OXYDATION (NO)

RÈGLES UTILES POUR LE CALCUL :

- $\sum NO$  =charge de l'édifice moléculaire/atomique

-EN GÉNÉRAL  $NO(H) = +I$  ET  $NO(O) = -II$

#### RÉACTION RÉDOX ET VARIATION DU NO

UNE ESPÈCE SUBIT UNE **OXYDATION**  $\rightleftharpoons$  SON NOMBRE D'OXYDATION **AUGMENTE**

UNE ESPÈCE SUBIT UNE **RÉDUCTION**  $\rightleftharpoons$  SON NOMBRE D'OXYDATION **DIMINUE**

### 4.3 ASPECT THERMODYNAMIQUE

LOI DE NERNST  $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) = E^0 + \frac{0.06}{n} \log\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$

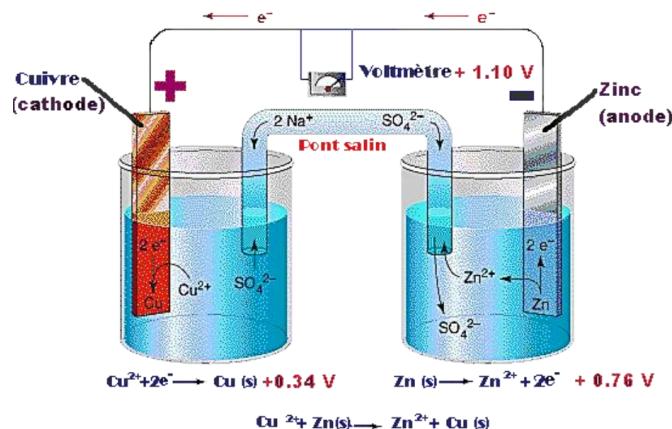
CALCUL DE LA CONSTANTE  $K^0$  : À L'ÉQUILIBRE TOUS LES COUPLES PRÉSENTS ONT LE MÊME POTENTIEL DE NERNST

## 5 ELECTROCHIMIE

### 5.1 EC1-THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS REDOX. STOCKAGE ET CONVERSION DE L'ÉNERGIE.

L'OXYDANT LE PLUS FORT RÉAGIT AVEC LE RÉDUCTEUR LE PLUS FORT

ÉCHANGE ÉLECTRONIQUE SPONTANÉ PAR UN CIRCUIT ÉLECTRIQUE : PILE ÉLECTROCHIMIQUE :

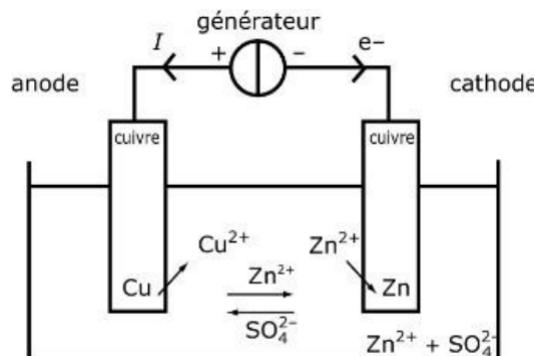


LA CATHODE EST L'ÉLECTRODE SIÈGE DU PHÉNOMÈNE DE LA RÉDUCTION

L' ANODE EST L'ÉLECTRODE SIÈGE DU PHÉNOMÈNE DE L' OXYDATION

$$\text{TENSION DE LA PILE (fem)} : E_{pile} = E^+ - E^- > 0$$

ÉCHANGE ÉLECTRONIQUE FORCÉ PAR UN GÉNÉRATEUR EXTÉRIEUR : ELECTROLYSEUR :



$$\text{CAPACITÉ D'UNE PILE} : Q_{max} = n.F.\xi_{max} \quad (\text{en } C \text{ ou } A.h)$$

$$\text{INTENSITÉ DU COURANT} : I = \frac{dq}{dt} = n.F.\frac{d\xi}{dt}$$

$$\text{PUISSSANCE DE LA PILE} : P = E_{pile}.I \quad (\text{en W})$$

$$\text{TRAVAIL FOURNI PAR LA PILE} : W_{elec} = -E_{pile}.I.\Delta t = -E_{pile}.Q$$

$$\text{RELATION ENTRE } E_{pile} \text{ et } \Delta_rG : \Delta_rG = n.F.E_{pile}$$

$$\text{RELATION ENTRE } E_{pile} \text{ et } \Delta_rS^0 : \Delta_rS^0 = n.F.\frac{dE_{pile}}{dT}$$

$$\text{UN OUTIL TRÈS PRATIQUE } \Delta_{1/2}G^0 : \Delta_{1/2}G^0 = -n_i.F.E_{ox/red}^0$$

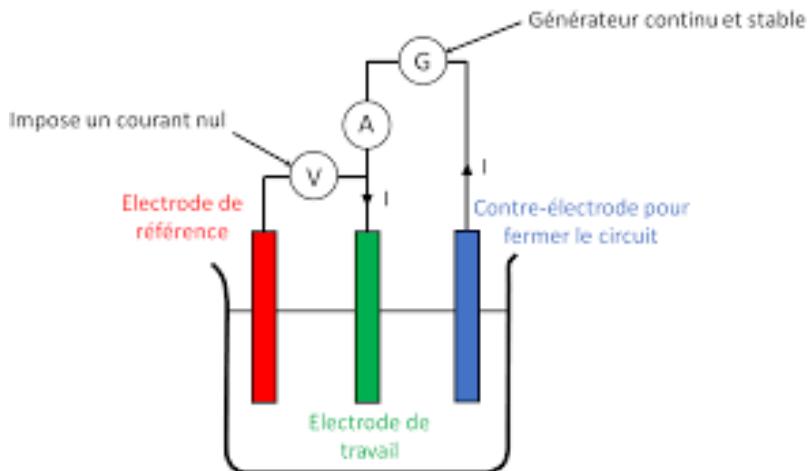
## 5.2 EC2 - ETUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS RÉDOX : COURBES $i = F(E)$

INTENSITÉ D'OXYDATION :  $i_{ox} = i > 0$

INTENSITÉ DE RÉDUCTION :  $i_{red} = -i > 0$

INTENSITÉ SURFACIQUE D'OXYDATION DE RÉDUCTION :  $j_{ox} = \frac{i}{S_{anode}} > 0 // j_{red} = -\frac{i}{S_{cathode}} < 0$

RELEVE DES COURBES  $i = F(E)$  :



-ON SE FOCALISE SUR LA TRANSFORMATION QUI A LIEU SUR **L'ELECTRODE DE TRAVAIL** ET, QUI JOUE LE RÔLE D'**ANODE / CATHODE** SI ELLE EST BRANCHÉE SUR LE PÔLE +/- DU GÉNÉRATEUR.

-LA **CONTRE-ELECTRODE** CE FERME LE CIRCUIT ÉLECTROCHIMIQUE. MÊME SI ELLE EST LE SIÈGE D'UNE TRANSFORMATION, ON NE S'Y INTÉRESSE PAS.

-**L'ELECTRODE DE RÉFÉRENCE**  $E_{Ref}$  PREND UN POTENTIEL FIXE ET PERMET D'ACCÉDER AU POTENTIEL DE L'ET, EN MESURANT  $E_{ET} - E_{Ref}$ . ELLE DOIT ÊTRE PLACÉE ASSEZ PROCHE DE L'ET, POUR LIMITER LES ERREURS DE MESURE DE TENSION DUES À LA RÉSISTANCE DE LA SOLUTION.

UN COUPLE RÉDOX EST DIT **RAPIDE** SI LE PASSAGE DE LA FORME OX À LA FORME RED DEMANDE TRÈS PEU DE MODIFICATION DE STRUCTURE.

UN COUPLE RÉDOX EST DIT **LENT** SI LE PASSAGE DE LA FORME OX À LA FORME RED DEMANDE BEAUCOUP DE MODIFICATION DE STRUCTURE.

L'EAU EST **L'OXYDANT** DANS LE COUPLE  $H^+ / H_{2(G)}$ , SOUS LA FORME  $H_{aq}^+$  OU SOUS LA FORME  $H_2O_l$ . SI L'ET, JOUANT LE RÔLE DE **CATHODE**, ATTEINT UN POTENTIEL SUFFISANT POUR QUE L'EAU SOIT RÉDUITE EN  $H_{2(g)}$ , ALORS LA COURBE  $I = F(E)$  VA PRÉSENTER UNE BRANCHE DE RÉDUCTION PRESQUE « VERTICALE », DÉMARRANT POUR :  $E_{red} = 0,00 - 0,06PH + \eta_c(H_{2(g)})$  SUR LA CATHODE

L'EAU EST **LE REDUCTEUR** DANS LE COUPLE  $O_{2(g)} / H_{2(G)O}$ . SI L'ET, JOUANT LE RÔLE DE **L'ANODE**, ATTEINT UN POTENTIEL SUFFISANT POUR QUE L'EAU SOIT OXYDÉE EN  $O_{2(g)}$ , ALORS LA COURBE  $I = F(E)$  VA PRÉSENTER UNE VAGUE D'OXYDATION PRESQUE « VERTICALE », DÉMARRANT POUR :  $E_{red} = 1,23 - 0,06PH + \eta_a(O_{2(g)})$  SUR LA CATHODE

POUR DES ESPÈCES NÉCESSITANT UN TRANSFERT DEPUIS LA SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE VERS L'ÉLECTRODE, IL Y AURA UN RÉGIME LIMITÉ DE TRANSFORMATION, SE TRADUISANT PAR L'APPARITION D'UN PALIER LIMITÉ DE DIFFUSION.

LORSQUE L'ESPÈCE QUI S'OXYDE EST LE MÉTAL DE L'ÉLECTRODE, IL N' Y A PAS DE PALIER LIMITÉ DE DIFFUSION.

LE SOLVANT ÉTANT PRÉSENT EN TRÈS GRANDE QUANTITÉ DANS LA SOLUTION, ON N'OBSERVE JAMAIS DE PALIER LIMITÉ DE DIFFUSION POUR LES RÉACTIONS IMPLIQUANT LE SOLVANT.

## 6 CINÉTIQUE CHIMIQUE

### 6.1 VITESSE DE RÉACTION

$$\text{VITESSE DE DISPARITION DE } A_i : v_{d,A_i} = -\frac{d[A_i]}{dt} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{VITESSE D'APPARITION DE } A_i : v_{f,A_i} = \frac{d[A_i]}{dt} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{VITESSE VOLUMIQUE DE LA RÉACTION : } v = \frac{1}{V} \frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

LA VITESSE DE LA RÉACTION AUGMENTE AVEC LA CONCENTRATION DES RÉACTIFS, LA TEMPÉRATURE, ET LA PRÉSENCE D'UN CATALYSEUR.

$$\text{LOI DE VITESSE : } v = k \prod_i A_i^{\alpha_i} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{LOI D'ARRHÉNIUS : } k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

MÉTHODE POUR DÉTERMINER  $E_a$  ET  $k$  :

-LINÉARISER LA LOI D'ARRHÉNIUS AVEC LE  $\ln$

-TRACER  $\ln(k) = f(\frac{1}{T})$  À L'AIDE DES DONNÉES FOURNIES

-DÉTERMINER  $k$  ET  $E_a$  AVEC LE COEFF DIRRECTEUR ET L'ORDONNÉE À L'ORIGINE

### 6.2 CINETIQUE AVEC UN SEUL RÉACTIF : $aA \rightarrow bB$

LE TEMPS DE DEMI-RÉACTION NOTÉ  $t_{\frac{1}{2}}$  EST LE TEMPS AU BOUT DUQUEL LA MOITIÉ DU RÉACTIF LIMITANT A ÉTÉ CONSOMÉE

#### 6.2.1 LOIS CINÉTIQUES

ORDRE 1 :

-UNITÉ DE  $k$  :  $[k] = \text{s}^{-1}$

-ÉQUA DIFF :  $v = -\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$

-RÉSOLUTION :  $\ln[A] = -\nu kt + \ln(C_0)$

-EXPRESSION DE  $t_{\frac{1}{2}}$  :  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{\nu k}$

ORDRE 2 :

-UNITÉ DE  $k$  :  $[k] = \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

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

-RÉSOLUTION :  $\frac{1}{[A]} = \nu kt + \frac{1}{C_0}$

-EXPRESSION DE  $t_{\frac{1}{2}}$  :  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\nu k C_0}$

ORDRE 0 (PLUTÔT RARE) :

-UNITÉ DE  $k$  :  $[k] = mol.L^{-1}.s^{-1}$

-ÉQUA DIFF :  $v = -\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k$

-RÉSOLUTION :  $[A] = -\nu k t + C_0$

-EXPRESSION DE  $t_{\frac{1}{2}}$  :  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_0}{2\nu k}$

### 6.2.2 DÉTERMINATION EXPÉIMENTALE DE L'ORDRE D'UNE RÉACTION

MÉTHODE INTÉGRALE, ADAPTÉE LORSQU'ON CONNAIT  $[A]$  AU COURS DU TEMPS :

-FAIRE UNE HYPOTHÈSE SUR L'ORDRE DE LA RÉACTION

-LINÉARISER LA LOI CINÉTIQUE

-RELIER  $[A]$  À LA GRANDEUR PHYSIQUE MESURÉE SI ELLE N'EST PAS DONNÉE

-VÉRIFIER L'HYPOTHÈSE EN TRAÇANT LES COURBES  $[A] = f(t)$  (ORDRE 0),  $\ln[A] = f(t)$  (ORDRE 1),  $\frac{1}{[A]} = f(t)$  (ORDRE 2) ETC... LA PREMIÈRE DROITE EST LA BONNE HYPOTHÈSE

-OBTENIR  $k$  À PARTIR DU COEFF DIRECTEUR DE LA DROITE (ATTENTION AUX POTENTIELS FACTEURS DEVANT  $k$ )

MÉTHODE DES TEMPS DE DEMI-RÉACTION, ADAPTÉE LORSQU'ON CONNAIT  $t_{\frac{1}{2}}$  EN FONCTION DE  $C_0$  :

-FAIRE UNE HYPOTHÈSE SUR L'ORDRE DE LA RÉACTION

-ÉTABLIR L'EXPRESSION DE  $t_{\frac{1}{2}}$  EN FONCTION DE  $C_0$

-VÉRIFIER L'HYPOTHÈSE À PARTIR DE  $t_{\frac{1}{2}} = f(C_0)$

-OBTENIR  $k$  À L'AIDE DE L'EXPRESSION DE  $t_{\frac{1}{2}}$  POUR L'ORDRE 1 (FAIRE UNE MOYENNE) OU EN FAISANT UNE RÉGRESSION LINÉAIRE SINON.

MÉTHODE DIFFÉRENTIELLE, ADAPTÉE LORSQU'ON CONNAIT LA VITESSE DE LA RÉACTION EN FONCTION DE  $[A]$  :

-LINÉARISER LA LOI DE VITESSE :  $v = k[A]^\alpha \rightarrow \ln(v) = \alpha \ln[A] + \ln(k)$

-TRACER LA COURBE  $\ln(v) = f(\ln[A])$ . SI C'EST UNE DROITE ALORS LA RÉACTION ADMET UN ORDRE.

-ON A  $\alpha = \text{coeff directeur}$  ET  $\ln(k) = \text{ordonnée à l'origine}$

MÉTHODE DES VITESSES INITIALES, POUR DÉTERMINER L'ORDRE INITIAL DE LA RÉACTION :

-LINÉARISER LA LOI DE VITESSE :  $v_0 = k[C_0]^{\alpha_0} \rightarrow \ln(v_0) = \alpha_0 \ln[C_0] + \ln(k)$

-TRACER LA COURBE  $\ln(v_0) = f(\ln[C_0])$ . SI C'EST UNE DROITE ALORS LA RÉACTION ADMET UN ORDRE INITIAL.

-ON A  $\alpha_0 = \text{coeff directeur}$  ET  $\ln(k) = \text{ordonnée à l'origine}$

### 6.3 CINÉTIQUE AVEC AU MOINS 2 RÉACTIFS : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

DÉTERMINER L'ORDRE GLOBAL DE LA RÉACTION : CONDITIONS STOCHIOMÉTRIQUES :

-ÉCRIRE LA LOI DE VITESSE :  $v = -\frac{1}{a}d[A]/dt = k[A]^\alpha[B]^\beta$

-FAIRE UN TABLEAU D'AVANCEMENT ET EXPRIMER  $[B]$  EN FONCTION DE  $[A]$  :

-REEMPLACER  $[B]$  DANS LA LOI DE VITESSE

-UTILISER UN DES QUATRE MÉTHODES DÉCRITES PLUS HAUT AFIN DE TROUVER L'ORDRE GLOBAL  $\alpha + \beta$

DÉTERMINER UN ORDRE PARTIEL : DÉGÉNÉRESCENCE DE L'ORDRE :

-SI  $[A] \gg [B]$  ON PEUT CONSIDÉRER  $[A] = [A]_0$

-LA LOI DE VITESSE DEVIENT :  $v = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = k'[B]^\beta$  AVEC  $k' = k[A]_0^\alpha$

-UTILISER UN DES QUATRE MÉTHODES DÉCRITES PLUS HAUT AFIN DE TROUVER  $\beta$   
CONCLUSION :

DANS LE CAS D'UNE RÉACTION AVEC PLUSIEURS RÉACTIFS ON PEUT DÉTERMINER TOUS LES ORDRES PARTIELS ET LA CONSTANTE CINÉTIQUE EN COMBINANT HABILEMENT LES DEUX MÉTHODES PRÉCÉDENTES

## 7 CRISTALLOGRAPHIE

### 7.1 GENERALITE

POUR UNE MAILLE DE PARAMETRE  $a$  ON DEFINIT :

-LA POPULATION : LE NOMBRE DE PARTICULES ELEMENTAIRES APPARTENANT EN PROPRE A LA MAILLE

-LA COORDINENCE : LE NOMBRE DE PLUS PROCHE VOISIN D'UNE PARTICULE DONNÉE DANS UN RÉSEAUX

-LA COMPACITÉ :  $\frac{\text{VOLUME RELATIF}}{\text{VOLUME MOTIF}} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N \cdot r^3}{a^3}$

-LA MASSE VOLUMIQUE :  $\frac{\text{MASSE POPULATION}}{\text{VOLUME MOTIF}} = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot a^3}$

### 7.2 MAILLE A CONNAITRE

#### 7.2.1 MAILLE CUBIQUE CENTREE

POPULATION :  $N=2$

COORDINENCE :  $IC=8$

COMPACITÉ :  $C=0,68$

#### 7.2.2 MAILLE CUBIQUE FACE CENTREE

POPULATION :  $N=4$

COORDINENCE :  $IC=12$

COMPACITE : 0,74

### 7.3 SITES INTERSTITIELS DE LA MAILLE CFC

#### 7.3.1 LES SITES TETRAEDRIQUES

LES TETRAEDRES SONT INSCRITS DANS DES CUBES D'ARETE  $a/2$ . IL Y A 8 SITES T PAR MAILLE  
 LE RAYON MAXIMAL QU'UN ELEMENT PEUT AVOIR SANS DEFORMATION EST  $r_t = \frac{1}{4} \cdot a \cdot \sqrt{3} - r$

#### 7.3.2 LES SITES OCTAEFRHIQUES

LES OCTAEDRES SONT SITUÉS AU MILIEU DE CHAQUE ARETE ET AU CENTRE DE LA MAILLE  
IL Y A 4 SITES O PAR MAILLE  
 LE RAYON MAXIMAL QU'UN ELEMENT PEUT AVOIR SANS DEFORMATION EST  $r_o = \frac{1}{2} \cdot a - r$

## 8 DIAGRAMME POTENTIEL-PH

### 8.1 CALCUL DU NOMBRE D'OXYDATION

LA SOMME DES NOMBRES D'OXYDATIONS ÉGALÉE LA CHARGE :  $\sum n.o.(X) = z$

DE PLUS ON A :  $n.o.(H) = +I$  et  $n.o.(O) = -II$

EXCEPTION :

$n.o.(H) = -I$  DANS LES HYDRURES DE METAUX COMME NaH

$n.o.(O) = -I$  DANS LES PEROXYDES COMME  $H_2O_2$

### 8.2 REGLES DE POSITIONNEMENT

SI E ↗ ALORS n.o. ↗ ET SI pH ↗ ALORS LA FORME BASIQUE EST PRÉPONDERANTE

### 8.3 CALCUL D'UNE PENTE

LOI DE NERNST :  $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \ln(K)$

CONVENTION AUX FRONTIERES :

Frontière entre ...	Convention de LF :
Deux espèces en solution (solutés)	Equi-répartition en espèces ou en élément, selon $c_{tra}$
Une espèce solide et une espèce en solution	Un grain de solide (au moins) existe et $[soluté] = c_{tra}$
Deux espèces solides	Un grain de chaque solide au moins existe
Une espèce gazeuse et une espèce en solution	$P_{gaz} = P^\circ$ et $[soluté] = c_{tra}$
Une espèce gazeuse et une espèce solide	$P_{gaz} = P^\circ$ et au moins un grain de solide existe