

# Résumé du cours de chimie de MPSI

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>4.1.1. Description d'un système et de son évolution vers un état final</b>	
<b>Système physico-chimique</b> Espèces physico-chimiques.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.
Corps purs et mélanges : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle. Composition d'un système physico-chimique Variables intensives et extensives.	Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes. Identifier le caractère extensif ou intensif d'une variable.
<b>Transformation chimique d'un système</b> Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.	Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.
Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.  Evolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.	Déterminer une constante d'équilibre.  Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient réactionnel. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	Identifier un état d'équilibre chimique. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.  Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, 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.

## Constituants d'un système

Soit un système physico-chimique homogène de volume  $V$ , à la température  $T$ , à la pression  $P$ , contenant  $N$  constituants physico-chimiques  $A_i$  de quantité de matière  $n_i$ :

$$* \underline{\text{Fraction molaire}}: x_i = \frac{n_i}{n_{\text{totale}}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \sum_{i=1}^N x_i = 1$$

\* Concentration molaire:  $[A_i] = \frac{n_i}{V}$

\* Pression partielle:  $P_i = n_i \frac{RT}{V} = x_i P \quad \sum_{i=1}^N P_i = P$

## Variables intensives / extensives :

\* Variable intensive: variable indépendante de la quantité de matière du système et définie localement

ex: température, pression, masse volumique ...

\* Variable extensive: variable proportionnelle à la quantité de matière du système. Les variables extensives sont additives lors de la réunion de deux systèmes de même nature. Elles sont définies pour l'ensemble du système.

ex: quantité de matière, masse, volume ...

## Transformation chimique d'un système:

\* Équation bilan:  $\sum_i \nu_i A_i = 0$   $\nu_i$  coefficient stochiométrique algébrique

$\nu_i > 0$  :  $A_i$  produit  
 $\nu_i < 0$  :  $A_i$  réactif

\* Avancement de la réaction:  $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$

\* Activité:

→ soluté en solution diluée :  $a_i = \frac{[A_i]}{C^0}$   
 $C^0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

→ gaz parfait :  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$   $P^0 = 1 \text{ bar}$

→ phase condensée pure, solvant  $a_i = x_i = 1$

### \* Quotient réactionnel :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

grandeur instantanée

### \* Constante d'équilibre : A l'équilibre, tous les constituants sont présents et

$$Q_{r,eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = K^\circ$$

### \* Critère d'évolution :

- si  $Q_r = K^\circ$  : le système est à l'équilibre
- si  $Q_r < K^\circ$  : évolution dans le sens direct (formation de produits)
- si  $Q_r > K^\circ$  : évolution dans le sens indirect (formation de réactifs)

### \* Types de réaction :

- réaction totale :  $K^\circ > 10^4$
- réaction quasi-nulle :  $K^\circ < 10^{-4}$
- réaction limitée :  $10^{-4} < K^\circ < 10^4$

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.1.2. Evolution temporelle d'un système chimique	
Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme	
Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit.	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.	
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.	Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.
Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.
	Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques.
	Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeure physique.

Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.

Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

### Vitesse de réaction :

$$\nu = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (\text{en mol.L}^{-1}.s^{-1})$$

vitesse de formation d'un produit ( $\nu_i > 0$ ) :  $\frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i \nu$

vitesse de disparition d'un réactif ( $\nu_i < 0$ ) :  $-\frac{d[A_i]}{dt} = -\nu_i \nu$

### Réaction chimique admettant un ordre :

#### \* loi de vitesse :

$$\nu = k \prod_{i \text{ réactif}} [A_i]^{\alpha_i}$$

$k$  constante de vitesse

$\alpha_i$  ordre partiel par rapport au réactif  $A_i$ .  
 $\alpha = \sum_{i \text{ réactif}} \alpha_i$  ordre global de la réaction à l'instant

### \* Caractéristiques des réactions d'ordre simple :

Ordre	Constante $k$	Équation différentielle	Loi linéarisée	$t_{1/2}$
0	$\text{mol.L}^{-1}.s^{-1}$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k$	$[A](t) = [A]_0 - \alpha kt$	$\frac{[A]_0}{2\alpha k}$
1	$s^{-1}$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = -\alpha kt$	$\frac{\ln 2}{\alpha k}$
2	$\text{mol}^{-1}.L.s^{-1}$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} = \alpha kt$	$\frac{1}{\alpha k [A]_0}$

Temps de demi-réaction :  $t_{1/2}$  tel que  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$   
(A réactif)

## \* Recherche de l'ordre d'une réaction :

Equation-bilan :  $\alpha A + \beta B = \text{réactifs}$   $v = k[A]^a[B]^b$

→ conditions initiales stoechiométriques :  $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$

A chaque instant  $\frac{[A]_0 - \alpha x(t)}{\alpha} = \frac{[B]_0 - \beta x(t)}{\beta}$   $x(t) = \frac{v(t)}{k}$

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

$$v = k[A]^a[B]^b = k[A]^a \left(\frac{B}{\alpha}\right)^b$$

$$v = k_{app} [A]^{a+b}$$

$$k_{app} = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^b$$

→ Dégénérescence de l'ordre :  $[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow [B](t) \approx [B]_0$

$$\Rightarrow v = k_{app} [A]^a \quad \text{avec } k_{app} = k [B]^b$$

\* Loi d'Arrhénius : Loi de variation de  $k$  en fonction de  $T$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$A$  facteur de fréquence, (même dimension que  $k$ )  
 $E_a$  énergie d'activation (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
 $R$  constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $T$  température ( $\text{K}$ )

### 4.2.1 Structure des entités chimiques

#### Modèle de la liaison covalente

Liaison covalente localisée.

Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion monoatomique ou d'un ion polyatomique pour les éléments des blocs s et p.

Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes.

Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique.

Établir un schéma de Lewis pertinent pour une molécule ou un ion.

Identifier les écarts à la règle de l'octet.

#### Géométrie et polarité des entités chimiques

Électronégativité : liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.

Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie. Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique.

Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu.

Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule.

Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.

## Modèle de la liaison covalente :

### \* Nombre d'électrons de valence des blocs s et p :

Colonne	bloc s			bloc p				
	1	2	13	14	15	16	17	18
Configuration de valence	$ns^1$	$ns^2$	$ns^1 np^1$	$ns^1 np^2$	$ns^1 np^3$	$ns^1 np^4$	$ns^1 np^5$	$ns^1 np^6$
Nombre d'électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8

### \* Ordres de grandeur de longueur et d'énergie de liaisons covalentes :

L'ordre de grandeur de la longueur de liaison est de 100 pm et l'énergie de la liaison de quelques centaines de  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Liaison	C-H	C-C	C-N	C-O	C-F	C-Cl	C-H	C=C	C=O
Longueur de liaison (pm)	109	154	147	143	135	177	194	134	120
Énergie de liaison ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	415	347	305	356	439	327	276	615	743

### \* Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion :

#### Règle du duet et de l'octet :

Dans la 1<sup>e</sup> ligne du tableau périodique, H et He cherchent à s'entourer de 2 électrons pour obtenir la configuration de l'hélium.

Dans les lignes suivantes, les éléments cherchent à s'entourer de 8 électrons pour obtenir la configuration du gaz rare suivant sur la même ligne.

## Méthode d'obtention d'une représentation de Lewis :

- compter le nombre total d'électrons de valence, en déduire le nombre de doublets à placer.
- assembler les atomes entre eux, en placant de préférence les atomes faisant le plus de liaisons au centre.
- placer les doublets de façon à respecter la règle du duet/octet.
- ajouter les charges formelles
- vérifier le nombre de doublets placés et la charge totale

## Ecart à la règle de l'octet

Atome électro déficient : il lui manque au moins un doublet d'électrons

Atome hypervalent : il s'entoure de plus de 4 doublets  
(possible à partir de la 3<sup>e</sup> ligne uniquement)

## Géométrie et polarité des entités chimiques

Géométrie optimale autour d'un atome A lié à n atomes X et p doublets non liants.

les doublets se repoussent entre eux. Un doublet non liant est toujours plus répulsif qu'un doublet liéant.

### Exemple

VSPER signifie *Valence Shell Pair Electron Repulsion* soit répulsion des doublets d'électrons de valence.

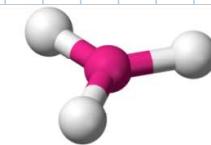
- géométrie linéaire AX<sub>2</sub> : l'atome central a deux voisins et aucun doublet non-liant :



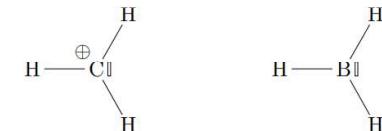
Exemple : le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, l'hydrure de beryllium BeH<sub>2</sub> :



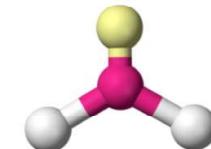
- géométrie trigonale plane AX<sub>3</sub> : l'atome central a trois voisins et aucun doublet non-liant. L'angle est de 120° entre chaque liaison.



Exemple : le carbocation CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, l'hydrure de bore BH<sub>3</sub>, l'ion nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, l'ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> :



- géométrie coudée AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub> : l'atome central a deux voisins et un doublet non-liant. La géométrie est dérivée AX<sub>3</sub> :



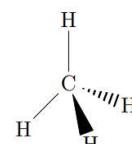
Exemple : l'ozone O<sub>3</sub>, l'ion nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. L'angle de liaison est légèrement inférieur à 120°.



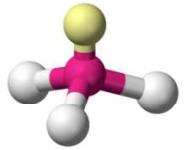
- géométrie tétraédrique AX<sub>4</sub> : l'atome central a quatre voisins. L'angle est de arccos(-1/3) ≈ 109,5° entre chaque liaison.



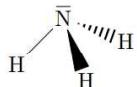
Exemple : le méthane CH<sub>4</sub>, l'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, l'ion sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.



- géométrie de pyramide trigonale AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub> : l'atome central a trois voisins et un doublet non-liant. L'angle de liaison est inférieure à 109,5° (107° pour l'ammoniac).



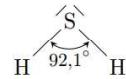
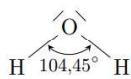
Exemple : l'ammoniac.



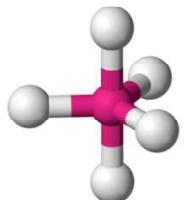
- géométrie **coudée**  $\text{AX}_2\text{E}_2$  : l'atome central a deux voisins et deux doublets non-liants. L'angle de liaison est inférieure à  $109,5^\circ$  ( $104,45^\circ$  pour l'eau).



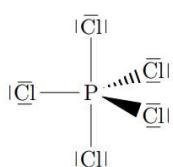
Exemple : l'eau, le sulfure d'hydrogène.



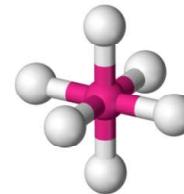
- géométrie de **bipyramide trigonale**  $\text{AX}_5$  : l'atome central a cinq voisins et aucun doublet non-liant.



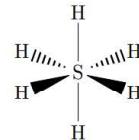
Exemple :  $\text{PCl}_5$



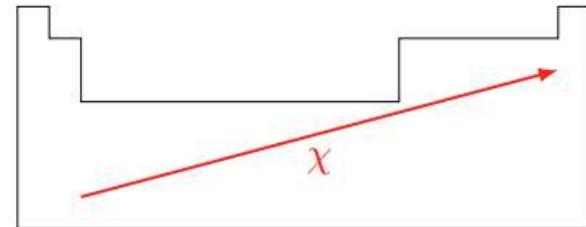
- géométrie **octaédrique**  $\text{AX}_6$  : l'atome central a six voisins et aucun doublet non-liant.



Exemple :  $\text{SF}_6$



\* Electronégativité  $\chi$  : plus  $\chi$  est grand, plus les électrons auront tendance à se rapprocher de l'élément.



Evolution qualitative de l'électronégativité dans le tableau périodique. ( $\chi$  augmente le long de la flèche).

\* Moment dipolaire: liaison covalente entre  $\text{A}^{-\delta e} - \text{B}^{+\delta e}$

l'atome le plus électronégatif porte une charge  $-\delta e$ , le plus électropositif  $+\delta e$ .

Moment dipolaire  $\vec{p} = \delta e \vec{AB}$  (unité de  $\|\vec{p}\|$  : Dabyc)

Moment dipolaire d'une molécule : somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons covalentes la constituant.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>4.2.2. Relations structure des entités - propriétés physiques macroscopiques</b>	
<b>Interaction entre entités</b> Interactions de van der Waals. Liaison hydrogène ou interaction par pont hydrogène.	Citer les ordres de grandeur énergétiques des interactions de van der Waals et de liaisons hydrogène. Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions de van der Waals ou par pont hydrogène.
<b>Solubilité ; miscibilité.</b> Grandes caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques. Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.

## Interaction entre entité

### \* Interactions de Van der Waals :

- forces de cohésion
- très courte portée ( $1/r^6$ )
- énergie de quelques  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

\* liaison hydrogène : liaison entre un atome H lié de manière扮演ante à un atome A petit et très électronegatif (N, O, F) et un doublet non liant d'un atome B petit et très électronegatif (N, O, F)



Caractéristiques de la liaison :

- attractive à courte portée
- énergie de 5 à  $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- directionnelles : atomes A, H, B alignée

### \* Températures de changement d'état :

Plus les interactions sont attractives plus les températures de fusion et d'ébullition sont élevées.

### Modèle du cristal parfait

Solide amorphe, solide cristallin, solide semi-cristallin ; variétés allotropiques.

Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique. Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique.

Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.

Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.

Limites du modèle du cristal parfait.

### Métaux

Cohésion et propriétés physiques des métaux.

### Solides covalents et moléculaires

Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.

### Solides ioniques

Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.

### Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.

Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.

Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.

Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.

Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.

Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.

Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.

Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.

Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.

Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.

Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des interactions par pont hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.

Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

### Modèle du cristal parfait :

Un cristal parfait est constitué d'un motif répété de manière périodique dans les 3 directions de l'espace. Il est sans défaut et de dimension infinie.

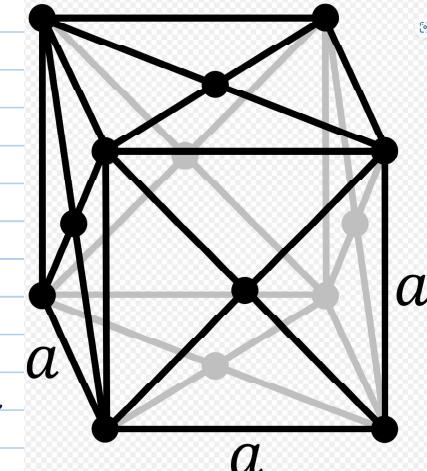
les motifs (atomes, ions, molécules) sont assimilées à des sphères dures de rayon R.

### Maille conventionnelle CFC

Sphères tangentes le long de la diagonale d'une face du cube :

$$4R = a\sqrt{2}$$

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$



Population : nombre de motifs appartenant en propre à la maille

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Coordinence : nombre de plus proches voisins (12 ici)

Compacité : fraction de la maille occupée par le motif

$$C = \frac{\text{volume occupé par la population de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \times N}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

Masse volumique :  $\rho = \frac{\text{masse de la population de la maille}}{\text{volume de la maille}}$

$$\rho = \frac{4M}{\sqrt{A}a^3}$$

M masse molaire du motif

## Sites intersticiels :

→ sites tétraédriques (en bleu) :  
au centre des 8 petits cubes d'arête  $\frac{a}{2}$

→ 8 sites tétraédriques par maille

Rayon d'habilité  $r_T$  :

$\frac{\sqrt{3}}{4}$  diagonale du petit cube = distance entre centre du site et sommet du cube

$$R + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow r_T = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) R$$

→ sites octaédriques (en rouge) :  
au centre de la maille et au milieu de chaque arête.

⇒  $N = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  sites octaédriques par maille

Rayon d'habilité  $r_O$  :



○ atome de la maille  
CFC  
○ atome dans le site octaédrique

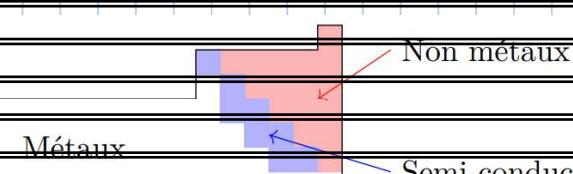
$$a = 2R + 2r_O$$

$$\Rightarrow r_O = (\sqrt{2} - 1) R$$

\* Solides métalliques : assemblage tridimensionnel de cations enveloppés par un gaz d'électrons libres.

Energie de la liaison métallique 100 à 500 kJ.mol<sup>-1</sup>

Place des métaux dans la classification périodique.



Solides covalents : atomes liés par des liaisons covalentes assez énergétiques (200 à 800 kJ.mol<sup>-1</sup>)  
→ liaisons localisées directionnelles  
→ isolants.

Solides moléculaires : assemblage de molécules liées entre elles par liaisons de Van der Waals ou hydrogène (énergie faible 1 à 30 kJ.mol<sup>-1</sup>)  
⇒ solides peu durs, température de fusion faible.

Solides ioniques : Motifs = ions

liaison ionique = attraction électrostatique entre cations et anions.

Energie : 100 à 600 kJ.mol<sup>-1</sup>  
tendance cation-anion  
liaison non directionnelle

Ces solides se solubilisent facilement dans un solvant polaire.  
Ce sont des isolants.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.4.1. Réactions acide-base et de précipitation	
Réactions acido-basiques	
- constante d'acidité ; - diagramme de prédominance, de distribution ; - exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion	Identifier le caractère acido-basique d'une réaction en solution aqueuse. Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH... ) et des observations expérimentales.

hydrogénocarbonate, l'ammoniac.

### Réactions de dissolution ou de précipitation

- constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité  $K_s$  ;
- solubilité et condition de précipitation ;
- domaine d'existence ;
- facteurs influençant la solubilité.

Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.

Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.

Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

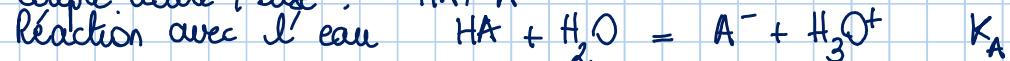
Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.

Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.

Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.

### Réactions acido-basiques :

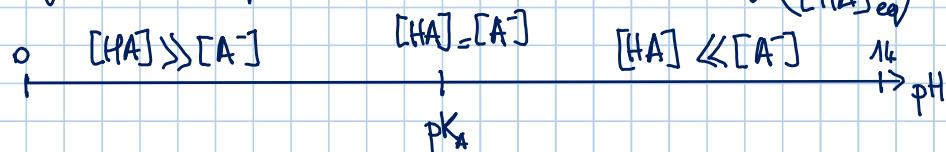
Couple acide / base :  $\text{HA} / \text{A}^-$



Constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \quad \text{p}K_A = -\log K_A$$

Diagramme de prédominance :  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \right)$



Acides forts : acide sulfurique :  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
acide nitrique :  $\text{HNO}_3$   
acide chlorhydrique :  $\text{HCl}$  } réaction totale avec l'eau

Acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (triacide)

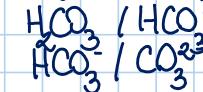
1<sup>er</sup> acide fort

2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> acidités faibles

Acide acétique :  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{p}K_A = 4,76$  (acide faible)

Soude :  $\text{NaOH}$  base forte (réaction totale avec l'eau)

Ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  (acide et base faibles)



Ammoniac :  $\text{NH}_3$  base faible. Couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

### Réactions de dissolution ou de précipitation



Produit de solubilité :  $K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_3}{[\text{Al(OH)}_3]_{\text{eq}}}$

Condition d'apparition d'un précipité :

Écriture du quotient réactionnel initial  $Q_{r0}$

→ si  $Q_{r0} < K_s$  alors pas d'apparition de précipité  
→ solution non saturée

→ si  $Q_{r0} > K_s$  alors apparition de précipité  
→ solution saturée

→ si  $Q_{r0} = K_s$  système à l'équilibre à l'instant initial  
→ pas d'évolution!

Facteurs influençant la solubilité :

- température : la solubilité augmente avec la température
- effet d'ion commun : introduction en solution d'un ion présent dans le précipité → diminution de la solubilité
- pH : la solubilité d'un composé à anion basique augmente lorsque le pH diminue.

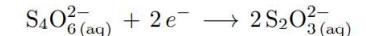
Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>4.4.2. Réactions d'oxydo-réduction</b> <b>Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydo-réduction</b> Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de Nernst, électrodes de référence.	Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.
Diagrammes de prédominance ou d'existence.	Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médiamutation.	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.  <b>Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.</b>  <b>Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</b>
<b>Diagrammes potentiel-pH</b> Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.	Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données. Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
Diagramme potentiel-pH de l'eau	Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.  <b>Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.</b>

## Réactions d'oxydo-réduction

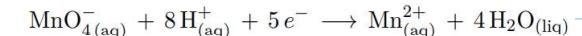
Couple Ox / Red       $\alpha \text{Ox} + n\text{e}^- = \beta \text{Red}$

En gras les noms d'espèces à connaître :

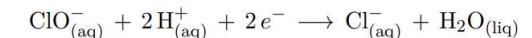
▷ couple  $\text{S}_4\text{O}_{6(\text{aq})}^{2-}/\text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}^{2-}$  (**ions tétrathionate / ion thiosulfate**) :



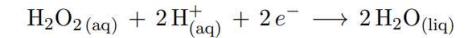
▷ couple  $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$  (**ion permanganate / ion manganèse (II)**) :



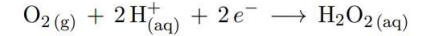
▷ couple  $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  (**ion hypochlorite / ion chlorure**) :



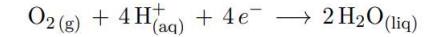
▷ couple  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  (**eau oxygénée / eau**) :



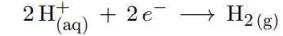
▷ couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  (**dioxygène / eau oxygénée**) :



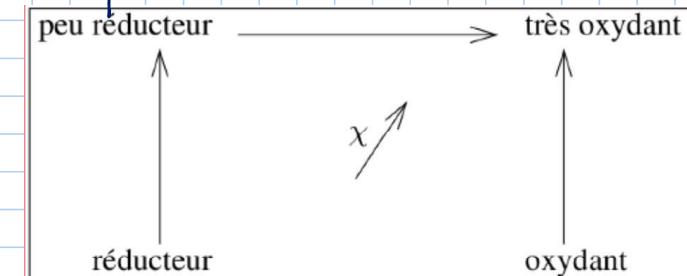
▷ couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  :



▷ couple  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$  :



*Caractère oxydant/réducteur suivant la position dans le tableau périodique :*



## Équilibrage des demi-équations redox:

- ① Équilibrer les éléments chimiques autres que l'hydrogène
- ② Équilibrer les oxygènes avec l'eau
- ③ Équilibrer les hydrogènes avec  $H^+$
- ④ Équilibrer les charges avec les électrons

(Pour passer en milieu basique, utiliser la réaction:  
 $H^+ + OH^- = H_2O$ )

## Détermination de nombres d'oxydation n.o

### Règles:

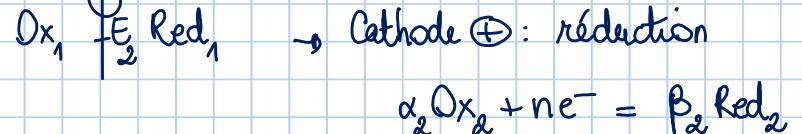
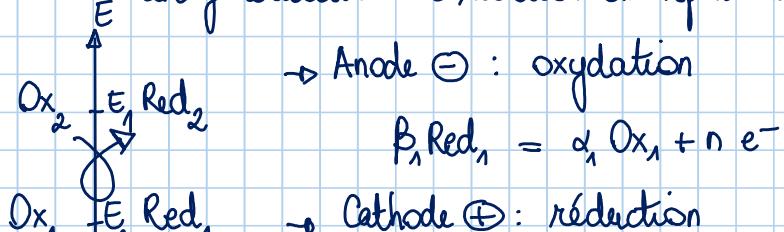
→ Par conservation de la charge, la somme des n.o des éléments composant une molécule ou un ion est égale à la charge de cette molécule ou de cet ion

→ Pour les ions ou molécules ne comportant qu'un seul élément chimique, tous les éléments ont le même n.o.

→ En général (sauf si les règles précédentes sont mises en défaut)

$$n.o(H) = +I \quad n.o(O) = -II$$

Pile: une pile est une cellule électrochimique fonctionnant en générateur. La réaction est spontanée



$$\text{Bilan } \beta_1 Red_1 + \alpha_2 Ox_2 = \alpha_1 Ox_1 + \beta_2 Red_2 \quad K^\circ$$

Relation de Nernst:  $\alpha Ox + \gamma A + ne^- = \beta Red + \delta B$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{Ox}^\alpha a_A^\gamma}{a_{Red}^\beta a_B^\delta} \right)$$

$$\Rightarrow E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\circ + \underbrace{\frac{RT \ln(10)}{nF}}_{0.06 \text{ à } 298 \text{ K}} \log \left( \frac{a_{Ox}^\alpha a_A^\gamma}{a_{Red}^\beta a_B^\delta} \right)$$

Tension à vide de la pile  $e = E_+ - E_- \quad (i=0)$

Constante d'équilibre de la réaction de la pile:

$$A \text{ à l'équilibre } e_{eq} = E_+ - E_-$$

$$\Rightarrow K^\circ = 10^{\frac{0.06}{n}(E_2^\circ - E_1^\circ)}$$

Dismutation: réaction d'une espèce avec elle-même, jouant à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

Médiāmutation: réaction donnant comme produit une espèce jouant le rôle d'oxydant dans un couple et de réducteur dans un autre.

## Diagramme potentiel - pti

Règles de positionnement des espèces:

- ① le n.o augmente lorsque le potentiel augmente
- ② Pour une frontière verticale, l'acide est à gauche, la base à droite

Frontières obliques ou horizontales : séparation entre les domaines d'espèces de n.s. différents

Frontière verticale : séparation entre les domaines d'espèces de même n.s.  $\Rightarrow$  couple acide / base.

Pour connaître la stabilité d'une espèce dans l'eau, on superpose le diagramme E-pH dans lequel l'espèce apparaît avec celui de l'eau.

Si l'espèce et l'eau ont des domaines disjoints, l'espèce est instable dans l'eau. Sinon, elle est instable dans l'eau.