

Physique - Chimie - Préparation  
leçon du CAPES (Agrég)

## Les livres de Physique Chimie

- Le livre scolaire 1<sup>er</sup>  $\Rightarrow$  LLS 1<sup>er</sup> spé
- Matière Terminale spé  $\Rightarrow$  Ma Tle spé
- Seconde édition Bordas  $\Rightarrow$  Bordas 2<sup>nd</sup>
- 1<sup>re</sup> ST2S Nathan  $\Rightarrow$  Nath 1<sup>re</sup> ST2S
- Tle ST2S Nathan  $\Rightarrow$  Nth Tle ST2S
- 1<sup>er</sup> ST(2D) DELAGRANGE  $\Rightarrow$  DELA 1<sup>re</sup> ST(2D)

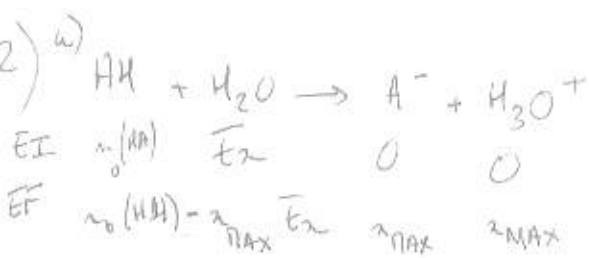
## (V) Titrage des acides et des bases

Faire activité p 208 Matière Terminale spé

Solution d'acide sulfurique  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}_{(s)} \Rightarrow M = 97 \text{ g/mol}$

$$C = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \Rightarrow c_m = 4,85 \text{ g/L} \Rightarrow \text{pour } 100 \text{ mL } m = 0,485 \text{ g}$$

1) Titrage du pH des solutions  $S_1$  à  $S_5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$  d'acide sulfurique



$$\begin{aligned} \text{et } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} &= \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \\ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} &= \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \\ \text{Si réac totale } \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{max}} &= \frac{n_0(\text{AH})}{V} \\ \text{et } n_{\text{MAX}} &= n_{\text{H}_3\text{O}^+_{\text{max}}} \quad \checkmark \end{aligned}$$

$$b) [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{min}} = C$$

Autres  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{1,2,3,4} \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{min}}$  Ce n'est pas du aux incertitudes

$$3) [\text{HO}^-]_{\text{eq}} < [\text{HO}^-]_{\text{max}} \quad [\text{HO}^-]_{\text{max}} = C$$



Détermination de la constante d'acidité pKa

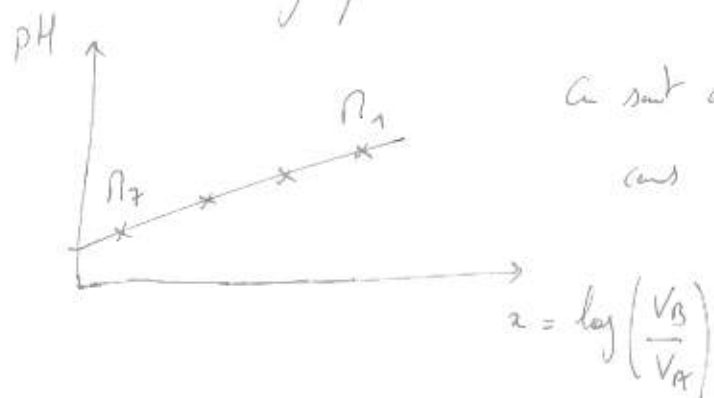
On fait des mélanges de acide éthanoïque et d'ethanoate de sodium

	$\Pi_1$	$\Pi_3$	$\Pi_6$	$\Pi_7$	
$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{eq}}$	5	20	40	45	mL
$\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{eq}}$	45	30	10	5	mL

On mesure les pH

On calcule  $x = \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

On obtient un graphique



On sait d'après la

$$\text{car que } \text{pH} = \text{pK}_A + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}\right) = \text{pK}_A + \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

donc le  $\text{pK}_A$  est déterminé à partir de

l'ordonnée à l'origine.



### XIII) Cohésion des atomes

Calculer le paramètre de maille avec la densité et la taille de maille.



$$Z = 2$$

$$\rho = 7950 \text{ kg/m}^3$$

théorique

On prend du fer  $\alpha$  (CC)

On prend un échantillon de fer  $\alpha$  (CC)

On mesure la densité du fer

On mesure le volume qu'il occupe à l'eau d'un échantillon

On mesure la masse.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z M_{\text{Fe}}}{N_A a^3}$$

$$a = 286 \text{ pm}$$

$$\Rightarrow Z = \frac{\rho N_A a^3}{M_{\text{Fe}}} = 2$$

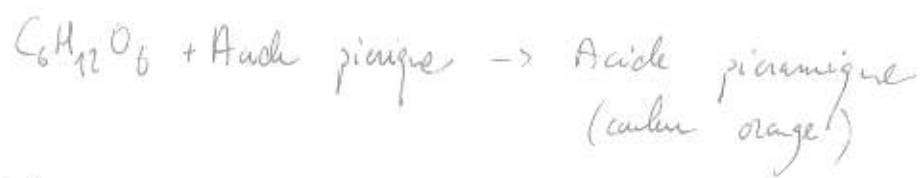
### IV) Solvant moléculaire

On mesure un coefficient de partage d'un solvant moléculaire.

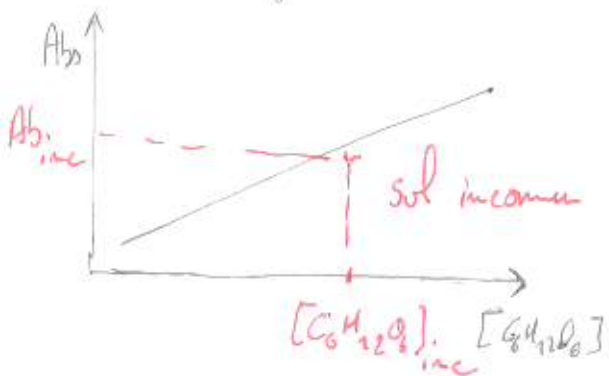
On peut le faire  
sur du cuivre également  
(LFC,  $8960 \text{ kg/m}^3$ ,  $a = 361,10^{-10} \text{ m}$ )  
 $\Rightarrow Z = 4$   $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$

## VI) Analyse chimique des milieux biologiques

p116 Nathan Tle chimie ST2S



Sol mère de glucose 2g/L dilué puis ajouté 1ml d'acide picrique



Ben chauffer peu que la réaction  
est exothermique

## VII) Peptides et liaisons peptidique

Réaliser la synthèse ou l'hydrolyse d'un peptide

Faire un mélange équimolaire d'alanine et de glycine

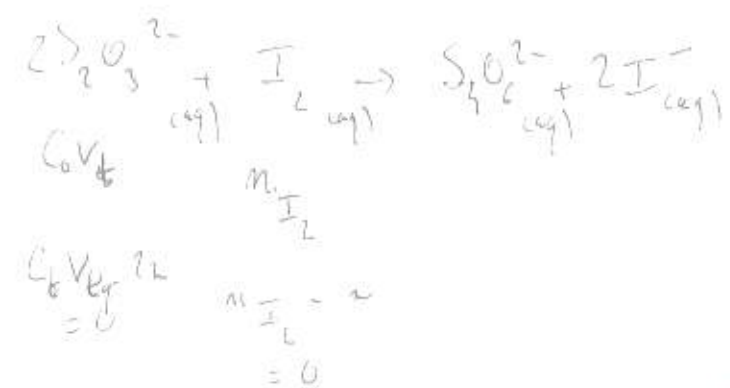
Relever la liaison peptidique.

## XII) Le cristal Parfait (NPSi)

Utiliser le logiciel Avogadro + leçon NPSi sur le  
cristal parfait.

## XIV) Les solvants moléculaires

Faire le cours de Chimie la Salle



$$C_{\text{I}_2 \text{ eq}} V_{\text{eq}} = \frac{C_0 V_0}{2} \Rightarrow C_{\text{I}_2 \text{ eq}} = \frac{C_0 V_0}{2 V_{\text{eq}}}$$

1)  $n_{\text{I}_2}$  initiale à calculer

2) Transition a fait l'interaction liquide - liquide

3) On dose le  $\text{I}_2$  dans la phase aqueuse par le thio sulfate

4) On en déduit K

$$K = \frac{[\text{I}_2]_{\text{eq cyclo}}}{[\text{I}_2]_{\text{eq (aq)}}$$

## XV) Les forces intermoléculaires

Noter la même interaction liquide - liquide (faire la même manip que par la leçon (XIV))

Utiliser la très bonne leçon de A. BAILLY

## XVI) Cinétique chimique : loi de vitesse

Élément impératif : établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel de la conductivité

Cours : Cours leçon 16 de 17 PSI : en la résumé. Passer vite sur les temps de demi-réaction

Pour la mesure: Duree 60 min

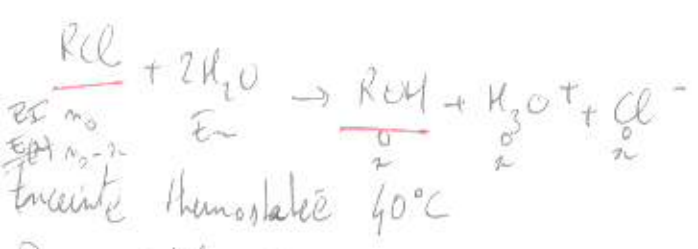
$\text{mol. m}^{-3}$

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i \lambda_i [X_i] A$$

Conductivité  $\text{S. m}^{-1}$

conductivité ionique molaire ( $\text{S. m}^2 \text{ mol}^{-1}$ )

On étudie le mécanisme d'hydrolyse de 2-chloro-2-méthylpropane → pas d'hydro = l'IVT



Duree totale 60 min

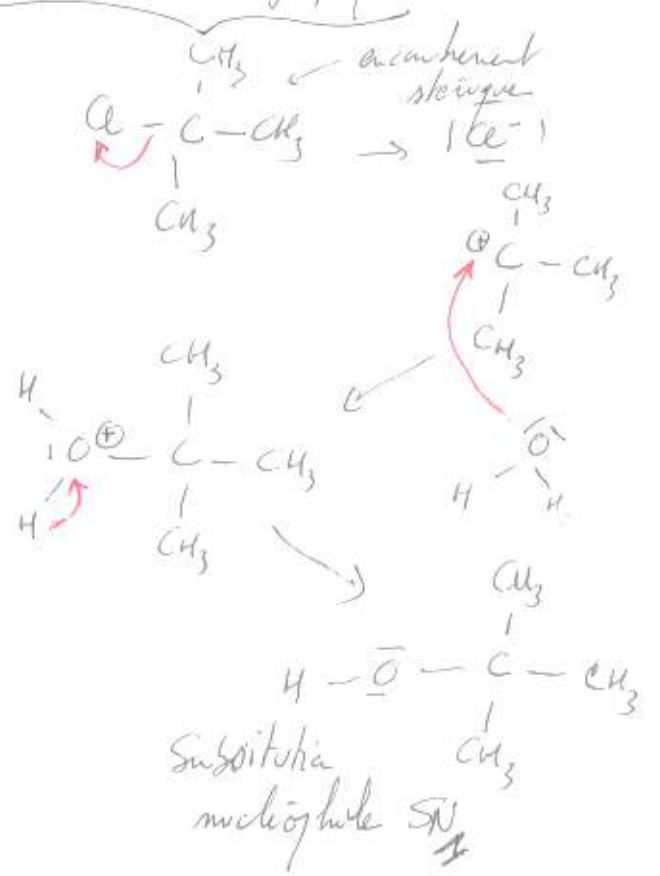
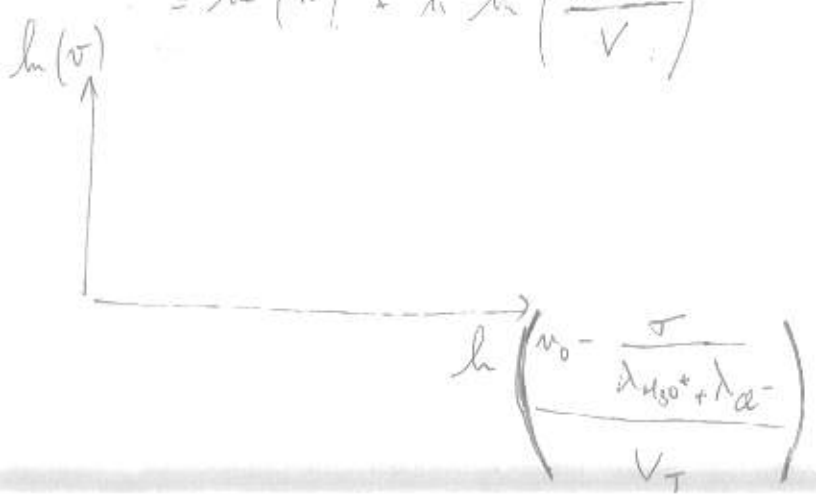
$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

$$= (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times x$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = k [\text{RCl}]^m$$

$$\ln(v) = \ln(k) + m \ln([\text{RCl}])$$

$$= \ln(k) + m \ln\left(\frac{n_0 - x}{V}\right)$$

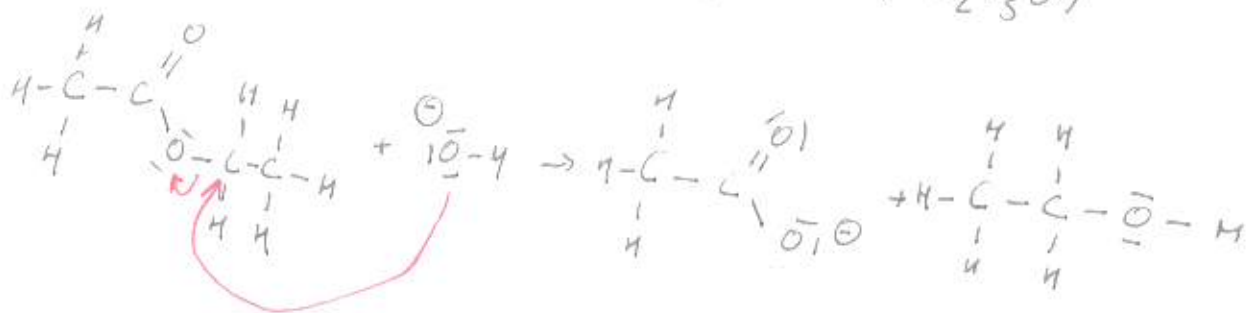


Bien regarder quel est le facteur de la cellule  $G = k_{\text{cell}} \sigma$

En général  $k_{\text{cell}} = 1 \text{ cm} \times \text{S} \times \text{m} \times \text{S. m}^{-1}$



# Expérience de cinétique : Hydrolyse de l'acétate d'éthyle par une solution de soude



$E_I$	$C_0 V_0$	$[\text{OH}^-] \times V_{\text{OH}^-}$	0	0
$E_{\text{fin}}$	$C_0 V_0 - x$	$[\text{OH}^-] \times V_{\text{OH}^-} - x$	$x$	$x$

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{OH}^-] + \lambda_{\text{OH}^-} \left( [\text{OH}^-] - \frac{x}{V} \right) + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{x}{V}$$

$$G = \sigma \left( \frac{S}{d} \right)$$

constante de cellule

$$\text{à } t=0 \quad \sigma_0 = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) [\text{OH}^-]$$

1) On mélange 100 mL de  $[\text{OH}^-]$  à 0,1 mol/L et d'acétate à 0,1 mol/L (100 mL également)

2) On prend des points de mesure toutes les 2 min de conductivité

3)  $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{OH}^-]$  si on est d'ordre global 2

$$= k (C_0 V_0 - x) (C_{\text{OH}} V_{\text{OH}} - x)$$

$$\frac{d(C_0 V_0 - x)}{dt} = k (C_0 V_0 - x)^2 = k (C_0^2 V_0^2 - 2 C_0 V_0 x + x^2)$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(C_0 V_0 - x)^2} = k dt$$

$$\Rightarrow \int_{C_0}^{C(t)} \frac{dC}{C^2} = - \int_0^t k dt \Rightarrow \left[ -\frac{1}{C} \right]_{C_0}^{C(t)} = -kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C_0} - \frac{1}{C(t)} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C_0 - C(t)} - \frac{1}{C_0} = kt$$

$$\sigma(t) = k_{\text{cell}} \times (\lambda_{\text{NH}_4^+} C_0 + \lambda_{\text{OH}^-} (C_0 - C(t)) + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times C(t))$$

$$\text{due } \sigma(t) = \sigma_0 - k_{\text{cell}} C(t) \lambda_{\text{OH}^-} + k_{\text{cell}} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C(t)$$

$$C(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{k_{\text{cell}} (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})}$$

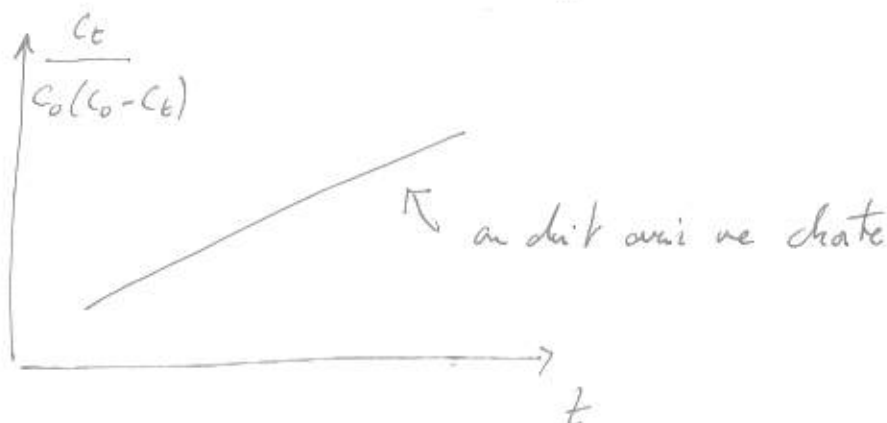
$$C_0 = \frac{\sigma_0}{k_{\text{cell}} (\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{OH}^-})}$$

$$C_0 = \frac{\sigma_{\infty}}{k_{\text{cell}} (\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})}$$

$$\sigma_0 - \sigma_{\infty} = k_{\text{cell}} (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

$$\text{due } C(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0}$$

$$\text{due } \frac{1}{C_0 - C(t)} - \frac{1}{C_0} = \frac{C_0 - C_0 + C(t)}{C_0 (C_0 - C(t))} = \frac{C(t)}{C_0 (C_0 - C(t))} = kt$$

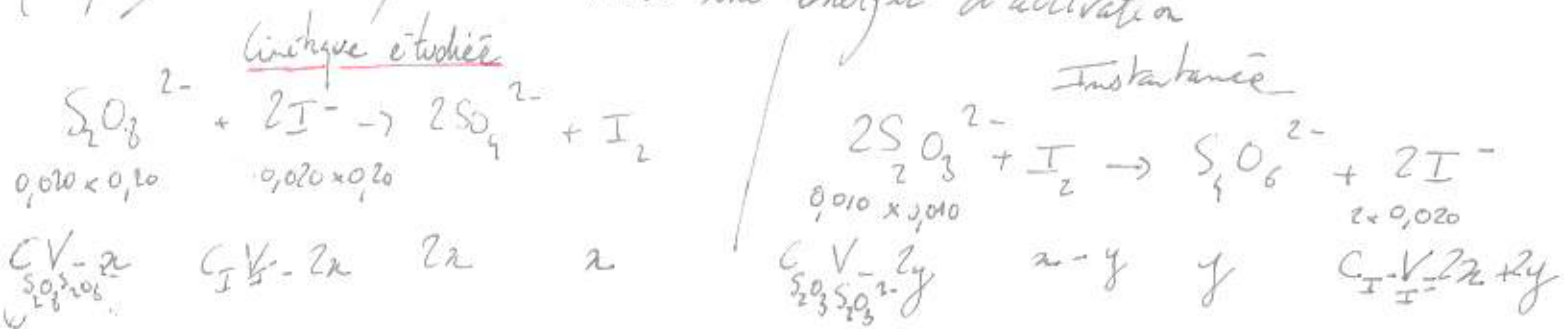




# XVII) Influence de la température sur la cinétique chimique

Cours: Proposer le cours de la leçon 16. Insister sur les différents facteurs cinétique. Finir par décrire l'influence de la température. Décrire le comportement / état microscopique de la matière

Exercice: Déterminer expérimentalement une énergie d'activation



A temps  $t$ , le  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est totalement consommé et  $\text{I}_2$  est en excès

donc  $\frac{C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} V}{2} = y$  et donc  $x - y = 0 \Rightarrow x = y = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} V}{2}$

$n_{\text{I}_2}$  est alors égal à  $n_{\text{I}_2} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} V}{2} = 5 \times 10^{-5}$  moles

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]^2$$

$$\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = k (a - x)^1 (b - y)^1$$

Démonstration longue difficile  
- à mettre au placard

TP: loi d'Arrhenius  $\rightarrow$  signification de l'énergie d'activation

$$1) v = k [A_{COEt}] [OH^-]$$

$$2) v = k_{app} [OH^-]$$

$$3) -\frac{d[OH^-]}{dt} = k_{app} [OH^-] \Rightarrow \ln \left( \frac{[OH^-]_t}{[OH^-]_0} \right) = -k_{app} t$$

$$4) \text{En traçant } \ln \left( \frac{[OH^-]_t}{[OH^-]_0} \right) \text{ en fonction de } t$$

$$7) [OH^-] = c - x$$

$$[A_{COEt}] = c' - x = c'$$

$$[Na^+] = c$$

$$[HCO^-] = x$$

$t_{\infty}$

$$[OH^-] = 0$$

$$[A_{COEt}] = c'$$

$$[Na^+] = c$$

$$[HCO^-] = c$$

initialement

$$[OH^-] = c$$

$$[Na^+] = c$$

$$[HCO^-] = 0$$

$$[A_{COEt}] = 0$$

$$\sigma_i = (\lambda_{OH^-} + \lambda_{Na^+}) c$$

$$\sigma_t = \lambda_{OH^-} (c - x) + \lambda_{Na^+} c + \lambda_{HCO^-} x$$

$$\sigma_{t\infty} = \lambda_{Na^+} c + \lambda_{HCO^-} c$$

$$\begin{aligned} \text{donc } \frac{\sigma_t - \sigma_{t\infty}}{\sigma_i - \sigma_{t\infty}} &= \frac{\lambda_{OH^-} (c - x) + \cancel{\lambda_{Na^+} c} + \lambda_{HCO^-} x - \cancel{\lambda_{Na^+} c} - \lambda_{HCO^-} c}{\lambda_{OH^-} c + \cancel{\lambda_{Na^+} c} - \cancel{\lambda_{Na^+} c} - \lambda_{HCO^-} c} \\ &= \frac{(\lambda_{OH^-} - \lambda_{HCO^-}) (c - x)}{(\lambda_{OH^-} - \lambda_{HCO^-}) c} = \frac{c - x}{c} \end{aligned}$$

$$\text{donc } \ln \left( \frac{[OH^-]_t}{[OH^-]_0} \right) = \ln \left( \frac{c - x}{c} \right) = -k_{app} t$$

$$5) k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

en connaissant  $k(T_1)$  et  $k(T_2)$

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT}$$

on trace alors

$$\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$40 < E_a < 400 \text{ kJ/mol}$$

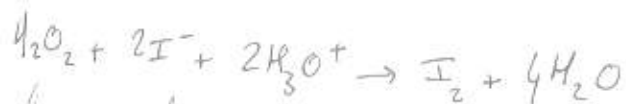
## XVIII) Evolution temporelle d'un système chimique

Element imposé: Mettre en oeuvre la méthode d'Euler à l'aide d'un langage de programmation pour résoudre une équ. diff.

Toujours donner le cours de la leçon 16

En fin de leçon prendre un exemple concret:

↳ Cinétique de décomposition de l'eau oxygénée (lien des le. doc)



On place de l'iode en excès donc  $v = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} = k [I^-]^2 [H_2O_2] [H_3O^+]^2$   
et de l'acide en excès

$$= k_{app} [H_2O_2] \quad [H_2O_2]_0 = c$$

On va essayer de résoudre numériquement cette équation

## XIX) Les réactions de dissolution et de précipitation

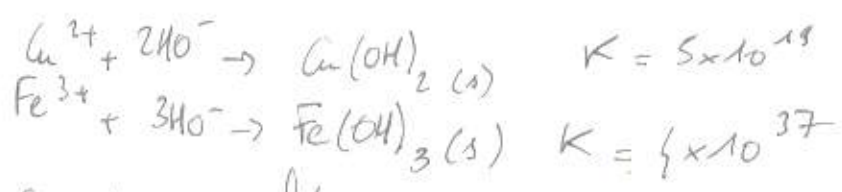
Utiliser le cours de Clément de la salle

I) L'équilibre hétérogène en solution

II) Les paramètres influençant la solubilité

III) La précipitation: une solution pour séparer un mélange

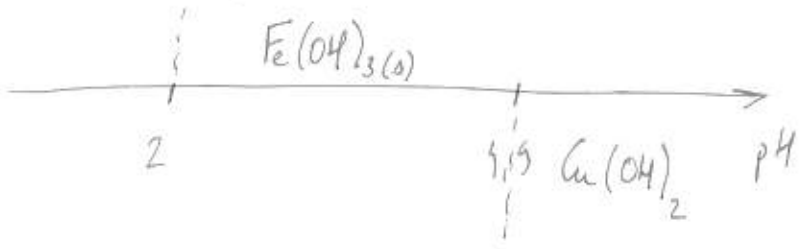
↳ Faire la manip de séparation des ions métalliques avec agent de soute



On prépare une solution avec une concentration connue de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Cu}^{2+}$ .  
 Mélange de la sonde à 2 mol/L  
 avec de  $\text{FeCl}_3(s)$   
 dans de  $\text{Fe}(\text{II})$   
 sulfate de  $\text{CuSO}_4$   
 $3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  cuivre

Se place entre  $2 < \text{pH} < 4,9$

On va précipiter les ions  $\text{Fe}(\text{II})$  sans précipiter les ions  $\text{Cu}(\text{II})$



A tester au labo

Identification  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow$  sonde  $\rightarrow$  une couleur saillante de  $\text{Fe}^{3+}$  doit apparaître

## XX) Thermochimie de réaction isobare

S'appuyer sur cours LCIS de Legrand

$$\Delta U = W + Q$$

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$\text{et } dU = -PdV + \delta Q$$

$$\Rightarrow dH = \delta Q$$

$$G = H - TS$$

(I) Rappel du 1er principe

(II) Définition de l'enthalpie de réaction

(III) Etats standards de référence  $\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{(T,P)}$

$\rightarrow$  Approche d'Ellingham  $\Delta_r H^\circ(T)$  indépendant de T pour des petits écarts de température à appliquer.

## Expérience :

Faire un calcul de l'enthalpie standard de réaction entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et le  $\text{Zn}(s)$



Cu a besoin:

- un calorimètre, agitateur, thermomètre
- une solution de sulfate de cuivre  $C_0 = 0,20 \text{ mol/L}$
- Poudre de zinc
- Plaque chauffante
- Bêcher de 500 mL
- Balance + compelle
- Epruvette graduée 500 mL

- 1) Verser 200 mL de sulfate de cuivre dans le calo.
- 2) Mesurer  $T_1$  la température dans le calorimètre
- 3) Introduire 5 g de zinc  $Zn(s)$ . Fermer le calo et agiter
- 4) Mesurer la température  $T_f$

Calcul de la constante d'équilibre  $K_{eq} = \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}}$



$$E_1 = E_{0, Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,06}{2} \ln([Cu^{2+}]_{eq})$$

$$E_2 = E_{0, Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,06}{2} \ln([Zn^{2+}]_{eq})$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{0, Zn^{2+}/Zn} - E_{0, Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,06}{2} \ln \left( \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} \right) = 0$$

$$\text{donc } K_{eq} = \exp \left( \frac{2(E_{0, Cu^{2+}/Cu} - E_{0, Zn^{2+}/Zn})}{0,06} \right) = 8,39 \times 10^{15}$$

$K_{eq} > 10^5$  donc cette réaction est totale



$$M_{Zn} = 65 \text{ g/mol}$$

$$n_{Zn} = 0,079 \text{ mol}$$

$$M_{Cu^{2+}} = 63 \text{ g/mol}$$

$$n_{Cu^{2+}} = C \times V = 0,04 \text{ mol} \leftarrow \text{réactif limitant}$$

donc  $n_{max} = \frac{C \times V}{Cu^{2+}} = 0,04 \text{ mol}$ .

$$m(Zn) = 5 \text{ g}$$

$$m(Cu^{2+}) = 2,52 \text{ g}$$

$$m(H_2O) \approx 200 \text{ g}$$

donc la chaleur sensible contenu dans le Zn et le Cu

$$Q_{sens, Cu} = m_{Zn} C_{p, Zn} < Q_{sens, H_2O}$$

$$Q_{sens, Zn} = m_{Cu^{2+}} C_{p, Cu} < Q_{sens, H_2O}$$

On applique le 1er principe de la thermodynamique

$$\Delta U = \overset{=0}{W} + \overset{=0}{Q} \text{ (adiabatique)}$$

$$\Rightarrow \Delta H = 0$$

$$\Sigma = \{ e_{eau} + c_{alb} \}$$

$$\Rightarrow m_{eau} C_{eau} (T_f - T_i) + \overset{M C_{eau}}{n_{Cu^{2+}} \Delta_r H^\circ} + C_{alb} (T_f - T_i) = 0$$

p: tonneau à eau

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = \frac{m_{eau} C_{eau} (T_f - T_i) + C_{alb} (T_f - T_i)}{n_{Cu^{2+}}}$$

$$\Delta_r H_0^{théorique} = -218,6 \text{ kJ/mol} \quad OK$$

A tester



XXI) enthalpie libre de réaction Une partie du cours  
 2<sup>nd</sup> principe  $\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0 \Rightarrow \Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$

Prérequis:  
 - 2<sup>nd</sup> loi thermo  
 - Enthalpie

$\Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0$  (critère de transformation spontanée)  
 soit  $G = H - TS$  donc  $\Delta_r G < 0$  ( " )

Soit  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$  donc  $G = \sum_i \mu_i n_i$

Le potentiel chimique d'un composé dépend de l'activité  $a_i$  du composé et  $\mu_{i,0}$  est le potentiel chimique standard

A l'équilibre  $\forall i$   $\mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln(a_i)$   
 $\mu_i$  sont égaux

donc  $dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n_i, P} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{n_i, T} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T} dn_i$   
 $dG = dH - PdV + VdP - TdS + TAS = SdT + VdP + \mu_i dn_i$

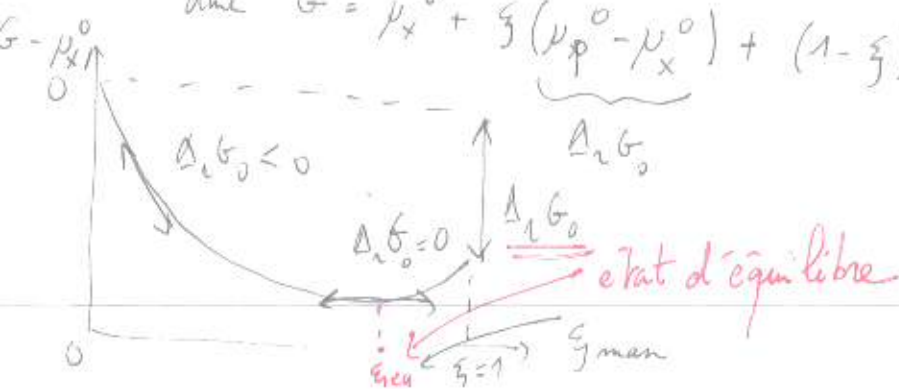
On considère une réaction  $\bar{X} \rightarrow \bar{P}_{\text{prod}}$  à la pression  $p_0$

$G = \sum n_i \mu_i = n_P \mu_P + n_X \mu_X = (1 - \xi)(\mu_X^0 + RT \ln(a_X)) + \xi(\mu_P^0 + RT \ln(a_P))$

Cas 1: Si  $x$  et  $p$  sont des gaz

$a_X = \frac{p_X}{p_0} = \frac{n_X}{n_X + n_P} = \frac{1 - \xi}{1}$  et  $a_P = \frac{\xi}{1}$

donc  $G = \mu_X^0 + \xi(\mu_P^0 - \mu_X^0) + (1 - \xi)RT \ln(1 - \xi) + \xi RT \ln(\xi)$

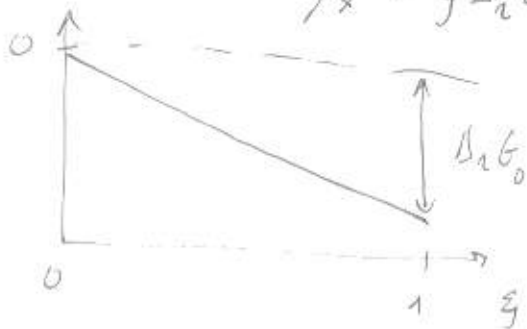


Cas 2: Si X et Y sont des liquides ou solides non miscibles

$$\Rightarrow a_x = a_y = 1$$

$$\text{donc } G = (1-\xi)(\mu_x^0 + RT \ln(1)) + \xi(\mu_y^0 + RT \ln(1))$$

$$\Rightarrow G - \mu_x^0 = \xi \Delta_n G^0$$



Cas général

$$\Delta_n G = \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \ln(\prod a_i^{\nu_i})$$

A l'équilibre  $\Delta_n G = 0$  et Q (quotient réactionnel) =  $K_{eq}$

$$\Delta_n G = 0 = \Delta_n G^0 + RT \ln(K_{eq}) \quad \text{donc} \quad \Delta_n G^0 = -RT \ln(K_{eq})$$

On en déduit la loi de Van't Hoff  $\Delta_n G = RT \ln\left(\frac{Q}{K_{eq}}\right)$

$$\frac{d \ln(K_{eq})}{dT} = + \frac{\Delta_n H^0}{RT^2}$$

$$G = H - TS$$

Démonstration de la loi de Van't Hoff

$$\Delta_n G^0 = -RT \ln(K_{eq})$$

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \quad \text{donc} \quad \frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T} = - \frac{H}{T^2}$$

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta_n G^0}{T}\right)}{\partial T} = \frac{\partial (-R \ln(K_{eq}))}{\partial T} = - \frac{\Delta_n H^0}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial \ln(K_{eq})}{\partial T} = + \frac{\Delta_n H^0}{RT^2}$$

Élément imposé de cette leçon:

Réaliser l'étude de l'enthalpie libre d'une transformation en fonction de son avancement

Après la démonstration du Cas 1 (cf démonstration précédente), on trace avec Python  $G - \mu_x^0$

Dissociation d'un acide faible (A faire sur Python)



EI 0

$n_0$

$\bar{E}_n$

0

0

EI 1/2

$n_0 - \xi$

$\bar{E}_n$

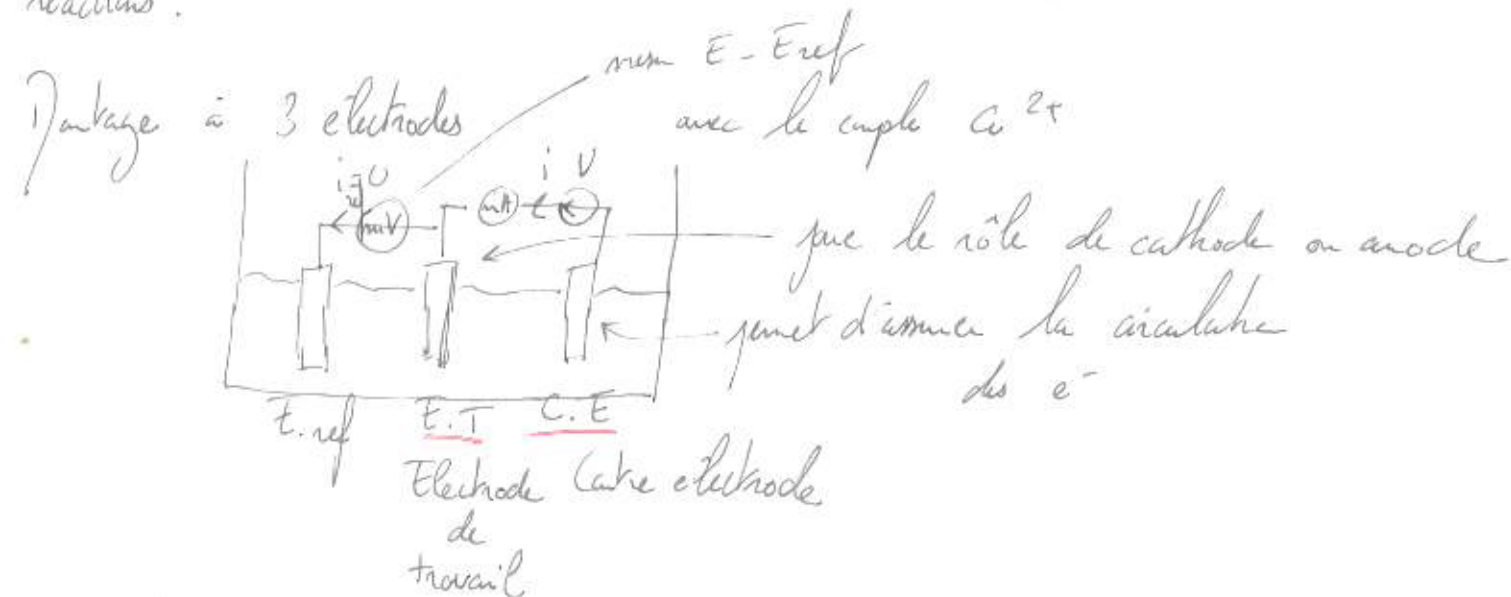
$\xi$

$\xi$

# XXII) Les couples potentiels - courant

↳ Les diagrammes E-pH permettent d'analyser les réactions d'oxydo-réduction d'un pt de vue thermo

↳ " courat-E permettent d'étudier les aspects cinétiques de ces réactions.

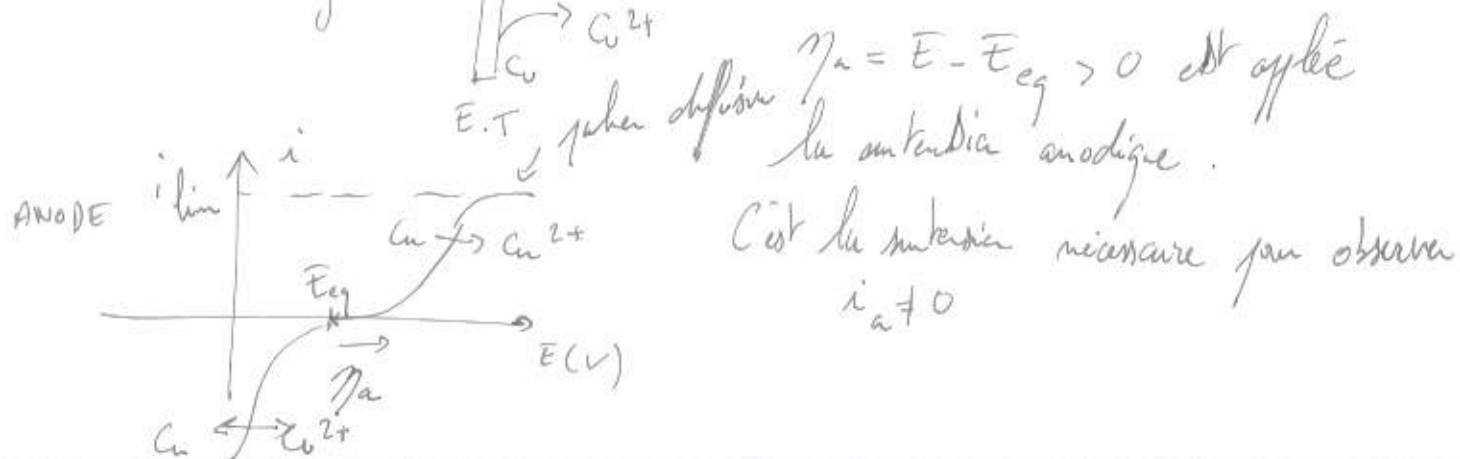


Dans la situation où  $i = 0$  alors

$$E_{eq} = E^0 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

Si  $i \neq 0$ , le potentiel d'électrode n'est plus égal au potentiel d'équilibre donc par la formule de Nernst

Le générateur impose  $E > E_{eq}$   $i_a > 0 \rightarrow$  courant anodique  
Le cuivre est oxydé



A l'inverse l'E.T joue le rôle de cathode si  $E < E_{eq}$   
 Le système est hors équilibre. On observe la réduction des ions  $Cu^{2+}$

$$\eta_c = E - E_{eq} < 0$$

Pour un avancement  $d\xi$ , il y a libération de  $2d\xi$  mols d' $e^-$

$$dq = -N_a e \times 2d\xi = 2F d\xi$$

$$i = 2F \frac{d\xi}{dt}$$

L'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse de réaction

Travailler avec un diagramme  $E-i$  en système rapide/lent.

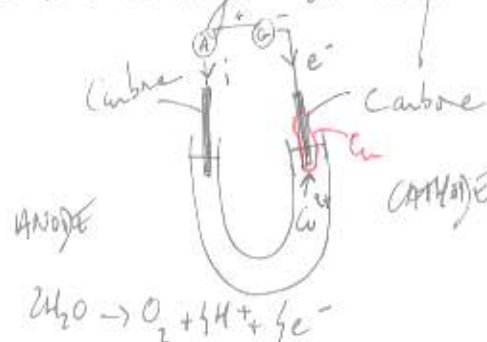
Rapide / lent : lié au type de modification de structure électrochimique  
 - lié aussi au type d'électrode

Les autres intensités potentielles présentent un plateau de diffusion  
 $i_{lim} \propto [Réac] [m^{1/2} v^{1/2}]$

Le cas du solvant

élément imposé : Faire une électrolyse à but préparative

↳ Faire l'électrolyse du sulfate de cuivre



p408 Exp de chimie  
 Durand.

(Réduction de  $Cu^{2+}$ ) p377 a a l'expérience  
 du tracé du diagramme  $i-E$   
 A tester a l'abo

A la place du U, réaliser un pot salin / pot électrolytique



# La corrosion humide

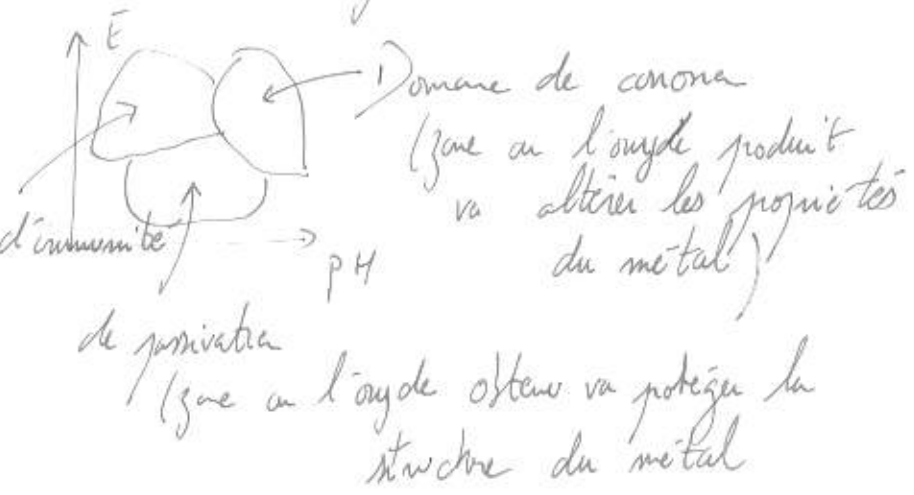
Prérequis : Diagramme potentiel - pH  
Nernst  
Electrochimie

Utiliser le cas d'Etienne Thiebaut.

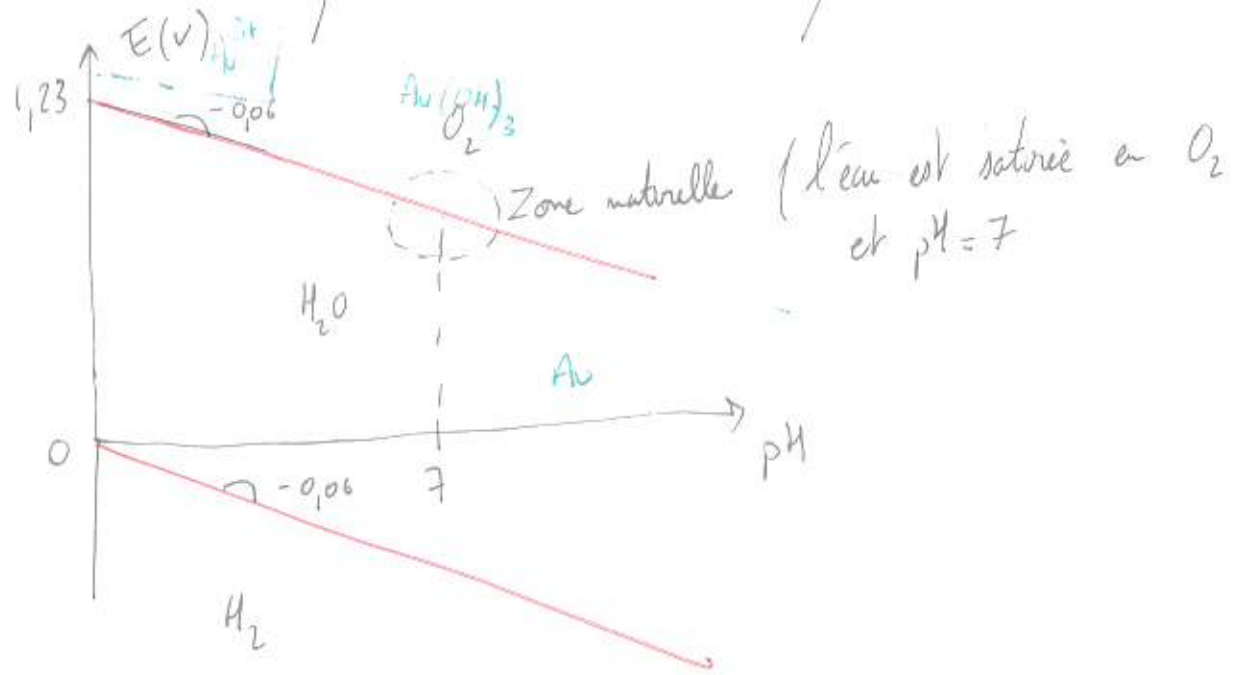
I) Elements introductifs : enjeux, definitions

## II) Le diagramme de corrosion

On utilise le diagramme Potentiel - pH



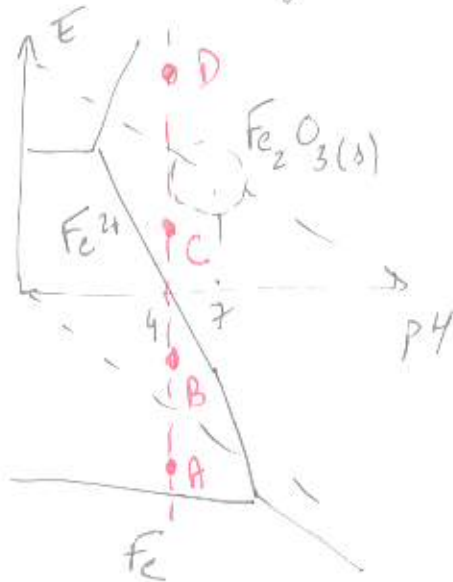
On peut superposer le diagramme du métal avec celui de l'eau pour visualiser si ces deux espèces sont stables ou non



Exemple avec l'or, en milieu naturel l'or est très stable et ne va pas se corroder



Le fer qui s'oxyde va s'oxyder

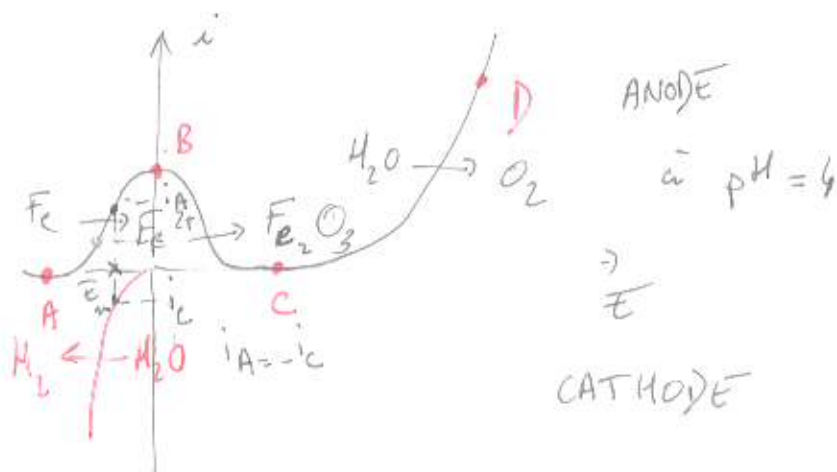
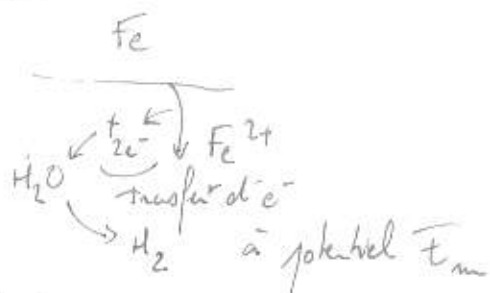


Un métal est dit résistant à la corrosion par passivation si, dans les conditions naturelles ou oxyde métallique est capable de former une couche résistante à la surface du métal

## La cinétique de la corrosion

$i_m$  = potentiel mixte et courant de corrosion

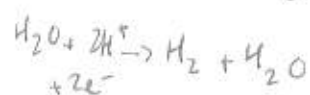
A l'interface



CATHODE

ANODE

à pH = 4



La microscopie par la corrosion différentielle (c'est à dire non uniforme d'un métal)  
 ↳ micro-pile de corrosion

Faire pour identifier les différents types de corrosion (ou risques)  
 ↳ Revêtement (peinture anti-rouille)  
 ↳ Protection cathodique par courant imposé  
 ↳ Anode sacrificielle

Élément imposé : Mettre en évidence le phénomène de corrosion et les paramètres l'influencent.

→ Plonger un barreau de l'AlCl (111)

La place des bords pour accélérer la course  
(Manipuler avec la hotte)

Nettoyer plusieurs fois des des concentriques diverses de HCl

La course est mauvaise si [HCl] faible

## XIV) Les réactions d'oxydoréduction

Cours Vuibert PC. PC\* p 213.

### I) Intro

Les réactions d'oxydoréduction sont au cœur des enjeux actuels.  
Les échanges des électrons. Il est possible de tirer profit de ces échanges dans une pile qui produit de l'électricité.

### II) Rapels

Définition d'un oxydant  
réducteur

Demi équation (Exemple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ )

Définition de l'électrode et du potentiel

le potentiel dépend du potentiel standard

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{R_T}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} - [\text{Cu}^{2+}]$$

$\swarrow$   
1

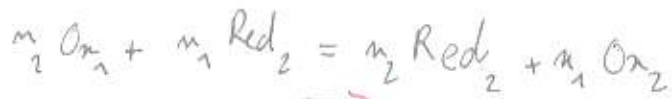
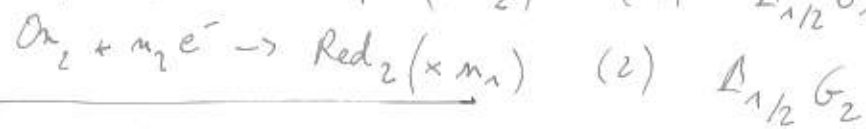
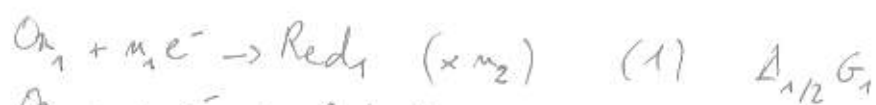
$$\frac{R_T}{nF} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1}$$

III) Enthalpie libre  $\rightarrow$  ne qu'on thermodynamique qui permet de donner des renseignements sur le sens des réactions

$$\Delta G = -nFE_{\text{Ox/Red}}$$

### IV) Réaction d'oxydoréduction avec deux couples

Une réaction d'oxydoréduction est un échange d' $e^-$  entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre.



$$\Delta_r G = n_2 \Delta_{1/2} G_1 - n_1 \Delta_{1/2} G_2$$

$$= -n_1 n_2 F (E_{Ox_1/Red_1} - E_{Ox_2/Red_2})$$

Evolution du système

Si enthalpie de réaction  $< 0$  alors évolution de la réaction dans le sens direct

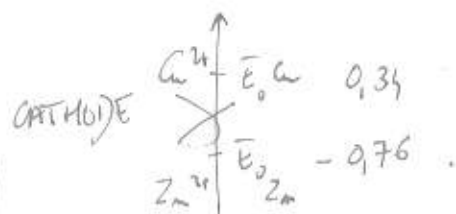
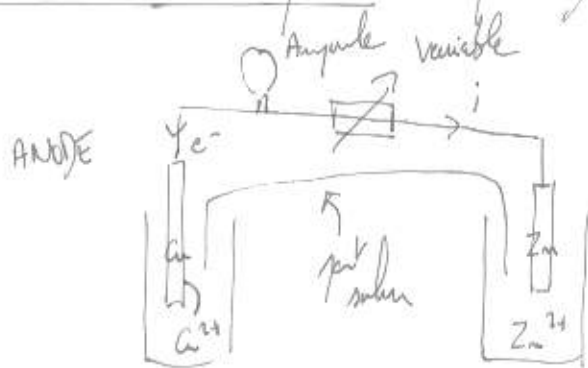
Cela implique  $E_{Ox_1/Red_1} > E_{Ox_2/Red_2}$

Si on évolue dans l'autre sens

A l'équilibre par définition  $\Delta_r G = 0 \Rightarrow E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$

$$\Rightarrow E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,06}{n_1} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,06}{n_2} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

(V) Le cas d'une pile : La pile Daniell



- Terme de la constante caractéristique
- Bien identifier le sens de courant car c'est cohérent avec le sens spontané de la réaction
- Calculer la capacité de la pile  $C = e \times n_e \times N_A$

## XXV Les diagrammes potentiel - pH (TS12)

Durand PCSI p 355

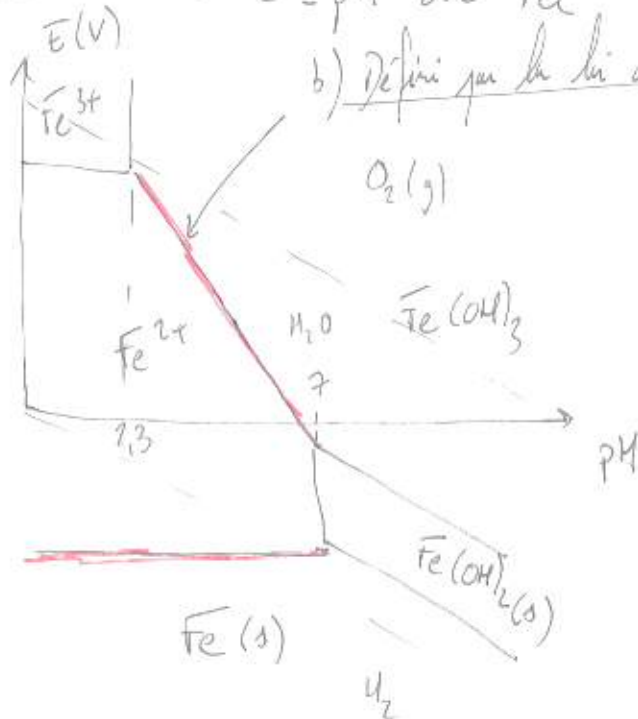
Pré requis: acide - basique  
oxydo-réduction

### I) Intro + Doc donnée

Représentation à deux dimensions

Diagramme précise les domaines de stabilité

### II) Présentation du E - pH du Fe



b) Défini par la loi de Nernst, les deux équations

a) Les frontières verticales: frontières entre espèces ayant le même degré d'oxydation

III) Supplément au diagramme de l'eau pour voir les réactions favorables des autres oxydants  
à  $Fe(s)$  et à  $H_2O$  ont des domaines délimités

L'important sur la nature thermodynamique des prévisions faites par le diagramme pH-E. La vitesse des réactions n'est pas étudiée ici.

Il existe des réactions favorables thermodynamiquement mais qui n'ont pas lieu pour des raisons cinétiques

#### IV) La corrosion: Immunité, corrosion et passivation

↳ le domaine de corrosion est le domaine de stabilité des cathodes stables

↳ " d'immunité est le domaine où le métal solide est thermodynamiquement stable

↳ " passivation est le domaine de stabilité des oxydes et hydroxydes

L'oxyde peut former une couche de passivation sur la surface du métal qui l'isole de son environnement.

Cu va essayer de mettre en évidence ces 3 zones avec différents métaux

x Avec le Fe à pH = 1 (acide)  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

Cu est dans le domaine de corrosion  
Cu fait le test de la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  après avoir baigné de la linceulle dans l'acide

x Avec le Fe avec une solution basique → Cu voit un dépôt sur le cuivre  
Précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (pH = 10)

x Avec du cuivre dans acide → rien ne se passe  
(pH ≈ 3)