

# **SYNTÈSE DE CHIMIE - SEMESTRE 2**

Enzo Pisaneschi - Yoscha Schor | 12e Bruffaerts | 2025

# 1. CINÉTIQUE

---

## 1. INTRO

Étude de la vitesse des réactions chimiques et des mécanismes par lesquels elles se produisent.



Les trois principaux facteurs cinétiques

- Les concentrations initiales des réactifs,
- La température
- La présence d'un catalyseur

### Spontanéité

Une réaction est spontanée si elle évolue naturellement vers un état plus stable. La réaction se fait sans intervention extérieure. Il suffit que les 2 réactifs se touchent pour que la réaction se fasse.

En thermodynamique, on utilise la variation d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) :

- $\Delta G < 0 \rightarrow$  réaction spontanée
- $\Delta G > 0 \rightarrow$  réaction non spontanée
- $\Delta G = 0 \rightarrow$  équilibre

"La spontanéité, c'est la tendance naturelle d'un système à évoluer vers plus de stabilité, sans aide extérieure." ChatGPT

### Système stable

Ne donne pas lieu à des réactions spontanées.

Système stable si, après une perturbation, il retrouve son état d'équilibre initial ou s'en rapproche.

Le système a une tendance naturelle à revenir à son état d'équilibre.

*Exemple :*

*Une balle au fond d'une cuvette est en équilibre stable. Si on la déplace légèrement, elle reviendra à sa position initiale.*

## Système instable

Réaction évolue tellement rapidement ou lentement qu'on dirait qu'il ne se passe rien.

Système instable si, après une perturbation, il s'éloigne de son état d'équilibre initial et tend vers un nouvel état.

Le système ne retrouve pas son équilibre initial et se déplace vers un autre état.

*Exemple :*

*Une balle au sommet d'une colline est en équilibre instable. Si on la déplace légèrement, elle s'éloignera de son point initial et roulera vers le bas.*

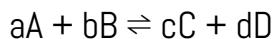
### Remarque

Un système instable, s'il est soumis à une transformation spontanée, évolue naturellement vers un système plus stable.

Exemple concret :

- Une bouteille d'eau gazeuse fermée ⇒ stable.
- Tu l'ouvres → le CO<sub>2</sub> dissous est dans un état instable → il s'échappe spontanément pour atteindre un équilibre avec l'air → nouvel état stable.

## 2. VITESSE DE LA RÉACTION

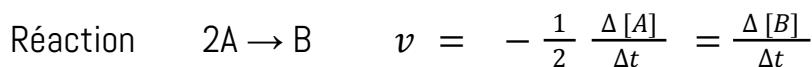


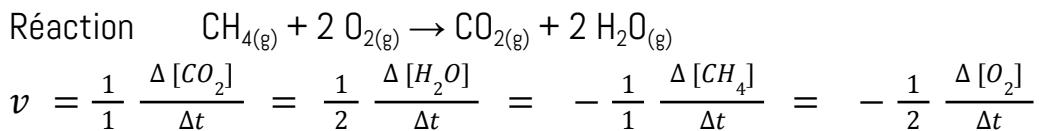
$$\nu = \frac{1}{c} \frac{\Delta [C]}{\Delta t (>0)} = \frac{1}{d} \frac{\Delta [D]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta [B]}{\Delta t (<0)} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

$$\nu_{moyenne} = - \frac{1}{r} \frac{\Delta [R]}{\Delta t} = + \frac{1}{p} \frac{\Delta [P]}{\Delta t}$$

$$\nu_{instantané} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \nu_{moyenne}$$

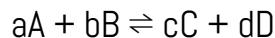
Exemple





Ajouter dissolution scarose

### 3. LOI DES VITESSES



La vitesse de réaction dépend de facteurs cinétiques tels que :

- La température,
- La concentration des réactifs,
- L'utilisation des catalyseurs.
- Surface de contact (temps de contact)

⇒ Relation de définition de la vitesse =  $v = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \Leftrightarrow k = \frac{v}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$

$k \Rightarrow$  constante cinétique (petit k)  
 $\Rightarrow$  Si k est petit  $\Rightarrow$  réaction lente  
 $\Rightarrow$  Si k est grand  $\Rightarrow$  réaction rapide  
 $\Rightarrow$  Unité = dépend de l'ordre global de la réaction.

$\alpha$  et  $\beta \Rightarrow$  ordres de réaction

- $\Rightarrow \alpha + \beta =$  ordre total
- $\Rightarrow$  Ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

Pour déterminer l'ordre de réaction, il y a 2 strat :

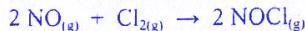
- (i) La méthode des vitesses initiales ou méthode d'isolation
- (ii) La méthode des vitesses intégrées

## Exemple/exercice

### La méthode des vitesses initiales

A.

(...) Ce tableau montre les résultats expérimentaux de mesures de vitesses initiales pour la réaction :



- La méthode des vitesses relatives permet de déterminer l'ordre de réaction par rapport à chacun des réactifs.
- Pour ce faire, on compare les vitesses initiales *pour une même réaction* en faisant varier la concentration initiale d'un seul réactif à la fois. C'est ce que le tableau 2.2 montre.

DANS LE TABLEAU :

Expérience	[NO] initiale (mol/L)	[Cl <sub>2</sub> ] initiale (mol/L)	Vitesse initiale (mol/L·s)
1	0,0125	0,0255	$2,27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4,55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9,08 \times 10^{-5}$

Entre 1 et 2 : [NO] change pas

[Cl<sub>2</sub>] double

vitesse initial double

→ on compare 1 et 2 pour trouver  $\beta$  (car on change la base de  $\beta$ )

$$v_1 = k [NO]^{\alpha} \cdot [Cl_2]^{\beta}$$

$$v_2 = 2 \cdot v_1 = k [NO]^{\alpha} \cdot (2 \cdot [Cl_2])^{\beta}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{2 \cdot v_1}{v_1} = \frac{k [NO]^{\alpha} \cdot (2 \cdot [Cl_2])^{\beta}}{k [NO]^{\alpha} \cdot [Cl_2]^{\beta}} \rightarrow 2 = 2^{\beta} \Rightarrow \beta = 1$$

→ on compare 1 et 3 pour trouver  $\alpha$  (car on change la base de  $\alpha$ )

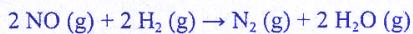
$$v_1 = k [NO]^{\alpha} \cdot [Cl_2]^1$$

$$v_3 = 4 \cdot v_1 = k (2 \cdot [NO])^{\alpha} \cdot (2 \cdot [Cl_2])^1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{4 \cdot v_1}{v_1} = \frac{k (2 \cdot [NO])^{\alpha} \cdot [Cl_2]^1}{k [NO]^{\alpha} \cdot [Cl_2]^1} \rightarrow 4 = 2^{\alpha} \Rightarrow \alpha = 2$$

⚠ Ici les ordre réactionnel sont les même que les coef stoechiométrique mais ce n'est pas toujours le cas.⚠

B.  
Soit la réaction



Trouver la loi de vitesse de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

Essai	Concentration initiale (mol/L)		Vitesse initiale (mol/L·s)
	NO	H <sub>2</sub>	
1	0,050	0,20	1,9
2	0,050	0,40	3,8
3	0,050	0,60	5,7
4	0,10	0,20	7,7
5	0,15	0,20	17,2

De manière générale,  $\alpha, \beta, \dots = 0, 1$  ou  $2$

La courbe observée en traçant la concentration sur le temps est pas toujours la même, elle dépend de  $\alpha, \beta, \dots$



A savoir, (trouver ici page 23 :)

★ Si on double la concentration d'un réactif, la réaction est :

- d'ordre 0 si on n'observe aucun effet sur la vitesse
- d'ordre 1 si la vitesse double
- d'ordre 2 si la vitesse quadruple

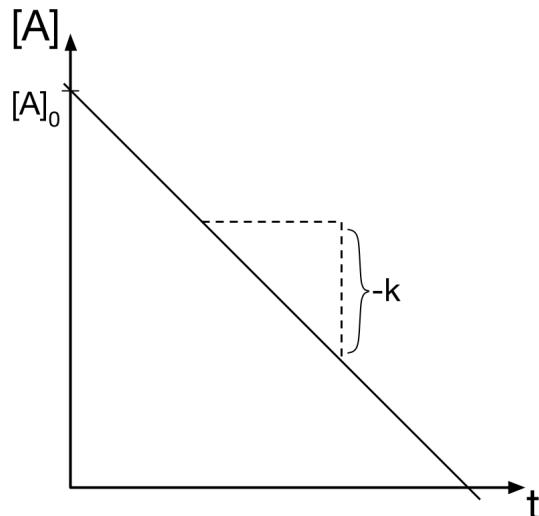
## 4. VARIATION DE LA VITESSE AU COURS DU TEMPS (=f(t))

### ORDRE 0

- ↪ Concentration n'as pas d'impact sur la vitesse
- ↪ Vitesse est indépendante de la concentration des réactifs.

$$\Rightarrow [A] = -kt + [A]_0$$
$$(y = -ax + b)$$

- ↪  $-k$  = pente
- ↪  $[A]_0$  = ordonne à l'origine



$$\Rightarrow T_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

## ORDRE 1

↳ vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

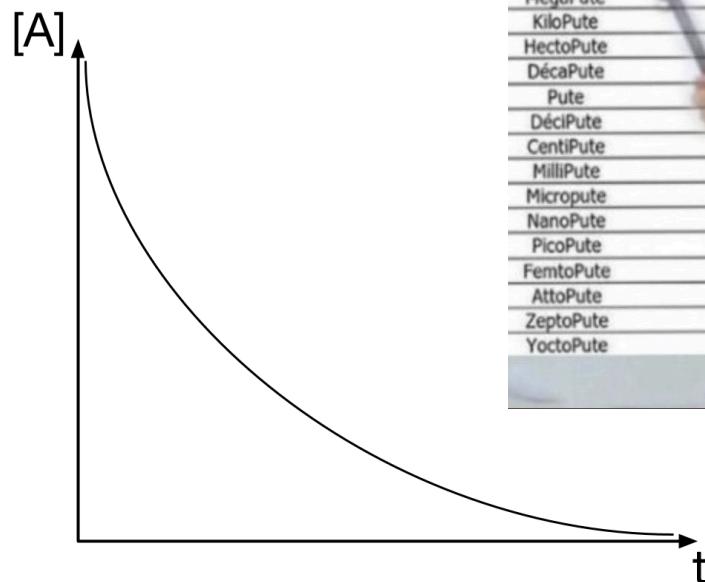
$$\ln [A] = - kt + \ln[A]_0$$

ou

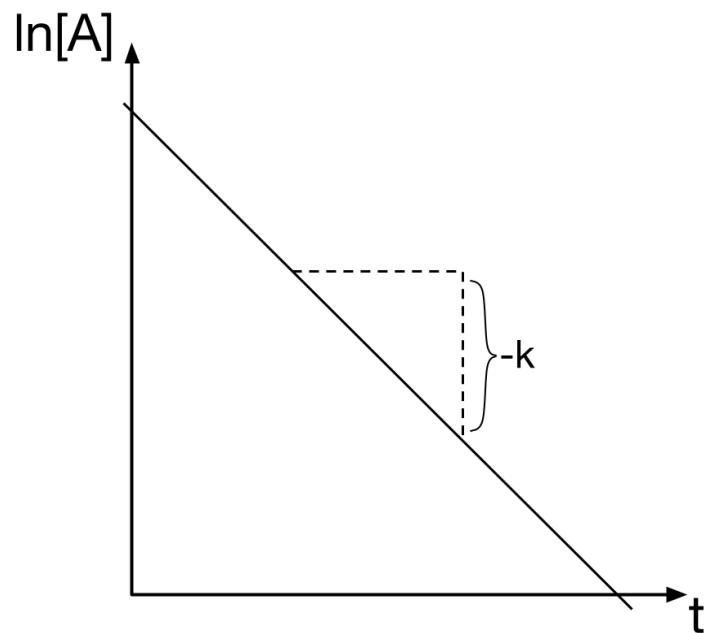
$$\ln [A] - \ln[A]_0 = - kt$$

ou

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = - kt$$



↓ linéariser



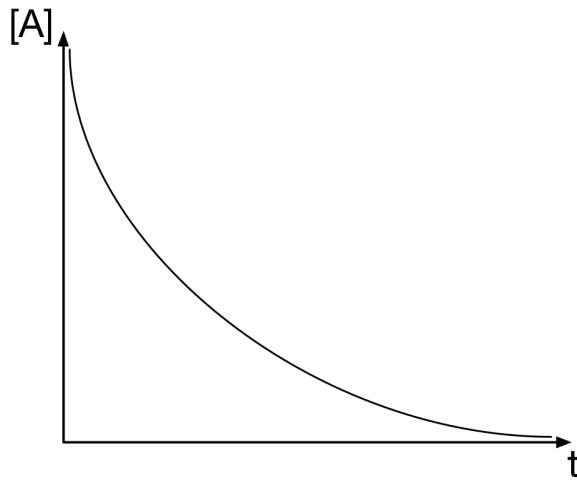
$$\Rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



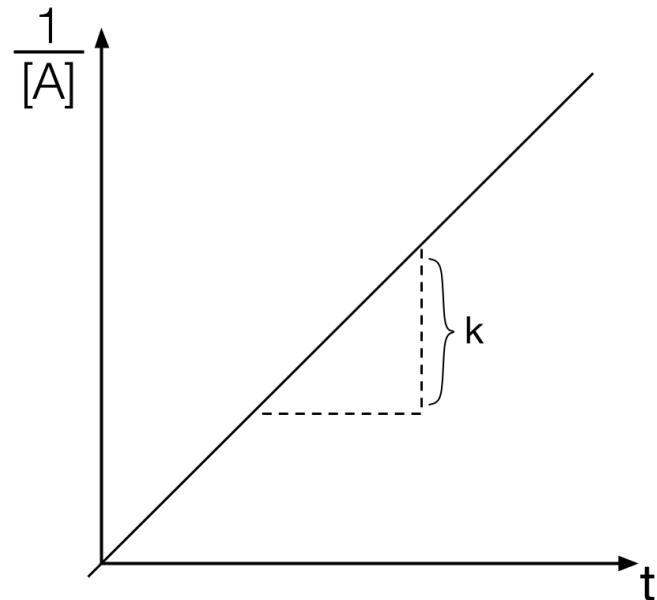
## ORDRE 2

↪ vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de A

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$



↓ linéariser



$$\Rightarrow T_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

On obtient alors une équation qui a la forme d'une droite ( $y = ax + b$ ). Donc, si on trace un graphique de  $1/[A]$  en fonction du temps et qu'on obtient une droite, la réaction est d'ordre 2 par rapport à A. La pente est égale à k, et l'ordonnée à l'origine est  $1/[A]_0$ .

Résumé :

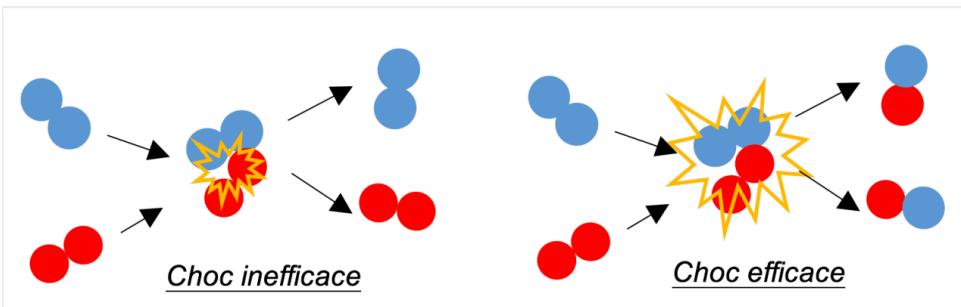
Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$[A] = -kt + [A]_0$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
$T_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$T_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

## 5. FACTEURS QUI INFLUENCE LA CINÉTIQUE

### Température

Agitation moléculaire.

$\nearrow$  température =  $\nearrow$  proba rencontre chocs efficaces



### Surface

Surface de réaction

+ grande surface = + de chocs

(ex : pot catalytique)

ca :



Le pot d'échappement utilise le principe de la catalyse pour favoriser ou accélérer les réactions chimiques de transformations des éléments toxiques en éléments qui le sont moins. La catalyse est permise par la circulation des gaz à hautes températures dans une structure en nid d'abeille (cf. illustration) recouverte de métaux précieux.

### Concentration en réactif

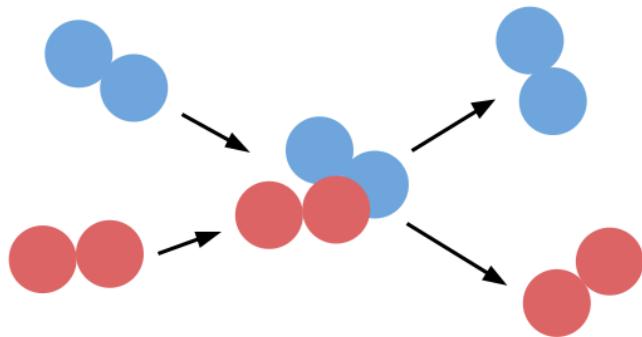
$\nearrow$  proba rencontre chocs efficaces

## Catalyseur

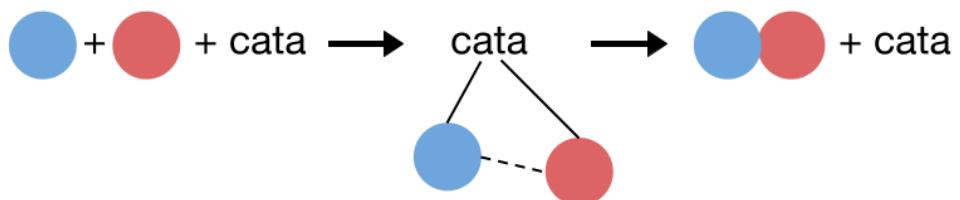
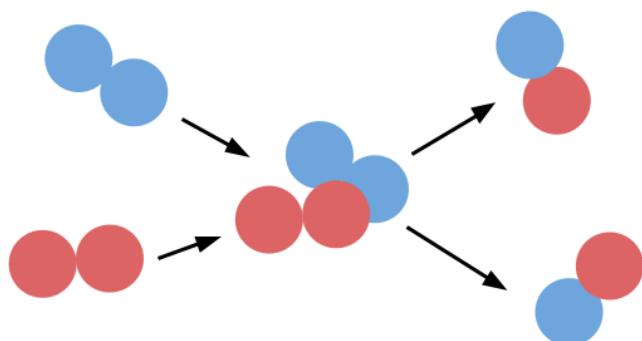
↪ = une substance ou un dispositif qui n'intervient pas dans la réaction globalement mais qui permet d'accélérer la réaction

Le catalyseur va augmenter le nombre de chocs efficace

### Sans catalyseur



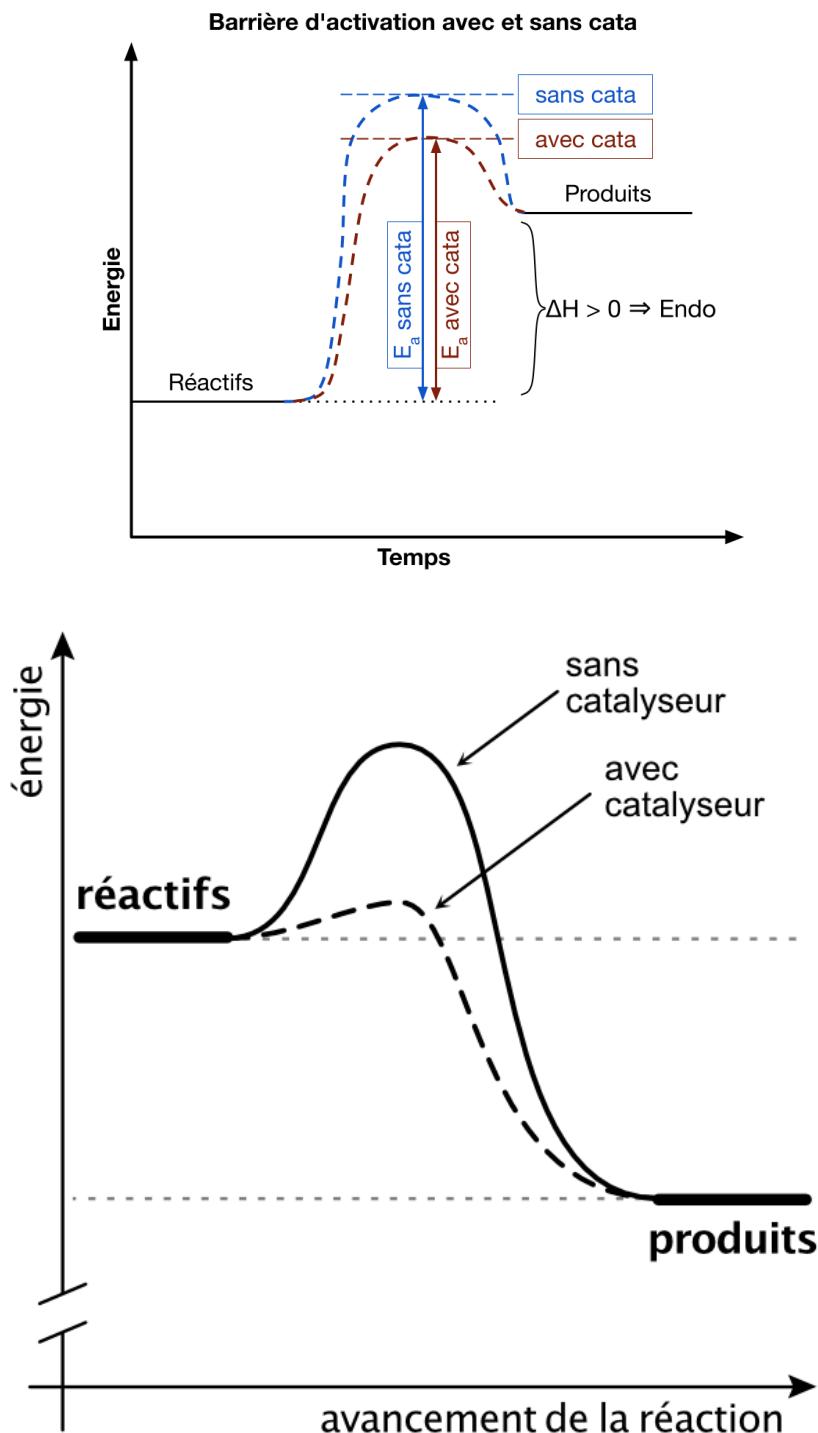
### Avec catalyseur



## 6. MÉCANISME RÉACTIONNEL

Déterminante → Impose son rythme à la réaction.

C'est l'étape la plus lente.



**Équation d'Arrhenius :** Oui fo coco elle a dit

Exprime la constante de vitesse.

Relie la vitesse d'une réaction à la température.

Permet de quantifier comment la vitesse augmente lorsque la température augmente.

Concrètement, la loi d'Arrhenius sert à :

- Calculer la constante de vitesse à différentes températures.
- Déterminer expérimentalement l'énergie d'activation d'une réaction.
- Prévoir l'effet d'un changement de température sur la vitesse de réaction

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

k = constante de vitesse/constante cinétique, positive

T = température en K (kelvin)

E<sub>a</sub> = Energie d'activation

R = 8.3145 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

A = facteur de fréquence (la fréquence des collisions)

↳ La valeur A ne change pas quand la température varie.

$$k = A e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k = \left( \frac{-E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A$$

Un graph de ln k en fonction de 1/T a une pente de -E<sub>a</sub>/R

On peut déterminer la valeur de  $E_a$  (énergie d'activation) à partir de 2 constantes cinétiques,  $k_1$  et  $k_2$ , au température  $T_1$  et  $T_2$ :

$$(i) \quad \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$(ii) \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

↓

$$(ii) - (i) \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Exemple :

La constante de vitesse de la réaction (d'ordre 1) du chlorure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) avec l'eau pour former du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) et de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) est de  $3.32 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Calculez la constante de vitesse à  $40^\circ\text{C}$  si l'énergie d'activation est de  $116 \text{ kJ/mol}$ .

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{-116 \text{ 000 J/mol}}{8.3145 \text{ J/K.mol}} \left( \frac{1}{313,15 \text{ K}} - \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 2,2414 \Leftrightarrow \frac{k_2}{k_1} = e^{2,2414} = 9,4068$$

$$k_2 = k_1 \cdot 9,4068 = (3,32 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1})(9,4068) = 3,12 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$



"C'est en voyant un moustique se poser sur ses testicules qu'on réalise qu'on ne peut pas régler tous les problèmes par la violence..."

Proverbe chinois



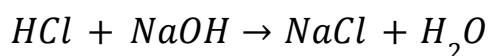
### 3. RÉACTIONS ACIDES BASES

## 1. MANIPULATION D'INTRODUCTION :

→ Titrage de  $HCl$  (acide chlorhydrique) par  $NaOH$  (Hydroxyde de sodium).

**TITRER** = déterminer la concentration d'une solution.

Manipulation faite en classe (par Laurent) :



$\varphi\varphi$  (Phiphi) = phénolphtaléine (indicateur coloré).

→ Par sa couleur mauve, indique une solution basique (elle ne change pas la nature de la solution).

## 2. DÉFINITIONS D'ACIDES BASES :

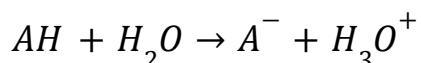
### • Acides

- $HCl$
  - $HF$
  - $CH_3COOH$
  - $H_2SO_4$

**DEF:** Un acide est une espèce qui est capable de céder 1 proton dans l'eau.

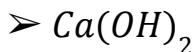
$$H = 1\epsilon + 1p$$

Donc si  $H$  perd son proton alors il ne reste plus qu'1é :

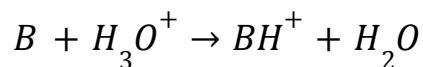


Le premier  $H$  a cédé son proton au second ( $H_2O$ ).

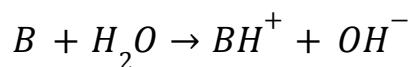
- Bases



**DEF:** Une base est une espèce qui peut accepter 1 proton dans l'eau.



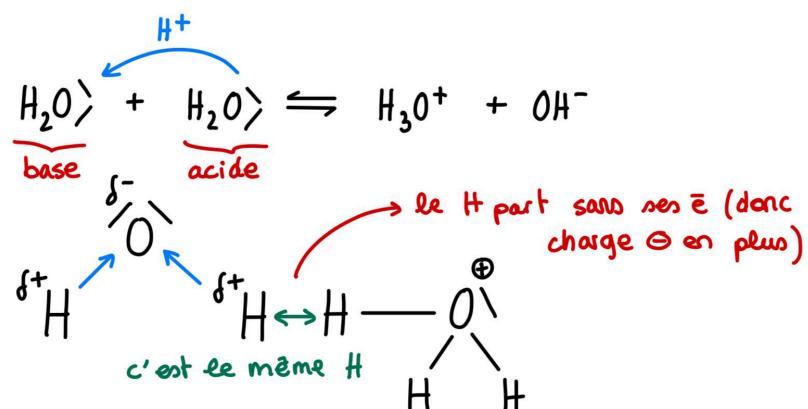
$\text{H}_3\text{O}^+$  cède 1 proton à la base.



$\text{H}_2\text{O}$  cède 1 proton à la base.

→ L'eau est à la fois base et acide.

### 3. AUTOPROTOLYSE DE L'EAU ET ÉCHELLE DES PH :



$\text{H}_2\text{O}$  est appelé amphotère (qui peut être à la fois réagir comme acide et comme base).

C'est sur la base de l'échelle amphotère (solvant le plus utilisé) que l'échelle de pH a été basée.

$$k_{W_{(eau)}} = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ \text{C.}$$

$$(\text{à } 0^\circ \text{C : } k_w = 10^{-15}).$$

$$(\text{à } 60^\circ \text{C : } k_w = 9,6 \cdot 10^{-14}).$$

→ Il s'agit d'une réaction endothermique car évolue dans le sens direct lorsqu'on augmente la température.

$$k_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

→ L'échelle des pH est définie à 25° C dans de l'eau pure :  $[H_3O^+] = [OH^-]$

$$10^{-14} = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$\text{Potentiel Hydrogène (pH)} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7 \text{ pH} = \text{neutre.}$$

$$\rightarrow \text{pOH (dans l'eau pure)} = 7$$

$$\begin{array}{c} \text{Si } [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-14} \text{ alors } -\log[H_3O^+] + (-\log[OH^-]) = 14 \\ \text{pH} \qquad \qquad \qquad \text{pOH} \end{array}$$

Échelle du pH :

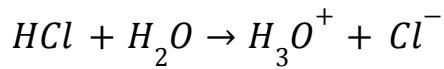
Évolution du pH dans de l'eau pure à 25° C

---

0	acide	7	basique	14
$[H_3O^+] > [OH^-]$		$[H_3O^+] = [OH^-]$		$[H_3O^+] < [OH^-]$

#### 4. SOLUTION D'ACIDE FORT ET DE BASE FORTE :

Réaction complète :



$HCl$  = acide fort

$HCl \rightarrow$  se dissocie complètement dans l'eau.

$$n_{H_3O^+} = n_{HCl}$$

$$C_{H_3O^+} = C_{HCl}$$

Par définition :  $pH = -\log[H_3O^+] = -\log C_{AF}$  (Acide Fort)

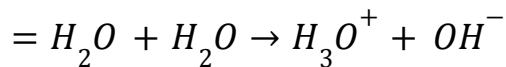
$$\rightarrow pH_{AF} = -\log C_A$$

$Cl^-$  est une base nulle, car il n'a pas d'effet sur le pH étant donné que la réaction est complète (uniquement sens direct).



$$[OH^-] = C_{Base}$$

$k_{W_{(eau)}} = 10^{-14}$  = la constante d'autoprotolyse de l'eau.



$$k_W = [H_3O^+]. [OH^-] \text{ (unité} = (mol/L)^2)$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{C_B}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{10^{-14}}{C_B}$$

$$\rightarrow pH_{BF} = 14 + \log C_B$$

**DEF :**

➤ Base forte = se dissocie complètement, la réaction à lieu que dans un

sens.

➤ Acide fort = se dissocie complètement, réagit complètement dans l'eau.

➔ Réaction entre un acide fort et une base forte = complète.

## 5. TITRAGE ACIDE FORT PAR UNE BASE FORTE :

➔ Voir devoir.

A retenir (zones du graphique) :

- Initial :  $V_B = 0$
- Avant équivalence :  $n_A > n_B$
- Equivalence :  $n_A = n_B$
- Après équivalence :  $n_A < n_B$

## 6. ACIDE FAIBLE ET BASE FAIBLE :

➔ Espèces dont la réaction de dissociation est incomplète.

### • Acide faible



$a$  = acide faible.

$$k_a = \frac{[a^-] \cdot [H_3O^-]}{[aH]}$$

\	$aH$	$H_2O$	$a^-$	$H_3O^-$
i	$C_a = 0, 1$			
f(équi.)	$0, 1 - x$		$x$	$x$

$$k_a = \frac{x^2}{0,1-x}$$

$0,1 - x \approx 0,1$  donc  $x$  est négligeable.

$$k_a = \frac{[H_3O^-]^2}{C_a}$$

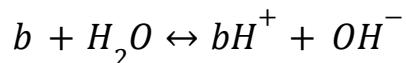
$$\begin{aligned} \sqrt{k_a \cdot C_a} &= [H_3O^-] \rightarrow \text{pH} = -\log \sqrt{k_a \cdot C_a} \\ &= \frac{1}{2} \cdot (-\log k_a - \log C_a) \end{aligned}$$

$$\rightarrow \text{pH}_{af} = \frac{1}{2} \log k_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

$$\log k_a = pk_a$$

Si  $pk_a$  est négatif alors  $k_a = 10^{-(pk_a)}$  devient positif.

- **Base faible**



b = base faible.

$$k_b = \frac{[bH^+][OH^-]}{[b]}$$

\	$b$	$H_2O$	$bH^+$	$OH^-$
i	$C_b$			
f(équi.)	$C_b - x$		$x$	$x$

$$k_b = \frac{x^2}{C_b - x}$$

$x \ll C_b$  donc  $x$  est négligeable.

$$\begin{aligned}
k_b &= \frac{[OH^-]^2}{C_b} \\
\sqrt{k_b \cdot C_b} &= [OH^-] \\
10^{-14} &= [H_3O^+] \cdot [OH^-] \\
\frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} &= \sqrt{k_b \cdot C_b} \\
[H_3O^+] &= \frac{10^{-14}}{\sqrt{k_b \cdot C_b}} \\
\text{pH} &= -\log[H_3O^+] = 14 + \log\sqrt{k_b \cdot C_b} \\
&= 14 + \frac{1}{2}\log k_b + \frac{1}{2}\log C_b
\end{aligned}$$

$$\rightarrow \text{pH}_{bf} = 14 - \frac{1}{2}\log k_a + \frac{1}{2}\log C_b$$

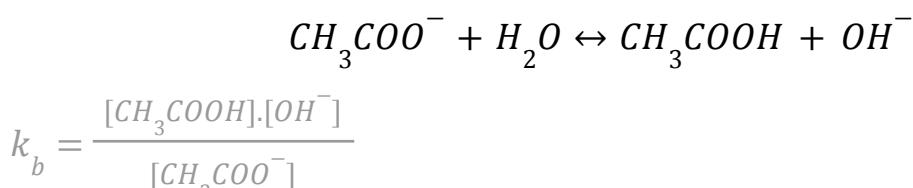
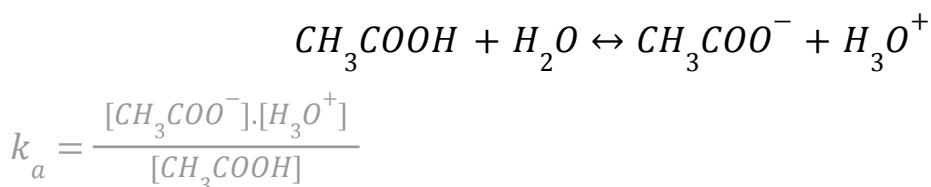
$$pk_b = \log k_b$$

Si  $pk_b$  est négatif alors  $k_b = 10^{-(pk_b)}$  → devient positif.

## 7. ACIDE/BASE CONJUGUÉS :

**DEF :** 2 espèces sont conjuguées si elles sont le résultat l'un de l'autre d'une dissociation dans l'eau.

Ex : Acétate (base faible)



$$k_a \cdot k_b = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = k_w$$

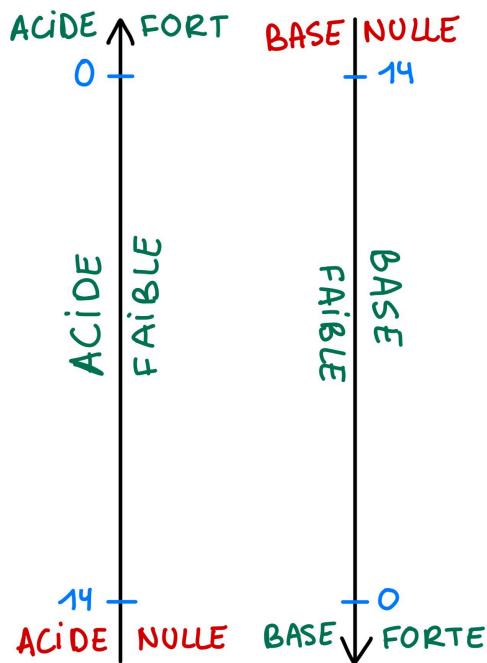
$$-\log(k_a \cdot k_b) = pk_a + pk_b = 14$$

$$pk_a = 14 - pk_b$$

$$pk_b = 14 - pk_a$$

$$\begin{aligned} pH_{Acétate} &= 14 - \frac{1}{2} pk_b + \frac{1}{2} \log C_b \text{ (formule base faible).} \\ &= 8,875 \end{aligned}$$

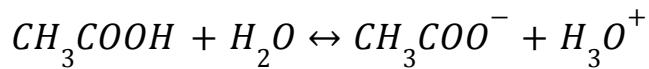
Schéma évolution  $pk_a/pk_b$  :



Acide et base nulles = négligeables car très faibles

## 8. MÉLANGE TAMPON :

**DEF :** Solution dans laquelle il y a de l'acide faible en même temps que sa base conjuguée.



$CH_3COO^-$  se met sous la forme  $CH_3COONa$ , l'équilibre varie entre le sens direct et indirect.

Mélange tampon :  $CH_3COOH + CH_3COONa$

↪ Ensemble, chacunes des 2 espèces empêche l'autre de se dissocier autant que si elle était toute seule dans la solution.

Donc :

$$[CH_3COOH] = C_a \quad (\text{très faible } \simeq \text{ initiale}).$$

$$[CH_3COO^-] = C_b \quad (\text{très faible } \simeq \text{ initiale}).$$

$$k_a = \frac{[CH_3COO^-].[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C_b[H_3O^+]}{C_a}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{C_a k_a}{C_b} \quad (\text{on isole } H_3O^+).$$

$$= pk_a - \log \frac{C_a}{C_b}$$

$$\rightarrow \text{pH}_{\text{tampon}} = pk_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

ATTENTION, seulement si :

$$0,1 < \frac{C_b}{C_a} < 10 \quad \text{et} \quad k_a, k_b < 10^{-3}$$

### • Effet d'amortissement

**DEF** : Si on ajoute une petite quantité de base ou acide fort (ex :  $NaOH$ ) à un mélange tampon, le pH va très légèrement varier.

Mélange tampon → amorti les variations de pH.

Tous les milieux biologiques sont des mélanges tampons (lac, mer, sang, etc.). Mais si ils ne l'étaient pas, ils y auraient des grosses variations de pH pouvant impactées toutes les espèces vivantes.

- **Effet de dilution**

**DEF:** Le pH ne varie pas (de manière négligeable) en fonction de l'ajout de solvant.

Le volume n'impact pas le pH et heureusement pour les milieux biologiques.

La fonction  $\log$  écrase la variation, elle même déjà faible.

Explication :

$$\text{pH}_{\text{tampon}} = \text{pk}_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$C_b = \frac{n_b}{V_t} \quad C_a = \frac{n_a}{V_t}$$

$$\text{pH} = \text{pk}_a + \log \frac{\frac{n_b}{V_t}}{\frac{n_a}{V_t}}$$

→ Les  $V_t$  s'annulent en se simplifiant.

## 9. TITRAGE D'UNE ESPÈCE FAIBLE PAR UNE BASE FORTE :

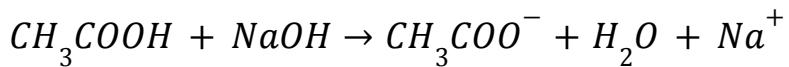
→ Voir rapport de labo.

Tant que l'équivalence n'est pas atteinte, on se trouve dans une solution tampon.

A l'équivalence, le pH ne vaut 7 que si on titre une espèce forte par une autre.

A retenir :

- Initiale :  $V_B = 0 \rightarrow$  uniquement de l'acide faible en solution.
- Avant équivalence :  $V_B < V_{Equi.}$  (mélange tampon).
- Equivalence :  $n_B = n_a$  (équivalence d'une base faible : entre 7 et 14).
- Après équivalence :  $V_B > V_{Equi.}$  (base forte).



\	$CH_3COOH$	$NaOH$	$CH_3COO^-$	$H_2O$	$Na^+$
i	$n_a$	$n_b = \frac{n_a}{2}$			
f	$n_a - \frac{n_a}{2}$	0	$\frac{n_a}{2} = n_b$		

$$\text{donc } \frac{C_b}{C_a} = \frac{\frac{n_b/2}{V_t}}{\frac{n_a/2}{V_t}}$$

$$\text{pH} = pk_a + \log \frac{\frac{n_b/2}{V_t}}{\frac{n_a/2}{V_t}}$$

$$\frac{V_{Equi.}}{2} \rightarrow \text{pH}_{1/2 \text{ Equi.}} = pk_a + 0$$

$$\text{Donc } k_a = 10^{pk_a}$$

En fonction de la valeur de  $pk_a$ , on peut déterminer la nature de l'acide titrée.

Calcul du degré de dissociation :

$$\frac{[OH^-]}{C_b} = x \% \cdot C_b$$

## **4. LES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION**

---

### **1. OXYDANT/RÉDUCTEUR - OXYDATION/RÉDUCTION**

Dans les réactions d'oxydoréduction, il y a 2 demi-réactions :

- Oxydation
- Réduction

Oxydation
Réaction dans laquelle une espèce perd des $e^-$ .
Réduction
Réaction dans laquelle une espèce gagne des $e^-$ .
Réducteur
Espèce capable de céder un ou plusieurs électrons. → le réducteur subit une oxydation.
Se réduire = gagner des $e^-$
Oxydant
Espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons. → En captant des électrons, l'oxydant subit une réduction. S'oxyder = (se) Libérer d' $e^-$
Exemple :
$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$
Oxydation : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
Réduction : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
$Cu^{2+}$ est l'oxydant : il capte 2 électrons et devient Cu (réduction). $Zn$ est le réducteur : il donne 2 électrons et devient $Zn^{2+}$ (oxydation). $Zn$ s'est oxydé. $Cu^{2+}$ s'est réduit.

## 2. ETAT/NOMBRE D'OXYDATION (NO)

Les éléments changent, ils ont  $\pm e^-$ .

Le nombre d'oxydation = le nombre de charge + ou - acquis par cette élément ou qu'il peut acquérir.

A savoir :	$\sum NO_{\text{Molecule}}$	= NO de molécules	= 0
	$\sum NO_{\text{Ions}}$	= NO des ions	= Charge
	$NO_H$	= NO de l'hydrogène	= +
	$NO_O$	= NO de l'oxygène	= -
	$NO_{\text{Corp pur simple}}$	= NO des corps purs simple	= 0

Exception :  $NO_H = +|$  Sauf quand l'autre élément est moins électronégatif

$$\hookrightarrow \mathcal{X}_{\text{Element}} < \mathcal{X}_H$$

$$\Rightarrow NO_H = -|$$

↪ Exemple : Les hydrures

NaH		
$\mathcal{X}_{\text{Na}}$	= 0,93	$\Rightarrow NO_{\text{Na}} = + $
$\mathcal{X}_H$	= 2,20	$\Rightarrow NO_H = - $

LiH		
$\mathcal{X}_{\text{Li}}$	= 0,98	$\Rightarrow NO_{\text{Li}} = + $
$\mathcal{X}_H$	= 2,20	$\Rightarrow NO_H = - $

$NO_O = -||$  Sauf dans les peroxyde, les molécules ou 2 O son liée O-O.

$$\Rightarrow NO_O = -|$$

↪ Exemple

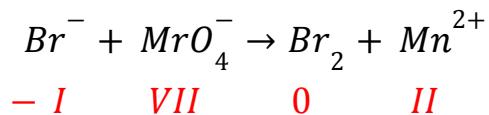
$H_2O_2$		
$NO_H$	= +	$\Rightarrow NO_O = - $

$\text{Na}_2\text{O}_2$
$\text{NO}_{\text{Na}} = +1$ $\Rightarrow$ $\text{NO}_0 = -1$

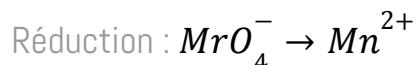
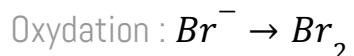
### 3. PONDÉRATION DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

(1) Déterminer les NO de chaque éléments de la réaction

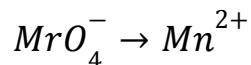
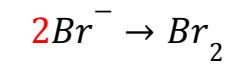
réducteur      oxydant



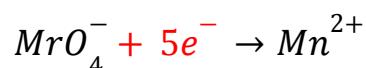
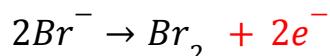
(2) On sépare en 2 demies-réactions



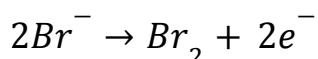
(3) Pondération des éléments qui changent de NO

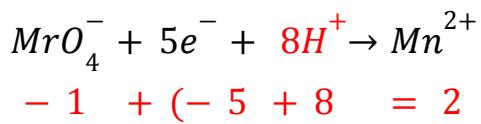


(4) Ajouter les électrons libérés et captés

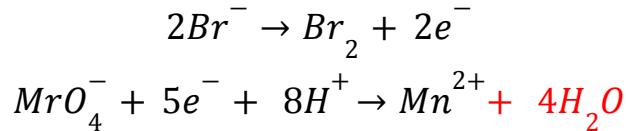


(5) Equilibrer les charges de chaque demie-réaction en ajoutant  $H^+$  (milieu acide) et  $\text{OH}^-$  (milieu basique)

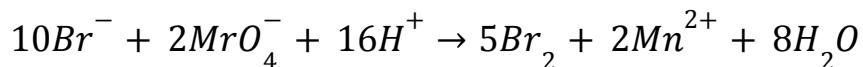
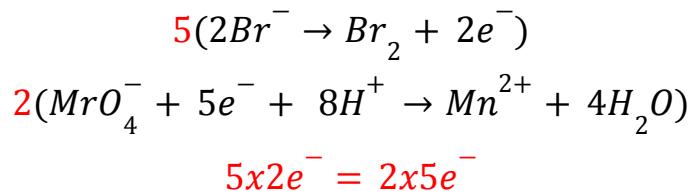




(6) Équilibrer  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  en ajoutant  $\text{H}_2\text{O}$



(7) Assembler les deux demi-réactions en une seule réaction de manière à ce que le nombre d' $e^-$  donnés par l'une soit capté par l'autre



Toujours vérifier qu'on a bien le même nombre d'espèces et de charges.

#### 4. POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION

Une réaction redox fait intervenir 2 couples oxydants-réducteurs différents.

Les couple redox s'écrivent Oxydant/Réducteur.

Chaque couple redox a un potentiel d'électrode standard (PES) en volts.

- ↪ PES = Mesure de la tendance d'une espèce chimique à acquérir des électrons.
- ↪ PES  $\Rightarrow \mathcal{E}^\circ$
- ↪ Le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ( $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ ) est le "neutre"  $\rightarrow \mathcal{E}^\circ = 0 \text{ V}$ 
  - ↪ Si  $\mathcal{E}^\circ > 0 \text{ V} \Rightarrow$  Couple redox + oxydant que  $\text{H}^+/\text{H}_2$ .
  - ↪ Si  $\mathcal{E}^\circ < 0 \text{ V} \Rightarrow$  Couple redox - oxydant que  $\text{H}^+/\text{H}_2$ .

Exemple :

Quelle est la réaction redox d'est couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ?

Méthode 1 (compliquer) :

1. Trouver les PES

→ Voir dos TPE

Couple	PES	Equation (optionnel)
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\mathcal{E}^\circ = +0,15V$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$
$\text{H}^+/\text{H}_2$	$\mathcal{E}^\circ = 0,00V$	$2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2$

2. Comparer pour trouver celui qui s'oxyde et se réduit

Le couple avec le + grand  $\mathcal{E}^\circ$  va se réduire et l'autre va s'oxyder.

Ici  $\mathcal{E}^\circ$  de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  est + grand que  $\mathcal{E}^\circ$  de  $\text{H}^+/\text{H}_2$

⇒  $\text{Cu}^+$  va se réduire

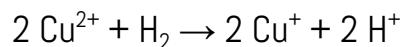
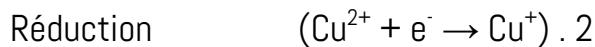
⇒  $\text{H}_2$  va s'oxyder

=

3. Ecrire les 2 demi-réaction



4. Mise au même nombre d' $\text{e}^-$



Méthode 2 (simple) :

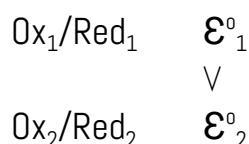
1. Trouver les PES

→ Voir dos TPE

Couple	PES	Equation (optionnel)
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\mathcal{E}^\circ = +0,15V$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$
$\text{H}^+/\text{H}_2$	$\mathcal{E}^\circ = 0,00V$	$2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2$

2. Jsp comment nommer cette étape

Ecrire les couple redox l'un au dessus de l'autre avec au dessus celui avec le  $\mathcal{E}^\circ$  le + grand.



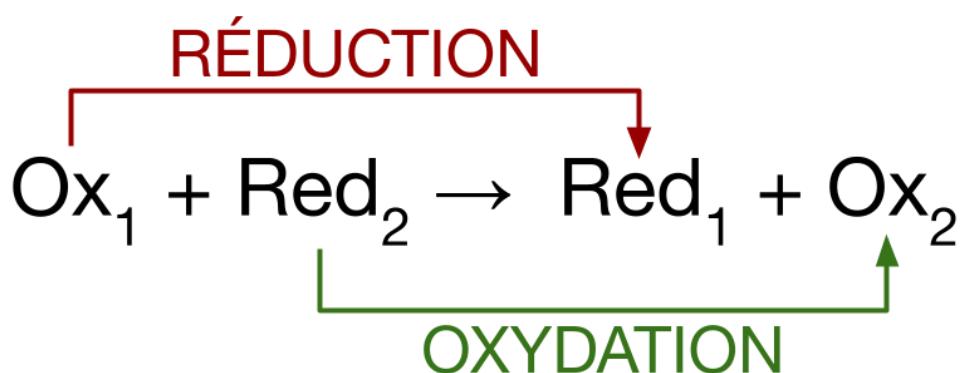
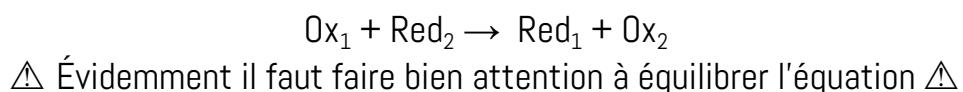
$\text{Ox}_1$  va se réduire et  $\text{Red}_2$  s'oxyder.

→  $\text{Ox}_1$  va capter les  $\text{e}^-$  (se réduire) libérer par  $\text{Red}_2$  (lors de l'oxydation).

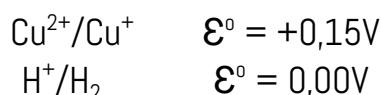
$\text{Ox}_1$  va devenir  $\text{Red}_1$ .

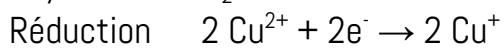
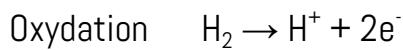
$\text{Red}_2$  va devenir  $\text{Ox}_2$ .

Ensuite pour écrire l'équation final on écrit :



Dans notre cas :



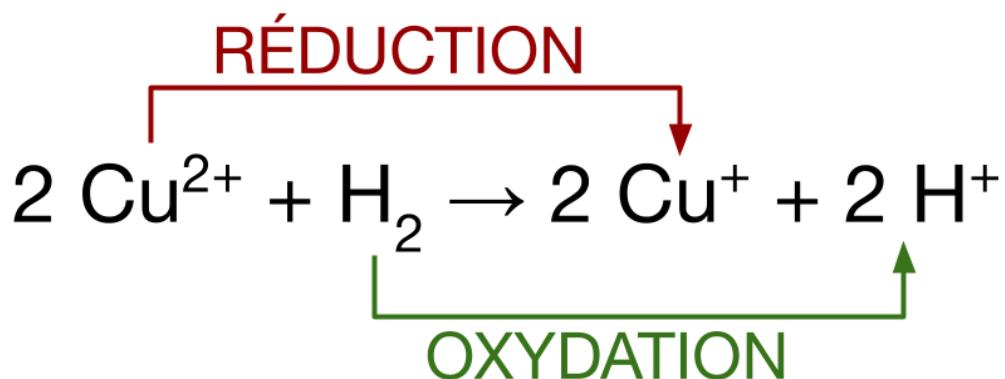
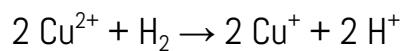


$\text{Cu}^{2+}$  va capter les  $\text{e}^-$  (se réduire) libérée par l'oxydation du  $\text{H}_2$ .

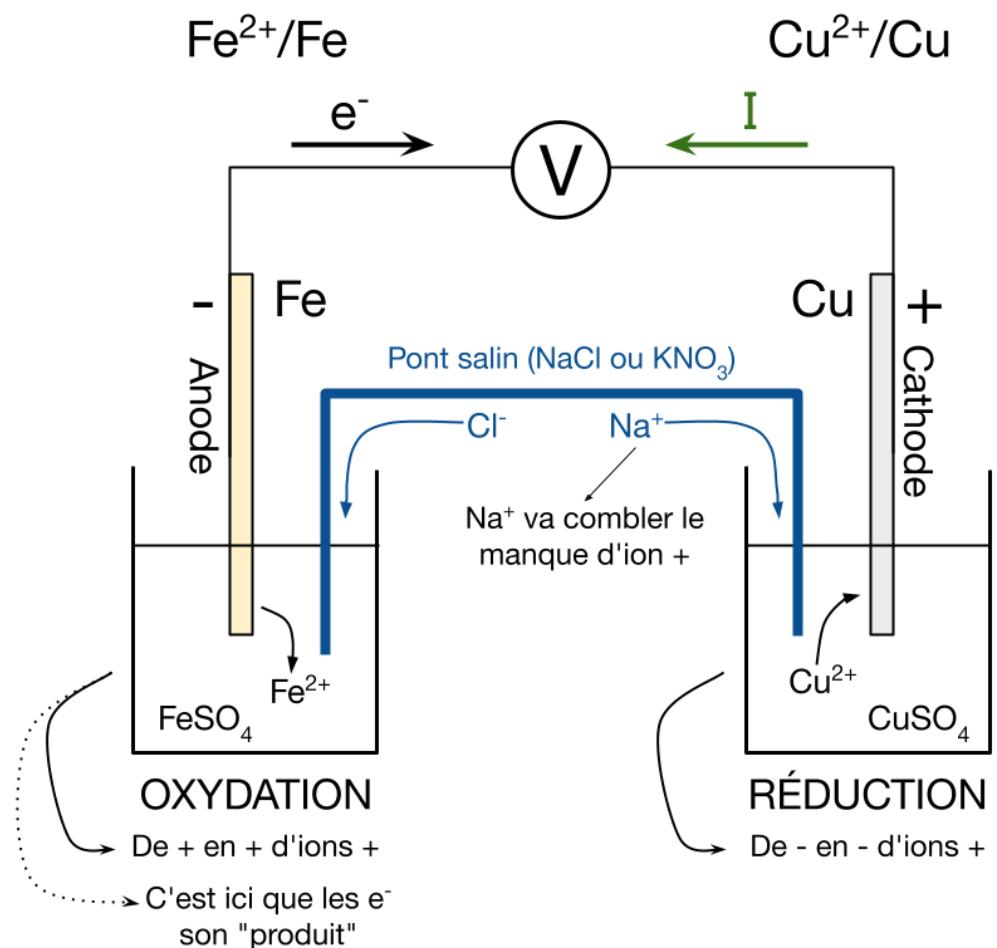
En captant les  $\text{e}^-$  libérés par  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  va se réduire en  $\text{Cu}^+$ .

En libérant des  $\text{e}^-$ ,  $\text{H}_2$  va s'oxyder et devenir  $\text{H}^+$ .

Equation équilibré :

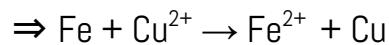


## 5. LES PILES



$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \quad \mathcal{E}^\circ = +0,34V$$

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} \quad \mathcal{E}^\circ = -0,47V$$



$\text{Cu}^{2+}$  capte les électrons (se réduit) libérés par l'oxydation de Fe.

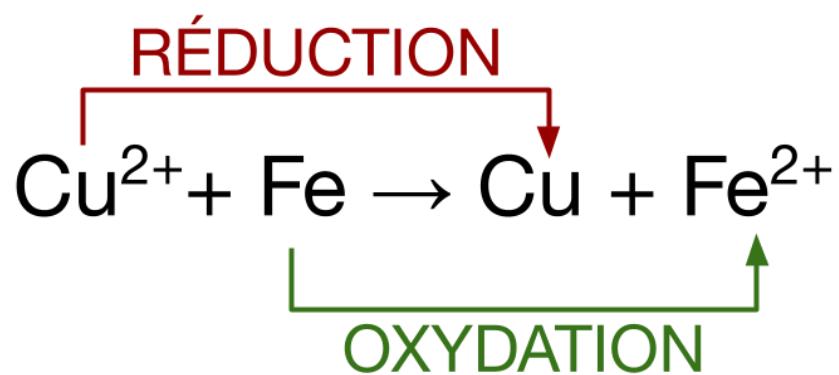
En captant les  $e^-$  libérés par Fe,  $\text{Cu}^{2+}$  va se réduire en Cu.

En libérant des  $e^-$ , Fe va s'oxyder et devenir  $\text{Fe}^{2+}$ .

Autrement dit :

Fe s'oxyde en  $\text{Fe}^{2+}$  en libérant des  $e^-$ .

$\text{Cu}^{2+}$  capte ce  $e^-$  et se réduit en Cu.



$\text{Cu}^{2+}$  = Oxydant

Fe = Réducteur