Chimie générale

APPROCHE **7**
1. La chimie et les sciences naturelles (La méthode scientifique) **7**
Le mot "chimie" (Wikipédia): 8
La démarche scientifique 8
Histoire de la chimie 8
Commercial MRI Contrast Agents 9
Principales divisions de la chimie 10
2. Matière et chimie **10**
2.1 Etats de la matière 10
2.2 Eléments 11
ConcepTest 1 12
ConcepTest 2 13
2.3 Atomes, molécules et ions 13
2.4 Moles et concentrations 14
Définitions : 14
La concentration 15
ConcepTest 3 15
ATOMES ET MOLÉCULES **17**
3. Structure électronique de l'atome : **17**
Modèle de Bohr 17
Principes de la mécanique quantique 17
Principe d'exclusion de Pauli 18
Couches et sous-couches électroniques 18
Notation et forme des orbitales 18
ConcepTest 1 19
ConcepTest 2 19
ConcepTest 3 19
Energie des sous-couches électroniques 19
Ordre de remplissage des sous-couches électroniques 20
Simplification de notion 21
Structure électronique des cations 21
ConcepTest 4 21
Orbitales classées selon l'énergie: 21
Classification périodique des éléments 22
4. La liaison chimique **23**
4.1 Formation des liaisons 23
4.2 La liaison ionique 24
Principe 24
A- Structure électronique 24
Classification périodique des éléments 24
B. Aspect énergétique 25
Energie d'ionisation 25
Affinié électronique 25
ConcepTest 1 26
Calculs pour NaCl 26
Solides ioniques 26
ConcepTest 2 27
Liaison métallique et métaux 27
4.3 La liaison covalente 27
Modèle de G. N. Lewis (USA, 1916) 27
Règle de l'octet 27
Liaison covalente non polaire 27
Liaison covalente polarisée 28
Application de la théorie de Lewis 28
Application de la théorie de Lewis – forme des molécules 29

Acide – base de Lewis 29
Géometrie 29
Acide – base de Lewis 30
Aspects énergétiques 30
ConcepTest 3 30
Insuffisances du modèle 31
Le cas de l'oxygène O2 31
4.4 L'électronégativité 32
Mesure de la polarité d'une molécule (et d'une liaison) 32
Le cas de HCl – une liaison covalente polarisée 32
Variation de l'électronégativité dans le système périodique 33
ConcepTest 4 34
Molécules 34
b) Composés macromoléculaires et polymères 34
c) Solides covalents cristallins 34
d) Solides covalents amorphes 35
4.5 Les liaisons faibles ou non-covalentes 35
4.5.1 Liaisons de coordination 35
4.5.2 Liaisons hydrogène (liaison dipôle-dipôle) 36
4.5. 3 Interaction d'empilement π 36
4.5.4 Interaction de van der Waals 37
Interactions dipôle-dipôle induit 37
4.5.4 Forces de London 37
Conséquences des forces de van der Waals: 37
Conséquences des forces de van der Waals 37
4.5.6 Résumé 38

LES ASPECTS QUANTITATIFS DE LA RÉACTION CHIMIQUE 39
5. La réaction chimique : 39
5.1 Stoechiométrie 39
5.1.1 l'équation chimique 39
5.1.2 classification des réactions 39
Réactions complètes et équilibres 40
Equilibre 40
Equilibrer une équation chimique 40
5.1.2 Classification des réactions chimiques 40
Par catégorie chimique 41
5.1.3 bilan massique 41
Calcul des MM 42
En grammes: 42
Le réactif limitant 42
5.1.4 équilibre chimique 42
5.1.5 principe de Le Chatelier 47
5.1.6 Le quotient réactionnel 48
5.2 Thermodynamique 49
5.2.1 L'énergie 50
5.2.2 Système thermodynamique 50
5.2.3 L'enthalpie H 51
Sommaire-4 2021 51
La constante d'équilibre K(T) en chimie générale 51
Principe de Le Chatelier 52
5.2.2 Le système thermodynamique 53
5.2.4 Changements d'état 54
5.2.5 Enthalpie standard de formation 55
5.2.6 Enthalpie de réaction 55
5.2.7 Entropie 56
5.2.8 Energie libre de Gibbs 58
5.2.8.a.Relation avec l'avancement de la réaction 58
5.2.8.b.Relation avec la constante d'équilibre 58
5.2.8.c. Influence de la température 60

Influence de la température sur la constante d'équilibre K 61

Aspects quantitatifs 62
6. Réactions de fixation de ligands : 62
6.1 Définitions 62
6.1.a. Les règles de Werner: 63
6.1.b. Interactions ion métallique – ligand: acide de Lewis – base de Lewis 64
6.1.c. La fixation d'un ligand sur un cation modifie ses propriétés 64
6.1.d. Types de ligands 64
6.1.e. Géométrie des complexes 64
6.2 Formations des complexes 65
6.3 Aspects thermodynamiques 66
ConceptTest 1 68

7. Réactions de transfert de protons : 68
7.1 Définition d'acide et de base selon Brønsted et Lowry 68
7.1.a. Dissociation d'un acide HA en solution aqueuse 69
7.1.b. Réaction d'une base B en solution aqueuse: 69
7.1.c. Acides et bases forment des «paires conjuguées» 69
7.1.d. Autoprotolyse de l'eau 69
7.1.d.1. Eau pure 69
7.2 Calculs de pH et pOH 71
7.2.a. pH d'une solution d'un acide fort 71
7.2.b. Acides faibles: $K_a << 1$; partiellement dissociés 72
7.2.c. Calcule du pH d'une solution d'un acide faible 72
7.2.d. Calcul du pH d'un acide faible 73
7.2.e. Degré de dissociation d'une acide faible 73
7.2.f. Acides carboxyliques 73
Problème: 74
7.2.g. Note sur le degré de dissociation d'un acide faible 75
7.2.h. Polyacides 75
7.2.h.1. Calcul du pH de l'acide oxalique 0,5 M 75
7.2.I. L'acide sulfurique 76
7.2.J. Bases fortes 77
7.2.K. Bases faibles 78
7.2.L. Taux de protonation des bases faibles 78
7.2.L.1. Degré de protonation d'une base faible 78
7.2.L.2. Par analogie avec la formule dérivée pour les acides faibles 79
7.2.M Les ions en tant qu'acides et bases 79
7.2.M.1. Réactions d'hydrolyse des ions basiques 79
7.2.M.2. Hydrolyse des ions acides 80
7.3 Solutions tampons 81
7.3.a.Propriétés d'un mélange tampon 82
7.3.b.Solutions tampons 82
Tampon acide carbonique/bicarbonate qui stabilise le pH sanguin: 83
7.4 Titrages acide - base 83
7.4.a. Titrage d'un acide fort par une base forte 83
7.4.b. Titrage d'un acide faible par une base forte 83
7.4.c. Titrage d'une base faible par un acide fort 84
7.4.d. Titrage de polyacides 84
7.4.d.1. Titrage de polyacides: acide diprotique 85
7.5. Sommaire : Acides – bases 85
8.1. Nombre d'oxydation 88
8.1.a. Composés des éléments des groupes principaux 89
8.2. Couples redox 89
8.2. a. Oxydoréduction en chimie organique 90
8.3 Cellule électrochimique 91
8.3.a. Le pont salin 92
8.3.b. Notation pour une cellule galvanique 92
8.3.c. Force électromotrice d'une pile 92

8.3.d. Force électromotrice et enthalpie libre ... 92
8.3.e. Potentiel standard d'électrode ... 93
8.3.f. Mesure du potentiel standard d'électrode ... 93
8.3.g. Voltage d'une cellule galvanique ... 93
8.3.g. Potentiel standard et constante d'équilibre ... 94
8.4 Loi de Nernst ... 95
8.4.a. Variation de l'f.é.m. avec les concentrations ... 95
8.4.b. pH mètre ... 97
8.4.c. Applications d'électrochimie: électrolyse ... 97
8.4.d. Electrolyse - Loi de Faraday ... 97
8.4.e. Electrolyse: production d'aluminium ... 98
8.5 Applications d'électrochimie ... 98
8.5.a. Applications d'électrochimie: galvanoplastie ... 98
8.5.b. Corrosion du Fer ... 99
8.5.b.1. Corrosion – protection ... 99
8.5.c. Pile à combustible H_2-O_2 ... 100
8.5.d. Bilan énergétique ... 100
8.5.e. Pile Leclanché (1866) (pile sèche) ... 100
8.5.f. Piles secondaires: accumulateurs ... 100
8.5.g. Accumulateurs - performance ... 101
Résumé - électrochimie ... 101

9. Propriétés des solutions aqueuses : ... 101
9.1 Propriétés de l'eau: rappels ... 102
9.1.a. Structure cristalline de la glace ... 103
9.1.b. Propriétés uniques de l'eau ... 103
9.1.b.1. Diagramme de phase de l'eau: ... 103
9.1.b.2. Propriétés uniques de l'eau - regélation ... 103
9.1.c. Dissolution d'un solide ... 104
9.1.d. Enthalpie de dissolution ... 104
9.1.e. Solubilité ... 104
9.1.e.1. Solubilité - règle de similitude ... 105
9.1.f. Molécules amphiphiles ... 105
9.1.g. Solution saturée ... 106
9.1.h. Produit de solubilité Ks ... 106
9.1.I. Solubilité molaire s ... 106
9.1.J. produit de solubilité Ks: ... 107
9.3 Solubilisation ... 107
9.1.j.1. Solubilité des gaz - loi de Henry ... 109
9.1.j.1. a. Application de la loi de Henry - plongée sous-marine ... 109
9.4. Propriétés colligatives des solutions ... 109
9.4.a. Molalité et molarité colligatives ... 109
9.4.b. Pression de vapeur d'une solution : Loi de Raoult ... 110
9.4.c. Élévation du point d'ébullition ... 110
9.4.d. Abaissement du point de congélation ... 111
9.4.d.1. Applications: fabrication de la crème glacée ... 111
9.4.e. Pression osmotique ... 111
9.4.e.1. l'eau de mer à 25 C° ... 111
9.4.e.2. Désalinisation de l'eau de mer par osmose inverse ... 112
9.4.g. Solutions isotoniques ... 112

10. Cinétique chimique : ... 113
Cinétique chimique ... 113
10.1 Définition de la vitesse de réaction ... 113
10.1.a Vitesse de réaction (exemple): ... 114
10.1.b. Vitesse de réaction (cas général): ... 114
10.1.c. Influence des conditions expérimentales sur la vitesse d'une réaction ... 114
10.1.d. Dispersion des réactifs ... 114
10.2 Loi de vitesse ... 114
10.3 Réaction de premier ordre ... 115

10.3a. Autres réactions de premier ordre: 116
10.3.b. Réactions conduisant à un équilibre 116
10.4 Énergie d'activation 117
10.4.a. Énergie d'activation Ea 117
10.4.b. Interprétation de l'énergie d'activation Ea 118
10.4.c. Relation entre énergie d'activation E_a et enthalpie de réaction ΔH_r^0 118
10.5 Mécanisme réactionnel 118
10.5.a. Mécanismes de réaction chimique 118
10.5.b. Vitesse de réaction et équilibre chimique 119
10.6 Catalyse 119
10.6.a. Pot catalytique 120
10.6.a. Catalyse enzymatique 120
11.1 Définitions 121
11.2 Déroulement d'une analyse 121
11.3 Choix d'une méthode analytique 122
11.3.a. Analyse élémentaire 122
11.3.b. Analyse moléculaires et structurales 122
11.4 Spectrophotométrie UV-visible 122
11.4.a. Absorption de rayonnement électromagnétique par des molécules 122
11.4.b. Validité de la loi de Lambert-Beer: 124
11.4.c. Tansmittance et absorbance: 124
11.4.c.1. L'absorbance est une fonction additive, pas la transmittance! 124
11.4.b. Analyses par absorption UV-Visible 125
11.4.b.1. Couleur et absorption 125

Objectifs d'apprentissage

Chimie générale

La chimie générale est à la chimie ce que la grammaire est à une langue.

- Le cours présentera donc les principaux concepts et lois sous-tendant les phénomènes chimiques. En particulier, il se concentre sur les trois aspects fondamentaux d'une transformation chimique : le bilan massique (équation chimique, stoechiométrie, équilibre chimique), le bilan énergétique (thermodynamique, relation avec les phénomènes spontanés, effets sur l'équilibre), le déroulement temporel (cinétique, énergie d'activation).
- Il décrit en détail les trois grands types de réactions chimiques : les transferts de protons (acides et bases, le pH, solutions tampons), les transferts d'électrons (oxydation et réduction, cellule électrochimique, électrolyse), la fixation de ligands (complexes métalliques, stabilité, effets chélate et macrocyclique).
- La compréhension de cette matière nécessite quelques notions théoriques sur la structure électronique de l'atome et la nature de la liaison chimique pour laquelle des modèles simples sont présentés (liaisons ioniques, covalentes, covalentes polarisées, électronégativité). Les liaisons faibles, non-covalentes, essentielles en biologie sont aussi abordées.
- En application, le cours décrit quelques méthodes analytiques importantes pour la biologie.

Objectifs généraux

Chimie générale

– Connaître les définitions et concepts de base (atomes, molécules, liaison chimique, réaction chimique, équilibres, acides et bases, oxydants et réducteurs, complexes, grandeurs thermodynamiques, vitesse de réaction, cinétique, absorption et émission de rayonnement électromagnétique).
– Être capable de calculer les concentrations des réactifs et produits à l'équilibre, de prédire le déplacement d'un équilibre chimique à la suite du changement des conditions de réaction.
– Être capable de calculer le pH d'une solution d'acide fort ou faible, ou d'une solution de base forte ou faible.
– Comprendre le fonctionnement d'une solution tampon et évaluer la variation du pH à la suite de l'ajout d'acide ou de base.
– Connaître la technique de titration acide/base et calculer le pH aux différentes étapes d'une titration.
– Calculer la force électromotrice d'une pile, la stabilité relative d'espèces en solution ainsi que la variation de concentration de réactifs et de produits, en fonction du temps pour une réaction chimique de premier ordre.
– Etre capable d'identifier la nature d'une liaison chimique, determiner le percentage de charactère ionique de la liaison et savoir le correler à la différence d'electronegativité des éléments.
– Prédire la force des liaisons en relation avec leur polarité et déterminer le sens du déroulement d'une réaction chimique en relation avec les grandeurs thermodynamiques.
– Savoir calculer l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre de réaction.

– Comprendre l'interaction métal-ligand et ses effets, prédire la structure et stabilité des complexes métalliques.
– Comprendre et expliquer l'effet d'un catalyseur sur la cinétique d'une réaction chimique.

Chimie générale

- Introduction à la chimie générale
- Structure de l'atome et liaison chimique
- Stoéchiométrie de la réaction chimique
- Thermodynamique de la réaction chimique
- Réaction de fixation de ligands
- Réaction transfert de protons
- Réaction transfert d'électrons
- Solutions aqueuses
- Cinétique chimique
- Chimie analytique
- Exercices

1. Introduction, Qu'est ce que la chimie ?
2. Matière et chimie
3. Structure électronique de l'atome
4. Formation de liaisons. Liaison ionique
5. Liaison covalente

Référence : **Chimie générale**
Livre
- C*himie générale* , Donald A. McQuarrie, Ethan B. Gallogly, Peter A. Rock, De Boeck Université, 3me édition, 2012, ISBN-10 2804171272 , 1118 pages, env. Fr. 94.50.
http://superieur.deboeck.com/titres/127070_1/chimie-generale.html

- *Principes de Chimie* , P.W. Atkins, L. Jones, 4e edition, De Boeck 2017
ISBN-9782807306387, 1056 pages, env. Fr. 95 €.
https://www.deboecksuperieur.com/ouvrage/9782807306387-principes-de-chimie

APPROCHE

Objectifs:
- Familiariser les étudiant-e-s avec les concepts de chimie utiles à la compréhension des phénomènes du vivant et à l'utilisation des technologies qui régissent l'activité humaine moderne.

1. La chimie et les sciences naturelles (La méthode scientifique)

Chapitre 1. Qu'est-ce que la chimie

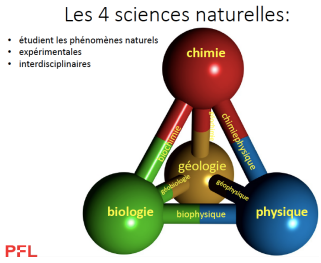
Définition (Linus Pauling, prix Nobel 1954, 1962):

La chimie est une science expérimentale qui étudie les substances, leur structure et les réactions qui les transforment.

La chimie est l'une des quatre sciences naturelles

Les 4 sciences naturelles:

- étudient les phénomènes naturels
- expérimentales
- interdisciplinaires



Le mot "chimie" (Wikipédia):

Trois étymologies sont fréquemment citées, mais ces hypothèses peuvent être reliées :
• l'égyptienne, kemi viendrait de l'ancien égyptien Khemet, la terre;
• la racine grecque se lie à χυμεία, khumeia, "mélange de liquides";
• enfin, certains étymologistes assurent que "chimie" proviendrait de l'arabe al kemi, venant du grec χεμεία, khemeia, qui signifie "magie noire", mot lui-même venant de l'égyptien ancien kem qui désigne la couleur noire.

La démarche scientifique

Histoire de la chimie

Antique : Démocrite (450 ac): la théorie atomique
Aristote: les 4 éléments la terre, le feu, l'air, l'eau
Moyen Age: L'alchimie; à cette époque, 7 métaux étaient connus : Au, Ag, Cu, Fe, Sn, Pb, Hg

Chimie moderne : fondée par Antoine Lavoisier (XVIIIe siècle); mesures quantitatives
loi de la conservation des masses
1789: Traité élémentaire de chimie

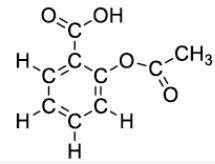
1803: John Dalton: théorie atomique
1830: acide tartrique C4H6O6 (Scheele)
1841: l'aniline (Fritzsche)
1859: analyse spectrale (Bunsen)
1869: tableau périodique (Mendeleïev)
1884: Le principe de Le Chatelier (Le Chatelier)
1893: structure octaédrique des complexes de Co(III) (Werner)

1897: découverte de l'électron (Thomson)
1898 découverte radioactivité Bequerel et Curie
isolation radium, polonium par Mme et M Curie
1909: structure de l'atome (Rutherford)
1909: synthèse de l'ammoniac (Haber)(fertilisants)
1913: modèle atomique de Bohr
1926: théorie quantique (Schrödinger, Heisenberg,…)
1939: »La nature de la liaison chimique" (Linus Pauling)
1953: structure de l'ADN (Watson, Crick)
1985: une nouvelle forme du carbone (fullerene)

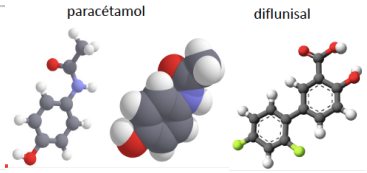
Le Nobel de chimie
- 2012 attribué à Robert Lefkowitz et Brian Kobilka:
Ils sont récompensés pour leurs travaux portant sur des récepteurs permettant aux cellules de s'adapter à leur environnement
- 2018 : production dirigée d'enzymes
- 2020 à Emmanuelle Charpentier et Jennifer A. Doudna
Pour édition du génome à visée thérapeutique

Pourquoi étudier la chimie : L'exemple de l'aspirine

- Antiquité l'écorce de saule (Hippocrate, -2500)
- 1763 première étude scientifique par le pasteur Edward Stone
- 1829 isolation du principe actif par Pierre-Joseph Leroux (salicyline)
- 1860 synthèse du salicylate de sodium
- 1898 Felix Hofmann (Bayer) modifie la molécule : acide acétylsalicylique ou Aspirine ("Spirsäure")

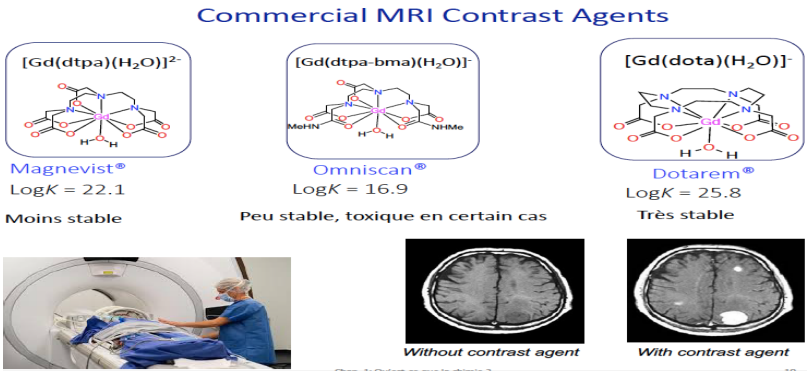


acide acétylsalicylique ou
Aspirine ("Spirsäure")



- 1960 Recherche de substituts pour éviter les effets secondaires paracétamol

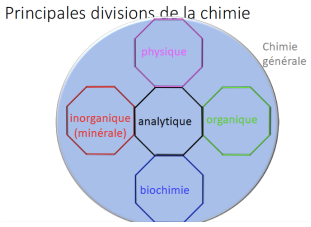
Commercial MRI Contrast Agents



La vie humaine:
- >2000 réactions chimiques dans la cellule Il faut les comprendre!
- La thermodynamique et la cinétique sont strictement contrôlées:
37,0° ± 0,2 °C
+ 1 – 2 °C: malade!
- 3 °C / 3-4 h: mort (hypothermie)

Ressources naturelles:
-nourriture (agriculture)
- matériaux (habitat, loisirs)
- textiles (habillement)
- médicaments (santé)
- énergie (e.g. conversion d'énergie solaire, stockage d'énergie)

Principales divisions de la chimie



2. Matière et chimie

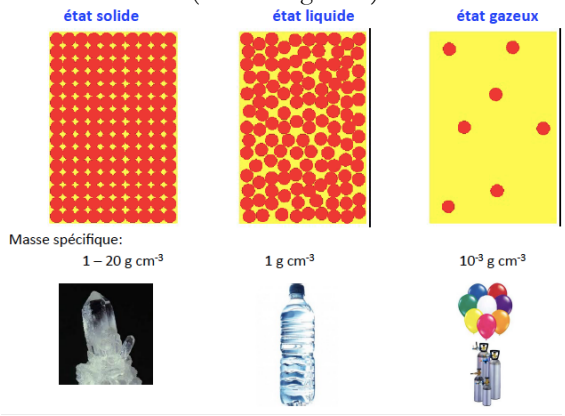
- Etats de la matière,
- atomes et molécules,
- moles et concentrations,
- liaisons chimiques,
- nature des composés chimiques.

Chapitre 2. Matière et chimie

2.1 Etats de la matière
2.2 Eléments
2.3 Atomes, molécules et ions
2.4 Moles et concentrations

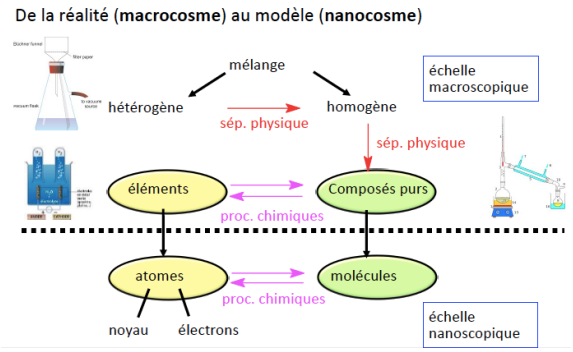
2.1 Etats de la matière

- Gaz particules libres en mouvement faible masse spécifique (env. 10-3 g cm-3)
- Liquide particules mobiles subissant des forces intermoléculaires masse spécifique (env. 1 g cm-3
- Solide particules pratiquement immobiles masse spécifique (env. 1-20 g cm-3)



Autres états de la matière:

- cristal liquide état intermédiaire présentant "un certain ordre"
- fluide supercritique état intermédiaire: particules sont mobiles comme dans un gaz, densité comme un liquide
- plasma fluide ionisé: les atomes ont perdu un ou plusieurs électrons
  exemples: étoiles (soleil), ionosphère, fusion nucléaire

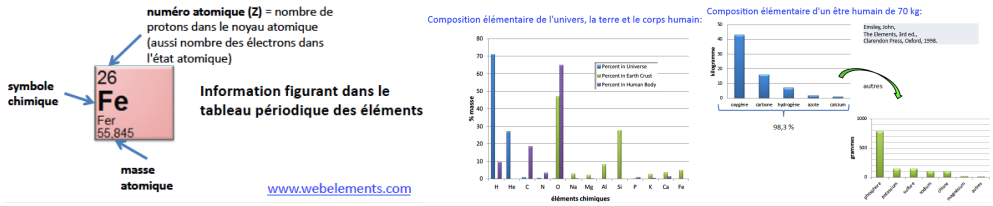


2.2 Eléments

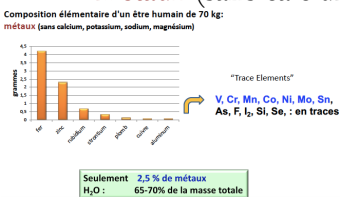
118 éléments sont officiellement reconnus actuellement (2016)
– dont 81 stables
et ~25 essentiels;
92 éléments sont "naturels"

Chaque élément est caractérisé par
- un nom
- un symbole chimique (1 – 2 lettres)

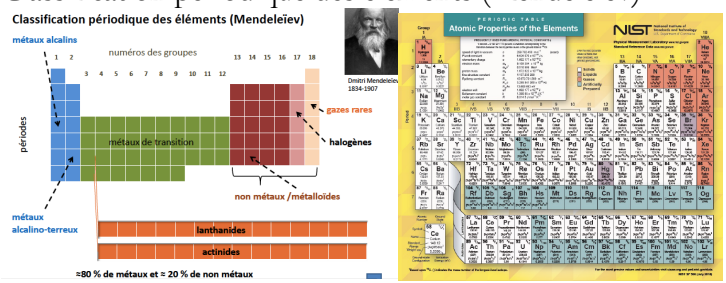
Information figurant dans le tableau périodique des éléments
numéro atomique (Z) = nombre de protons dans le noyau atomique (aussi nombre des électrons dans l'état atomique)



Composition élémentaire d'un être humain de 70 kg:
métaux (sans calcium, potassium, sodium, magnésium)



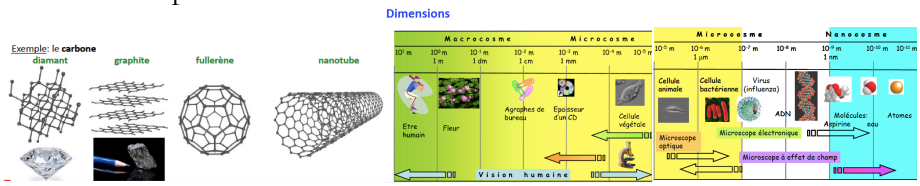
Classification périodique des éléments (Mendeleïev)



La plupart des éléments sont solides (à température ambiante) exceptions:
gaz: hydrogène, azote, oxygène, fluor, chlore, gaz rares
liquides: brome, mercure, francium, (césium), (gallium)
Certains éléments sont diatomiques : H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2

Allotropes :
Un élément peut adopter plusieurs formes différentes, appelées formes allotropiques.
Elles différent essentiellement par leurs propriétés physiques.

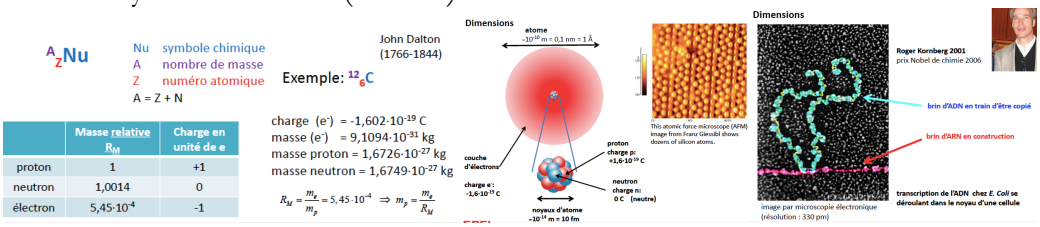
Exemple: le carbone



La théorie atomique, 1803: John Dalton
La matière est composée d'atomes formés d'un noyau (Z protons, N neutrons) et d'électrons (Z)

atome: ≈10-10 m (= 0,1 nm, 1 Å)

noyaux: ≈10-15 m (= 1 fm)



ConcepTest 1

Concernant l' isotope 17_8O de l'oxyg.ne la quelle des proposition suivantes est fausse

A) Le nombre atomique de l'oxygène est 8
B) Le nombre de masse de l'oxygène est 17
C) Cet isotope de l'oxygène contient 9 neutrons
D) Les électrons représentent le 1/3 de la masse de l'atome

Isotopes

Les isotopes sont des noyaux ayant un numéro atomique Z, mais des nombres de masse différents

^A_ZNu

Les éléments sont en général des mélanges d'isotopes, ce qui explique leur masse atomique fractionnaire:

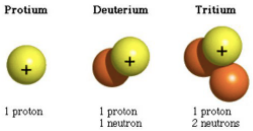
- Carbone C :
- Chrome Cr :

Carbone C: ^{11}C (syn), ^{12}C (98,9%), ^{13}C (1,1%), ^{14}C (traces)
A= Z +N = 11, 12, 13, 14
Z = 6, N = 5 à 8, isotopes radioactifs : ^{11}C (non naturel), ^{14}C

Chrome Cr: ^{50}Cr, ^{51}Cr, ^{52}Cr, ^{53}Cr, ^{54}Cr Z = 24, N = 26-30
isotope radioactif : ^{51}Cr (non naturel)

Tritium radioactif

^1H (99,8%), ^2H (0,02%), ^3H:
abondance isotopique



Note: La masse des atomes est concentrée dans le noyau, mais ce sont les électrons qui en déterminent les propriétés chimiques

Pour ^{12}C, par exemple, le % de la masse des électrons peut se calculer en utilisant les masses relatives de la diapositive 14:

Pour ^{12}C, par exemple, le % de la masse des électrons peut se calculer en utilisant les masses relatives de la diapositive 14:

$^{12}_{6}C$

	Masse relative	Charge en unité de e
proton	1	+1
neutron	1,0014	0
électron	$5{,}45\cdot10^{-4}$	-1

$$\% = \frac{6\cdot 5{,}45\cdot10^{-4}}{6\cdot\left(\underset{p^+}{1}+\underset{n}{1{,}0014}+\underset{e^-}{5{,}45\cdot10^{-4}}\right)}\cdot 100\% = 0{,}027\%$$

Masse atomique (MA)

La mesure des masses atomiques se fait par spectrométrie de masse

$$MA = \sum_i p_i m_i$$

p_i = abondance isotopique
m_i = masse de l'isotope

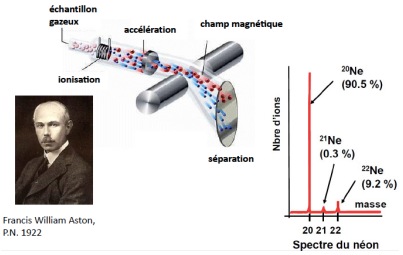
Unité: 12 daltons = masse d'un atome de ^{12}C
1 dalton (Da) = $1{,}6605\cdot10^{-24}$ g

Chlore: ^{35}Cl : 75,5% ^{37}Cl : 24,5%
Calcul approximatif de la *MA* :
MA = 35·0,755 + 37·0,245 = 35,5 Da
MA exacte = 35,453 Da

La mesure des masses atomiques se fait par **spectrométrie de masse**

Spectrométrie de masse

Spectrométrie de masse



Francis William Aston, P.N. 1922

ConcepTest 2

Le carbone présente plusieurs isotopes et plusieurs allotropes
Choisir la réponse juste

A) Le diamant est un isotope du carbone
B) Le fullerene est un allotrope du carbone
C) Le ^{14}C connent plus de protons que le ^{12}C
D) La masse du carbone est exactement 12 dalton

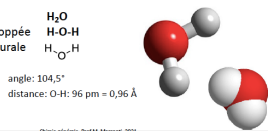
2.3 Atomes, molécules et ions

Molécules

Assemblage d'atomes réunis par des liaisons chimiques
Formules chimiques: nature et nombre des atomes

Exemple: eau, H_2O 2 atomes d'hydrogène H
1 atome d'oxygène O

Formules:
brute H_2O
développée H-O-H
structurale



Masse moléculaire (MM, unité: Da)

$$MM = \sum_i n_i MA_i$$

n_i = nombre d'atomes i
MA_i = masse atomique des atomes i

Exemples:

eau, H_2O
MM = 2·1,008 + 1·15,999 = 18,015 Da

glucose $C_6H_{12}O_6$
MM = 6·12,011 + 12·1,008 + 6·15,999 = 180,156 Da

Ions

Certains éléments ont tendance à donner ou prendre des électrons; ils sont électropositifs ou électronégatifs.

Formation d'un ion chargé positivement (cation):
le fer est un élément électropositif

Formation d'un ion chargé positivement (cation):

atome	→	cation	+	électrons
Fe	→	Fe^{2+}	+	2 e^-
Fe	→	Fe^{3+}	+	3 e^-

le fer est un élément électropositif



Formation d'un ion chargé négativement (anion):

atome	+	électrons	→	anion
Cl	+	e^-	→	Cl^-
S	+	2 e^-	→	S^{2-}

Cl: chlore, Cl: chlorure
S: soufre; S^{2-}:sulfure

le chlore et le souffre sont des éléments électronégatifs

Formation d'un ion chargé négativement (anion):
le chlore et le souffre sont des éléments électronégatifs

2.4 Moles et concentrations

Combien d'atomes dans 1 g de diamant (carbone) ? (1g = 5 carat)

carbone 6 protons et 6 neutrons
~ 12 fois 1,67 • 10^{-27} kg
(masse du proton, on néglige la petite différence entre p^+ et n ainsi que les e^-).
Masse de 1 atome de carbone: ~2 • 10^{-26} kg = 2 • 10^{-23} g
dans 1 g: $\frac{1}{2 \cdot 10^{-23}} = 5 \cdot 10^{22}$ atomes

---» à petites masses absolues et grands nombres de particules

Définitions :

Mole
quantité de substance contenant N_A particules
paryocule = atome, molécule ou ion

Masse molaire (MM, unité: g/mol)
masse d'une mole de substance en g

La masse molaire est égale à la masse moléculaire (ou atomique) exprimée en g.

Exemple: H_2O masse moléculaire = 18,015 Da,
masse molaire = 18,015 g/mol

Quelques calculs:

L'eau
Combien y a-t-il de moles dans 1 kg d'eau ? 1000 g / 18,015 g/mol = 55,5 mol
Combien y a-t-il de molécules dans 1 kg d'eau ? 55,5 x (6,022 • 10^{23}) = 3,34 • 10^{25} molécules

Le fer

MA = 55,847 Da

1 mol = 55,847 g contient 6,022 • 10^{23} atomes

Combien y a-t-il d'atomes dans 1 g de fer ? 1 g / 55,847 g/mol = 0,0179 mol

0,0179 x (6,022 • 10^{23}) = 1,078 • 10^{22} atomes

La concentration

Molarité

Pour une solution (liquide ou gazeuse), on exprime la quantité de soluté (substance dissoute) présent dans le solvant par sa concentration.

Ceci est indiqué par des parenthèses carrées:

$$[\text{soluté}] = \frac{\text{nombre de moles}}{\text{volume de solution}} \text{ en mol/dm}^3$$ molarité *M*

la concentration s'exprime aussi en mol/L = M (1 L = 1 dm^3)

dépendant de la température

Molalité

$$[\text{soluté}] = \frac{\text{nombre de moles}}{\text{masse du solvant}} \text{ en mol/kg}$$ molalité *m*

indépendant de la température.

Composition d'un mélange

Suivant le cas, la composition d'un mélange est indiquée ainsi:

- **masse absolue :** m (g) de chaque constituant
  - médicaments
- **fraction massique** (parfois exprimée en %) : m (g) d'un composée / m (g) totale
  - médicaments
- **fraction volumique** : (parfois exprimée en %) V(L) d'un composé / V(L) total
  - boissons alcoolisées
- **fraction molaire** $x_A = \frac{\text{nombre de moles de A}}{\text{nombre total de moles}}$
- concentration (liquides: molarité, molalité)
- pression partielles (gaz)

ConcepTest 3

So on considére la molécule H_2S (H masse de 1, S masse 32,06)

Choisir la réponse fausse

A) Le souphère est électropositif

B) La masse molaire de H_2S est 34,06 g/mole.

C) 34,06 grams de H_2S contiennent contient 6,022 • 10^{23} molécules

D) Une solution 1 M of H_2S est préparée en ajoutant 34,06 grams d'H_2S en 1 Litre d'eau

Loi des gaz parfaits

Un gaz parfait est un gaz dans lequel les molécules (on néglige leur volume) n'ont aucune interaction entre elles. Les trois grandeurs, pression P, température T et volume V sont reli.es par l'équation:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

P pression (en Pascal, Pa, 1Pa = 1 N • m^{-2} = 1 kg • m^{-1} • s^{-2};
1 atm = 1,014 • 10^5 Pa = 0,1014 MPa (méga Pascal)
V volume (m^3)
n nombre de moles
T température absolue (K) (zéro absolu: 0 K : -273,15° Celsius; 0° Celsius= 273,15 K)
R constante des gaz parfaits

8,31 J • mol^{-1} • K^{-1} = 8,31 kg • m^2 • s^{-2} • mol^{-1} • K^{-1} ou
0,0821 L • atm • K^{-1} • mol^{-1}

Analyse dimensionnelle :

PV : (kg • m^{-1} • s^{-2}) • m^3 = kg • m^2 • s^{-2} = J
nRT : mol • (J • mol^{-1} • K^{-1}) • K = J

Question: quel volume occupe 1 mol de gaz parfait à 0 °C et 1 atm ?

P = 1 atm = $1{,}014.10^5$ Pa
n = 1 mol
T = 273,15 K
V = nRT/P = (1 • 8,31 • 273,15)/1,014 • 10^5 = 2,24 • 10^{-2} m^3 = 22,4 L

1 mol de gaz parfait occupe 22,4 litres à 0 °C et 1 atm

Question: quel volume occupe 1 mol de gaz parfait à 25 °C et 1 atm ?

P = 1 atm = 1,014 • 105 Pa
n = 1 mol
T = 298.15 K

Plus rapide
à partir de la solution précédente:
V = 22,4 • 298,15/273.15 = 24,4 L

V = nRT/P = (1.8,31 • 298,15)/1,014 • 10^5 = 24,4 L

Relation entre pression et concentration

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad c = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Pour un mélange: p_i = pression partielle du constituant i

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$$

Mélange des gaz parfaits

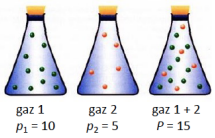
Relation entre pression partielle et la fraction molaire dans un mélange de gaz (parfait)

$$P = \sum_i p_i \quad \text{et} \quad P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$n_i = p_i \frac{V}{RT} \quad \text{et} \quad n = \sum_i n_i = P \frac{V}{RT} = \sum_i p_i \frac{V}{RT}$$

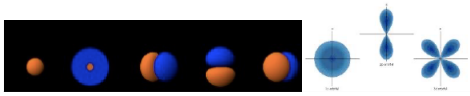
$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i \frac{V}{RT}}{P \frac{V}{RT}}$$

donc $p_i = P \cdot x_i$



ATOMES ET MOLÉCULES

Chapitre 3. Structure électronique de l'atome



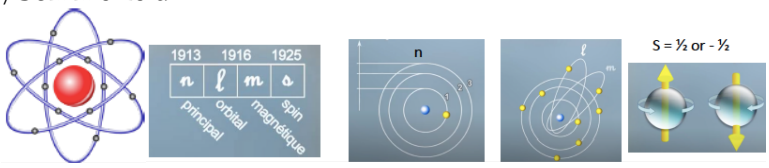
3. Structure électronique de l'atome :

- Les orbitales
- classification des éléments
- spectres atomiques

Modèle de Bohr

Atome = noyau + électrons

• Energie : quantifié et mesurable (observable)
• Noyaux fixes (approximation Born – Oppenheimer) et électrons en orbite
• Deux mouvements des électrons: orbital et intrinsèque (autour de soi même, spin) Bohr /Sommerfeld



Principes de la mécanique quantique

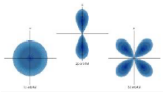
L'électron se comporte comme une onde (de Broglie) qui enveloppe le noyau

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

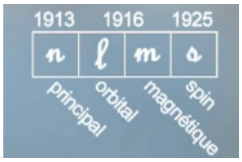
h = constante de Planck 6,6 • 10^{-34} J • s

Une fonction d'onde non observable est associé à chaque électron: $\Psi(x,y,z,t)$
- ψ^2 est mesurable et représente la probabilité de trouver l'électron au point (x,y,z,) au temps t. C'est la densité électronique.

- $\psi^2(x,y,z,t)$ zone de l'espace ou la probabilité de trouver des électrons est élevée s'appelle orbitale.



- ψ résp. ψ^2 résp. ψ^2 sont caractérisées par 4 nombre quantiques :
  - n 1, 2, 3, 4, … principal
  - l 0 à (n-1) angulaire (azimutal)
  - m - l à +l magnétique
  - s 1/2, 1/2 spin

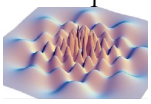


- orbitale: ≈ espace à disposition de l'électron:
  - n expansion de l'orbitale
  - l forme de l'orbitale
  - m orientation dans l'espace
  - s sens de rotation de l'électron

Une orbitale est définie par les 3 nombres quantiques n, l et m.

Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir les 4 mêmes nombres quantiques.
Conséquence: une orbitale peut contenir au maximum 2 électrons de spin opposés.


fonction d'onde d'une électron dans un atome H

Couches et sous-couches électroniques

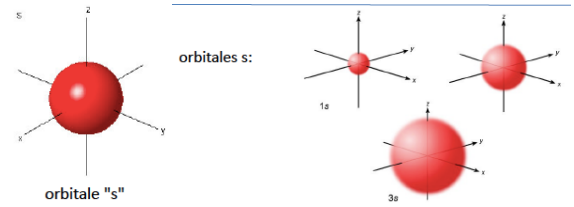
Une couche électronique est l'ensemble des orbitales ayant le même nombre quantique principal n (1 à 7) (for n=1 un seul orbitale).

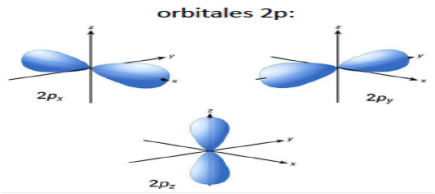
Une sous-couche électronique est l'ensemble des orbitales ayant les mêmes n et l (3d, 4d).
Pour un nombre quantique n (l de 0 à n-1) (m - l à +l) :

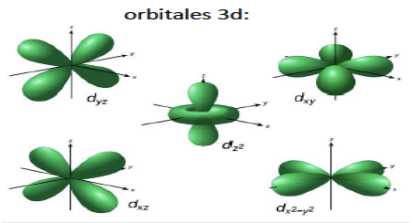
Pour l =3	m= -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	(7 orbitales f; 14 electrons)
Pour l = 2	m= -2, -1, 0, 1, 2	(5 orbitales d, 10 electrons)
Pour l = 1	m= -1, 0, 1,	(3 orbitales p, 6 electrons)
Pour l = 0	1 orbitale s, 2 electrons	

Notation et forme des orbitales

l = 0	s	sphère	1 orbitale 1s, 2s, 3s, … etc
l = 1	p	"haltère" ou "8"	3 orbitales np_x, np_y, , np_z
l = 2	d	plusieurs lobes (4 pour 3d):	5 orbitales
l = 3	f	plusieurs lobes:	7 orbitales







ConcepTest 1

Concernant les orbitales la quelle des proposition suivantes est juste

A) Une orbitale est definie par quatre numeros quantiques
B) Les numeros qui definissent l'orbitales sont l, m, s
C) Une orbitale peut contenir au maximum deux électrons
D) Les électrons dans une meme orbitale ont le meme spin

ConcepTest 2

Concernant le couches et soucouches electronique des orbitales la quelle des propositions Suivantes est fausse

A) Dans la sous-couche 3d (n = 3, l= 2) il y a 5 orbitales
B) Dans la couche électronique n=3 il y a 9 orbitales
C) La sous-couche 4f peux contenir 18 electrons

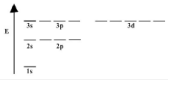
ConcepTest 3

Concernant la forme des orbitales la quelle des propositions
suivantes est fausse

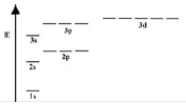
A) L'orbitale 3 s sphérique est une sphère plus large que l'orbitale 4s
B) L'orbitale 3 px a la forme d'un 8 dans la direction de l'axe x
C) L'orbitale 3 dzy a quatre lobes

Energie des sous-couches électroniques

Atome d'hydrogène

Dans l'ordre croissant du nombre quantique n (seulement 1 électron) 

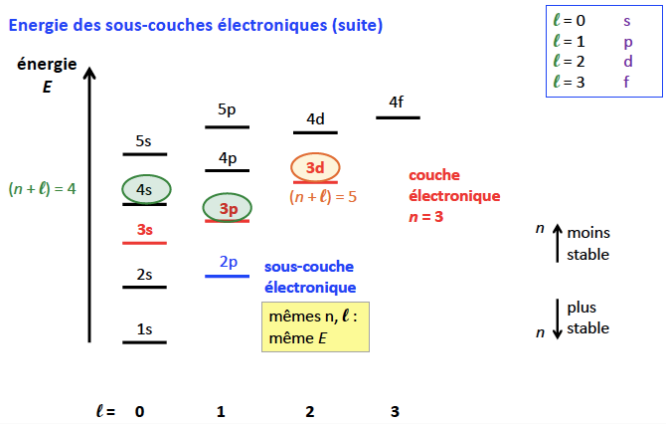
Autres atomes

l'énergie dépend des valeurs de n et de l (plusieurs électrons) 

Règles:

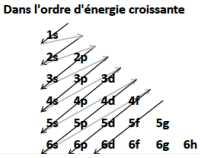
L'énergie augmente

- dans l'ordre croissant de (n + l)
- si même (n + l) : dans l'ordre croissant de n



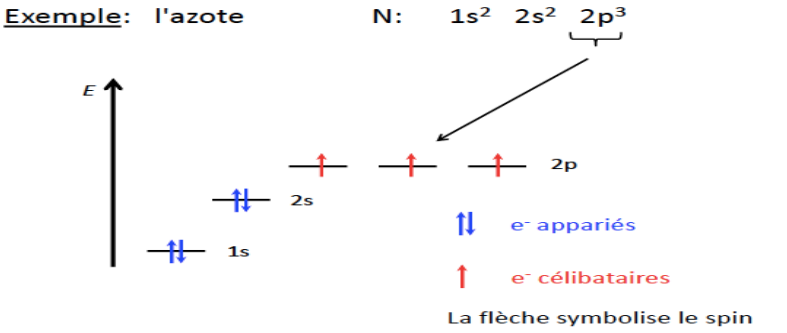
Ordre de remplissage des sous-couches électroniques

- Dans l'ordre d'énergie croissante



-
- En respectant la règle de Pauli
- En respectant la règle de Hund

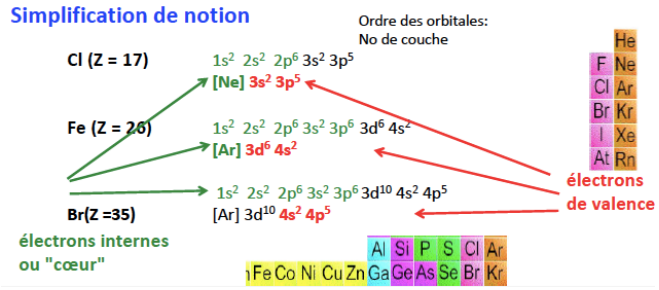
d'abord 1 e^- par orbitale d'une même sous-couche 



Etat fondamental des atomes: énergie électronique est minimale.

Etat fondamental des atomes : énergie électronique est minimale.

Simplification de notion



Structure électronique des cations

Enlever les électrons ayant le plus grand n puis le plus grand l

Fe	→	Fe^{2+}	[Ar] $3d^6$ $4s^2$ →	[Ar] $3d^6$
Fe	→	Fe^{3+}	[Ar] $3d^6$ $4s^2$ →	[Ar] $3d^5$

ConcepTest 4

Donnée la configuration électronique du cobalt 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d7 4s2
Trouvez la réponse fausse

A) Le cobalt a deux électrons de valence
B) Le cobalt a neuf électrons de valence
C) Le Co2+ a une configuration électronique [Ar] 3d7

Remarque :
L'ordre de remplissage n'est pas "immuable" pour les éléments chimiques:
Interversions: début, milieu, fin de période pour les éléments lourds

Remplissage: normal et anormal			
Cu (Z = 29):	[Ar] $4s^1$ $3d^{10}$	Zn (Z = 30):	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$
Ru (Z = 44):	[Kr] $5s^1$ $4d^7$	Rh (Z = 45):	[Kr] $5s^1$ $4d^8$
Ce (Z = 58):	[Xe] $6s^2$ $4f^1$ $5d^1$	Pr (Z = 59):	[Xe] $6s^2$ $4f^3$
Gd (Z = 64):	[Xe] $6s^2$ $4f^7$ $5d^1$	Tb (Z = 65):	[Xe] $6s^2$ $4f^9$

Ordre des orbitales: Energie augmentant

Pour les cations par contre il n'y a pas d'exception:

Ru(III) (Z = 44):	[Kr] $4d^5$	Rh(III) (Z = 45):	[Kr] $4d^6$
Ce(III) (Z = 58):	[Xe] $4f^1$	Pr(III) (Z = 59):	[Xe] $4f^2$
Gd(III) (Z = 64):	[Xe] $4f^7$	Tb(III) (Z = 65):	[Xe] $4f^8$

Il faut d'abord enlever les électrons "s" et "5d" avant d'enlever les électrons 4d et 4f.
Le schéma (page 9) est valable pour des atomes neutres; peut être différent pour des ions.

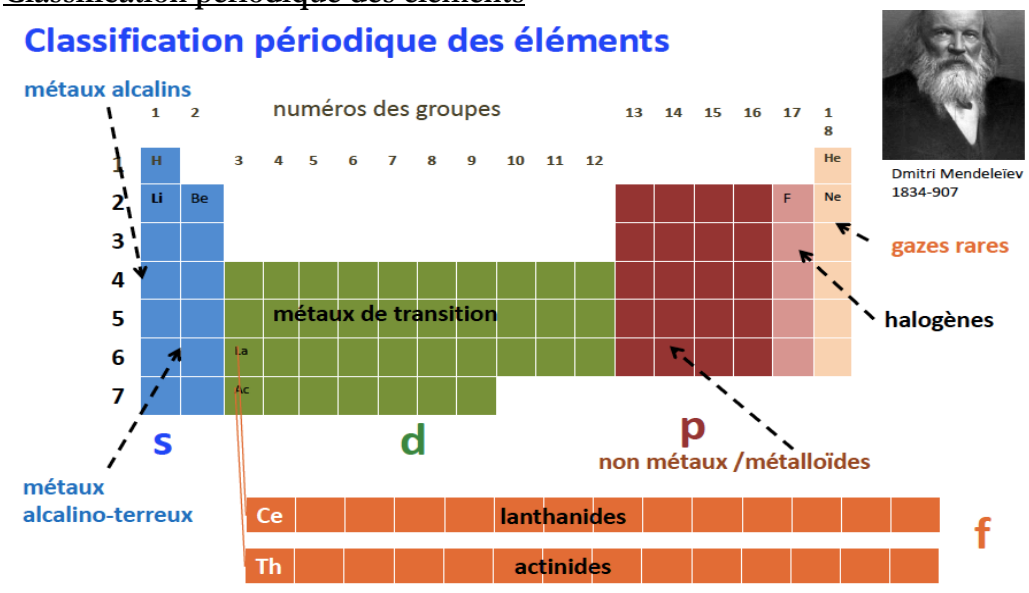
Orbitales classées selon l'énergie:

Ordre des orbitales
Sn:
[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^2$ selon énergie
ou
[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$ selon couches

The Electron Configurations of the Elements

Atomic number	Symbol	Electron configuration	Atomic number	Symbol	Electron configuration	Atomic number	Symbol	Electron configuration
1	H	$1s^1$	37	Rb	$[Kr]5s^1$	73	Ta	$[Xe]6s^24f^{14}5d^3$
2	He	$1s^2$	38	Sr	$[Kr]5s^2$	74	W	$[Xe]6s^24f^{14}5d^4$
3	Li	$[He]2s^1$	39	Y	$[Kr]5s^24d^1$	75	Re	$[Xe]6s^24f^{14}5d^5$
4	Be	$[He]2s^2$	40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	76	Os	$[Xe]6s^24f^{14}5d^6$
5	B	$[He]2s^22p^1$	41	Nb	$[Kr]5s^14d^4$	77	Ir	$[Xe]6s^24f^{14}5d^7$
6	C	$[He]2s^22p^2$	42	Mo	$[Kr]5s^14d^5$	78	Pt	$[Xe]6s^14f^{14}5d^9$
7	N	$[He]2s^22p^3$	43	Tc	$[Kr]5s^24d^5$	79	Au	$[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$
8	O	$[He]2s^22p^4$	44	Ru	$[Kr]5s^14d^7$	80	Hg	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$
9	F	$[He]2s^22p^5$	45	Rh	$[Kr]5s^14d^8$	81	Tl	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	82	Pb	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$
11	Na	$[Ne]3s^1$	47	Ag	$[Kr]5s^14d^{10}$	83	Bi	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	84	Po	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^4$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	85	At	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^5$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	86	Rn	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	53	I	$[Kr]5s^24d^{10}5p^5$	89	Ac	$[Rn]7s^26d^1$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	54	Xe	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6$	90	Th	$[Rn]7s^26d^2$
19	K	$[Ar]4s^1$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	91	Pa	$[Rn]7s^25f^26d^1$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	92	U	$[Rn]7s^25f^36d^1$
21	Sc	$[Ar]4s^23d^1$	57	La	$[Xe]6s^25d^1$	93	Np	$[Rn]7s^25f^46d^1$
22	Ti	$[Ar]4s^23d^2$	58	Ce	$[Xe]6s^24f^15d^1$	94	Pu	$[Rn]7s^25f^6$
23	V	$[Ar]4s^23d^3$	59	Pr	$[Xe]6s^24f^3$	95	Am	$[Rn]7s^25f^7$
24	Cr	$[Ar]4s^13d^5$	60	Nd	$[Xe]6s^24f^4$	96	Cm	$[Rn]7s^25f^76d^1$
25	Mn	$[Ar]4s^23d^5$	61	Pm	$[Xe]6s^24f^5$	97	Bk	$[Rn]7s^25f^9$
26	Fe	$[Ar]4s^23d^6$	62	Sm	$[Xe]6s^24f^6$	98	Cf	$[Rn]7s^25f^{10}$
27	Co	$[Ar]4s^23d^7$	63	Eu	$[Xe]6s^24f^7$	99	Es	$[Rn]7s^25f^{11}$
28	Ni	$[Ar]4s^23d^8$	64	Gd	$[Xe]6s^24f^75d^1$	100	Fm	$[Rn]7s^25f^{12}$
29	Cu	$[Ar]4s^13d^{10}$	65	Tb	$[Xe]6s^24f^9$	101	Md	$[Rn]7s^25f^{13}$
30	Zn	$[Ar]4s^23d^{10}$	66	Dy	$[Xe]6s^24f^{10}$	102	No	$[Rn]7s^25f^{14}$
31	Ga	$[Ar]4s^23d^{10}4p^1$	67	Ho	$[Xe]6s^24f^{11}$	103	Lr	$[Rn]7s^25f^{14}6d^1$
32	Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$	68	Er	$[Xe]6s^24f^{12}$	104	Rf	$[Rn]7s^25f^{14}6d^2$
33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	69	Tm	$[Xe]6s^24f^{13}$	105	Ha	$[Rn]7s^25f^{14}6d^3$
34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	70	Yb	$[Xe]6s^24f^{14}$	106	[106]	$[Rn]7s^25f^{14}6d^4$
35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	71	Lu	$[Xe]6s^24f^{14}5d^1$	107	[107]	$[Rn]7s^25f^{14}6d^5$
36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	72	Hf	$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$	108	[108]	$[Rn]7s^25f^{14}6d^6$
						109	[109]	$[Rn]7s^25f^{14}6d^7$

Classification périodique des éléments



s, d, p, f: remplissage des sous-couches correspondantes

- métaux alcalins
- métaux alcalino-terreux
- gazes rares
- halogènes
- non métaux /métalloïdes
- métaux de transition
- lanthanides
- actinides

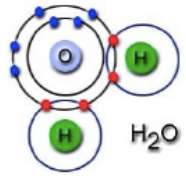
s, d, p, f: remplissage des sous-couches correspondantes

4. La liaison chimique

- Liaison ionique,
- Liaison covalente,
- électronégativité.
- Liaisons non-covalentes

Chapitre 4. La liaison chimique

4.1 Formation des liaisons
4.2 La liaison ionique
4.3 La liaison covalente
4.4 L'électronégativité
4.5 Les liaisons faibles ou non-covalentes



La liaison chimique est
• une interaction entre deux atomes

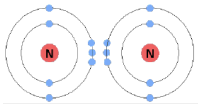
Elle permet la formation de molécules et de composés stables. Cette liaison implique généralement des électrons de valence des atomes.

N (Z = 7) $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ = [He] $2s^2\ 2p^3$

• une interaction entre des molécules

Les liaisons chimiques sont class.es en plusieurs catégories :

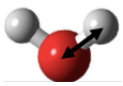
• les **liaisons fortes** (covalentes, ioniques ou de coordination)
• les **liaisons faibles** (van der Waals, liaisons hydrogène).



4.1 Formation des liaisons

Une liaison chimique entre atomes résulte de l'interaction des électrons de valence de deux atomes.
Elle est caractérisée par

- une distance de liaison r_l
- par une énergie de liaison E_l:



E_l = E(rupture de la liaison en phase gazeuse)

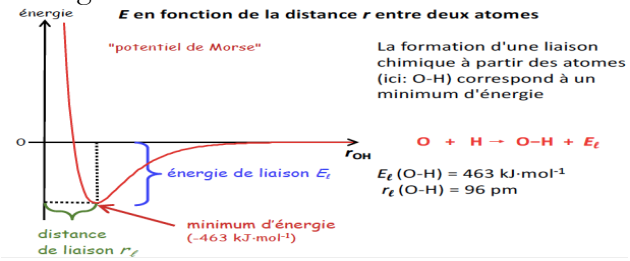
Exemple: H_2

$H_2(g) \rightarrow 2\ H(g)$ E(rupture) = 436 kJ • mol^{-1}

Il existe de nombreuses types de liaisons chimiques.

E en fonction de la distance r entre deux atomes

La formation d'une liaison chimique à partir des atomes (ici: O-H) correspond à un minimum d'énergie



4.2 La liaison ionique

Principe

Transfert d'électron(s) d'un atome à l'autre avec formation d'un cation et d'un anion.

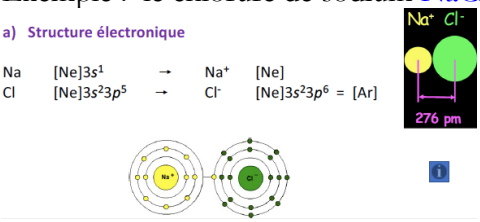
La liaison est ainsi assuré par une force électrostatique. 

Ce type de liaison se forme entre deux atomes ayant des affinités électroniques trés différentes, l'un électropositif et l'autre électronégatif.

Elle est caractéristique des sels et de quelques oxydes.

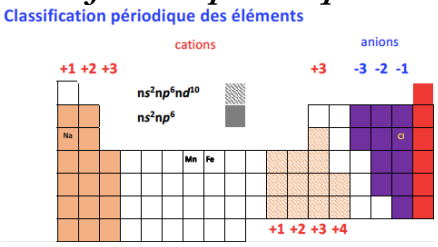
A- Structure électronique

Exemple : le chlorure de sodium NaCl



Les deux ions formés ont une structure électronique semblable et particulièrement stable, celle d'un gaz rare: ns^2np^6.

Classification périodique des éléments



Autres configurations électroniques stables:

$ns^2np^6nd^{10}$	pseudo gaz rare
$ns^2np^6nd^5$	½ sous-couche d

Fe^{3+} , Mn^{2+} plus stable que Fe^{2+} , Mn^{3+}

B. Aspect énergétique

énergie d'ionisation

A(g) → A+(g) + e-(g) $I_1 > 0$, toujours!

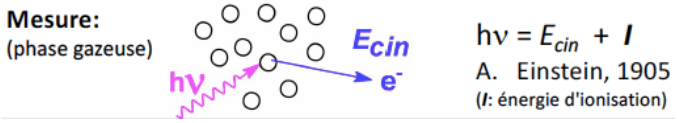
I = énergie d'ionisation
en $kJ.mol^{-1}$ ou eV

1 eV correspond à 1,6 • 10^{-19} J

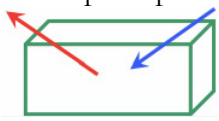
1 eV • mol^{-1} correspond à 1,6 • 10^{-19} • 6,022 • 10^{23} = 96,4 kJ • mol^{-1}

I_1 varie entre 500 et 2000 kJ • mol^{-1}

$I_2 > I_1$, etc..: $I_{n+1} > I_n$



Note:
Convention de signe adopté dans tout le cours pour les é nergies
On se place par rapport au système :

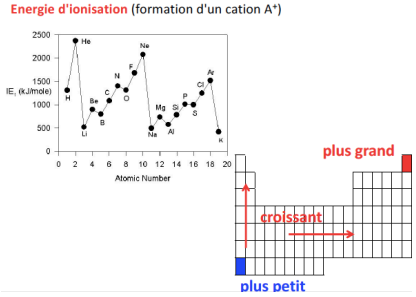


La réaction dégage de l'énergie: le système perd de l'énergie,
la valeur ΔE est négative (réaction exoénergétique).

La réaction consomme de l'énergie: le système gagne de l'énergie,
la valeur ΔE est positive (réaction endoénergétique).

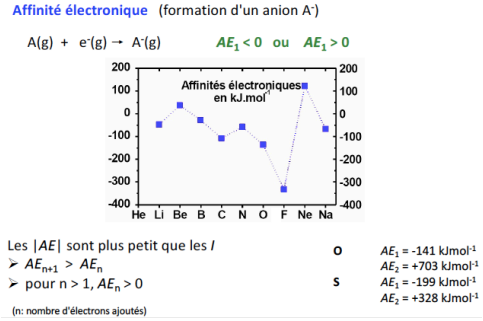
Energie d'ionisation

Energie d'ionisation (formation d'un cation A+)



Affinié électronique

Affinié électronique (formation d'un anion A-)



ConcepTest 1

Concernant la liaison ionique laquelle des propositions suivantes est juste

A) La liaison ionique est form.e par deux .lements .lectron.gatifs

B) La premi.re énergie d'ionisation peut etre positive ou n.gative

C) Lors de la formation d'une liaison ionique un élément devient un cation et l'autre un anion

D) La tendance à former une liaison ionique est plus importante pour le lithium que pour le césium

Calculs pour NaCl

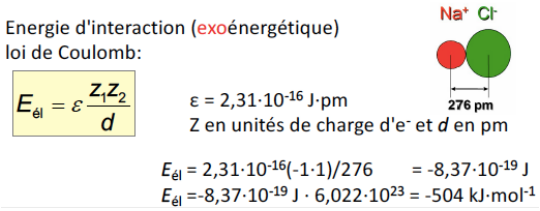
a) Formation des ions: I(Na) = 496 kJ.mol-1; AE(Cl) = -348 kJ.mol-1

$Na(g) + Cl(g) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g), \quad E_i = ???$

$E_i = I(Na) + AE(Cl) = +496 - 348 = +148\ kJ \cdot mol^{-1}$

La formation des ions est endoénergétique (donc non favorable).

b) Energie d'interaction (exoénergétique)
loi de Coulomb:



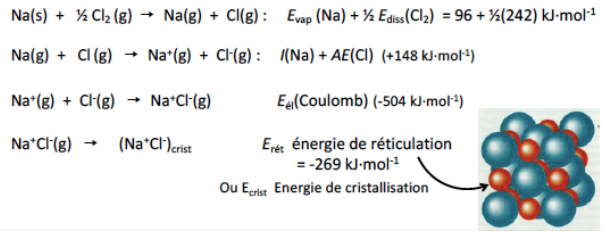
c) Bilan pour la formation de Na+Cl- en phase gazeuse

$Na(g) + Cl(g) \rightarrow Na^+Cl^-(g)$

$E = E_i + E_{él} = -504 + 148 = -356\ kJ \cdot mol^{-1}$

d) Formation d'un cristal à partir des éléments dans leur état standard

$Na(s) + 1/2Cl_2(g) \rightarrow (Na^+Cl^-)_{cristal} \qquad E_r\ ???$

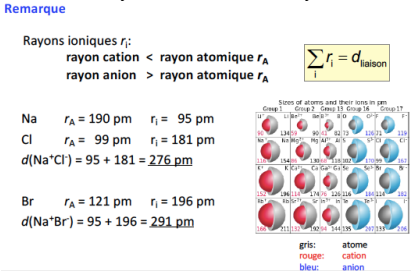


Remarque

Rayons ioniques r_i:

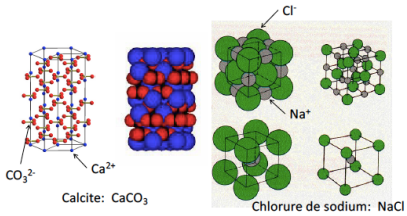
rayon cation < rayon atomique r_A

rayon anion > rayon atomique r_A



Solides ioniques

Les solides ioniques (réseaux cristallins) sont des assemblages tridimensionnels infinis d'ions



ConcepTest 2

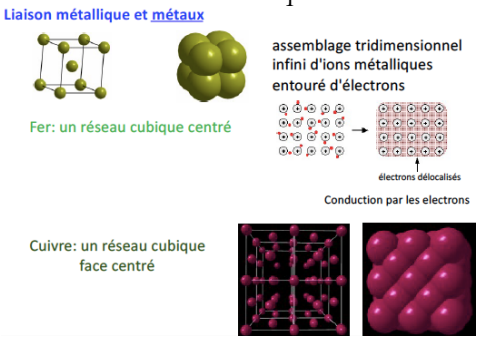
Concernant la liaison ionique laquelle des propositions suivantes est fausse

A) L'affinité électronique peut être positive ou négative
B) L'énergie de réticulation est toujours négative
C) Dans les métaux à l'état solide les ions sont tenus ensemble par une liaison ionique
D) Les anions sont toujours plus gros que les atomes

Liaison métallique et métaux

assemblage tridimensionnel infini d'ions métalliques entour à d'électrons

Fer: un réseau cubique centré
Cuivre: un réseau cubique face centré



4.3 La liaison covalente

Modèle de G. N. Lewis (USA, 1916)

Concept: les paires d'électrons

- les e^- se groupent par paires
- 1 liaison = 1 paire "liante", 1 e^- de chaque atome
- autres e^-: "paires libres. (2 e^- du m.me atome)
- C, N, O, F, gaz rares s'entourent de 4 paires d'électrons (règle de l'octet)

Représentation: 1 paire d'e^- = – ou ● ●

Règle de l'octet

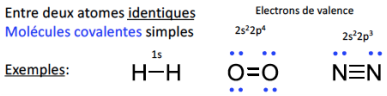
Valable pour C, N, O, F et les colonnes 1 (. part le Li), 2, 17
(anions halogénures) et 18 (gaz rares, sauf He) du système périodique

Modéle simple, trés limité, mais utile….

Liaison covalente non polaire

Entre deux atomes identiques
Molécules covalentes simples

Electrons de valence



Hydrogène: liaison simple
Oxygène: liaison double
Azote: liaison triple

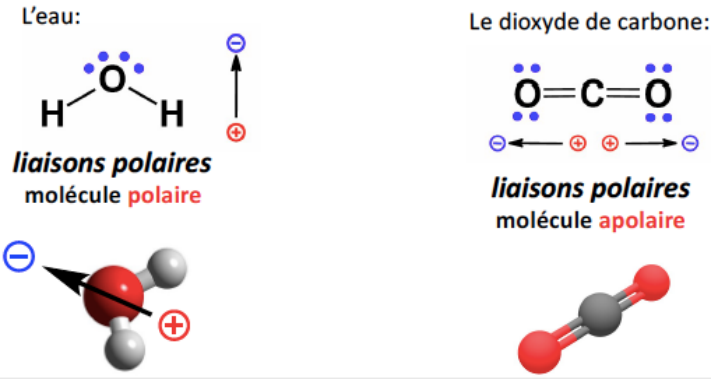
●● Repr.sente une paire d'électrons "libres" qui conférent des propriétés spéciales
- basicité de Lewis
- possibilité d'interactions intermoléculaires (liaisons de coordination)

Liaison covalente polarisée

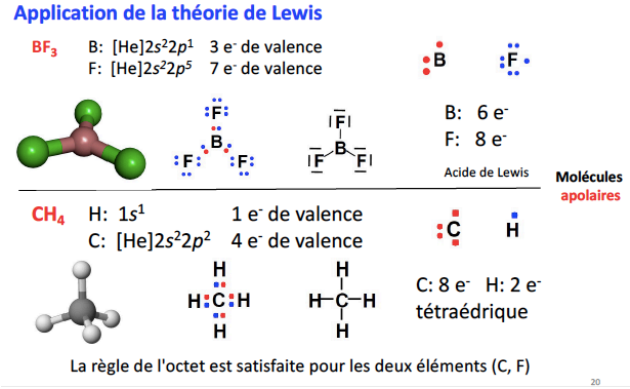
Entre deux atomes de nature différente
Les électrons ne sont pas partagés équitablement

- liaisons polaires
molécule polaire

- liaisons polaires
molécule apolaire

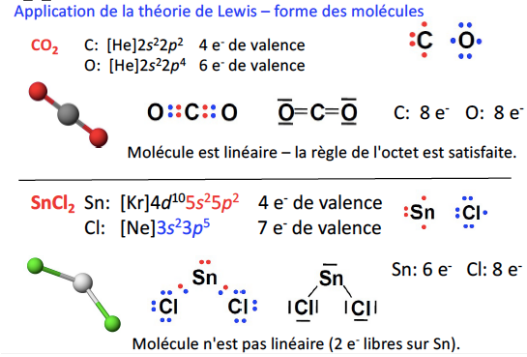


Application de la théorie de Lewis

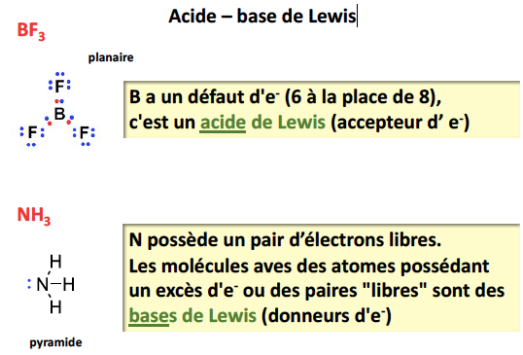


La régle de l'octet est satisfaite pour les deux éléments (C, F)

Application de la théorie de Lewis – forme des molécules



Acide – base de Lewis

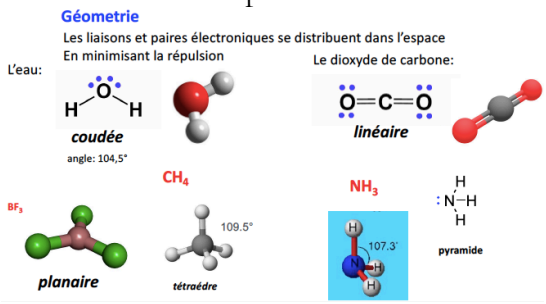


B a un défaut d'e- (6 à la place de 8), c'est un acide de Lewis (accepteur d' e-)

N possède un pair d'électrons libres. Les molécules aves des atomes possédant un excès d'e- ou des paires "libres" sont des bases de Lewis (donneurs d'e-)

Géometrie

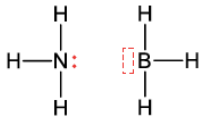
Les liaisons et paires électroniques se distribuent dans l'espace
En minimisant la répulsion



Acide – base de Lewis

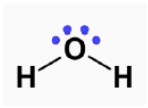
Acide – base de Lewis

Exemple: NH_3 et BH_3



base de Lewis acide de Lewis

Exemple: H_2O



base de Lewis

Exemple: cations des métaux

Les cations métalliques comme Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, etc agissent comme **acides de Lewis.**

Co^{3+} + 6 NH_3 → $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

acide de Lewis — base de Lewis

Les cations métalliques comme Mg2+, Ca2+, Al3+, etc agissent comme acides de Lewis.

Aspects énergétiques

Ordre de grandeurs des énergies de liaison covalentes (en kJ · mol^{-1})

liaison	énergie /kJ·mol⁻¹	exemples			
simples	150-450	F-F O-H	158 437	H-H C-C	436 348
doubles	500-800	O=O C=C	496 612	C=O	743
triples	800-950	N≡N	944	C≡C	837

L'énergie d'une liaison double n'est pas deux fois supérieure à celle d'une liaison simple parce que les deux doublets la constituant se repoussent.

Quelques longueurs de liaison covalente rl (en pm)

Quelques longueurs de liaison covalente r_ℓ (en pm)

Liaisons carbone-carbone	longueur
simples	154
aromatiques	139
doubles	134
triples	120

(100 pm= 1 Angstrom)

Liaisons impliquant l'hydrogène	Longueur
C-H	109
O-H	96
N-H	101

Autres liaisons	Longueur
C-O	143
C=O	112

ConcepTest 3

Concernant la liaison covalente laquelle des propositions suivantes est fausse

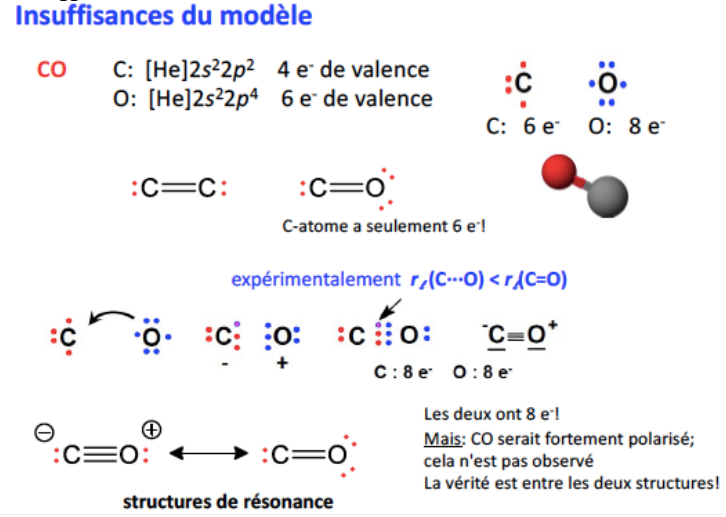
A) Une liaison triple est toujours plus énergétique qu'une liaison simple

B) La régle de l'octet est la tendance des atomes à s'entourer d'électrons pour arriver à la configuration du gaz rare

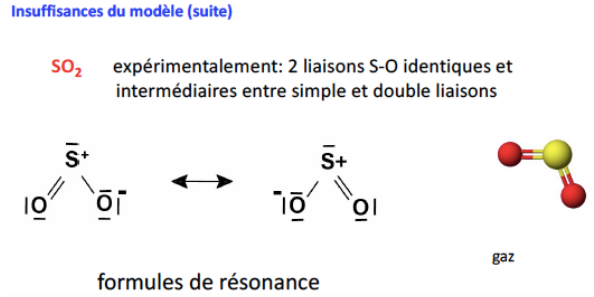
C) La molécule du dioxyde de carbone est polaire

D) Dans la molécule BF3 le Bore ne respecte pas la règle de l'octet

Insuffisances du modèle



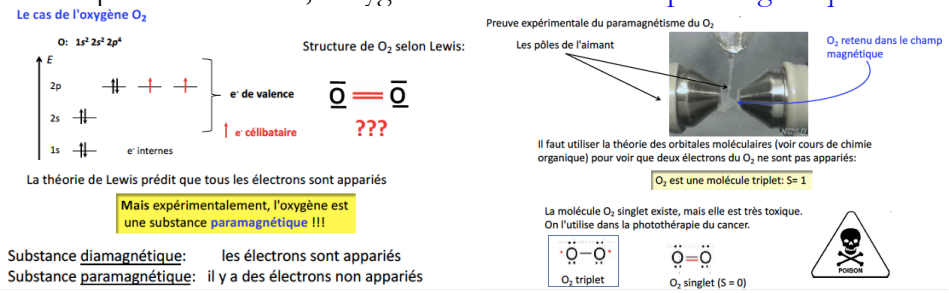
SO_2 expérimentalement: 2 liaisons S-O identiques et intermédiaires entre simple et double liaisons



formules de résonance

Le cas de l'oxygène O2

La théorie de Lewis prédit que tous les électrons sont appariés
Mais expérimentalement, l'oxygène est une substance paramagnétique !!!

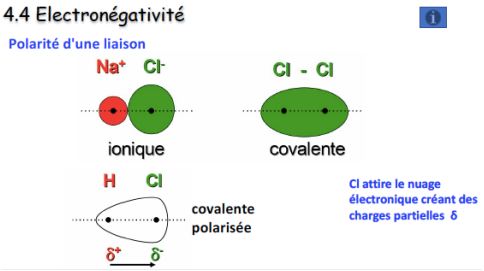


Substance diamagnétique : les électrons sont appariés
Substance paramagnétique : il y a des électrons non appariés

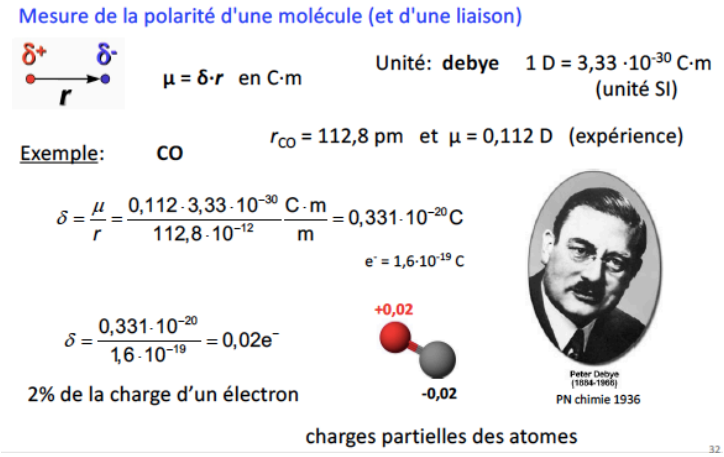
4.4 L'électronégativité

Polarité d'une liaison

Covalente polarisée : Cl attire le nuage électronique créant des charges partielles δ



Mesure de la polarité d'une molécule (et d'une liaison)

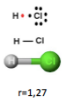


Le cas de HCl – une liaison covalente polarisée

• Si la molécule était complètement ionique (d = 1 e-), le moment dipolaire vaudrait

$\mu_i = 1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 127 \cdot 10^{-12} = 2{,}03 \cdot 10^{-29}$ C · m

$\mu_i = 2{,}03 \cdot 10^{-29} / 3{,}33 \cdot 10^{-30} = 6{,}1$ D = moment dipolaire pour un composé ionique

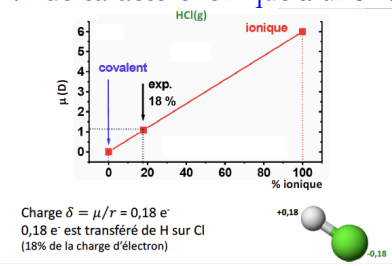


• Si la molécule était purement covalente apolaire (d = 0), le moment dipolaire serait nul μ = 0 D

• Le moment dipolaire de HCl vaut μ_{exp} = 1,08 D (expérience) par conséquence la réalité se trouve entre les deux modèles!

• Comme la polarité de la liaison se reflète dans la valeur du moment dipolaire, l'idée est d'établir une échelle reliant ces deux grandeurs, et conduisant à un concept dans lequel on attribue un

% de caractère ionique à une liaison covalent = $\mu_{exp}/\ \mu_i$ (17.7 % pour HCl)

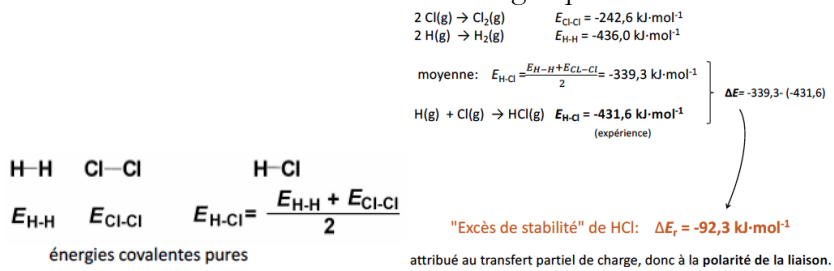


Pour pouvoir prédire le caractère ionique d'une liaison, on attribue une grandeur, l'électronégativité, à chaque élément.

électronégativité χ de Pauling (1932)

χ = capacité à attirer les électrons des autres éléments lors de la formation d'une liaison

Echelle: Basée sur les considérations énergétiques suivantes



Excès de stabilité

attribué au transfert partiel de charge, donc à la polarité de la liaison.

Pour une liaison A-B:

relation phénoménologique proposé par L. Pauling :

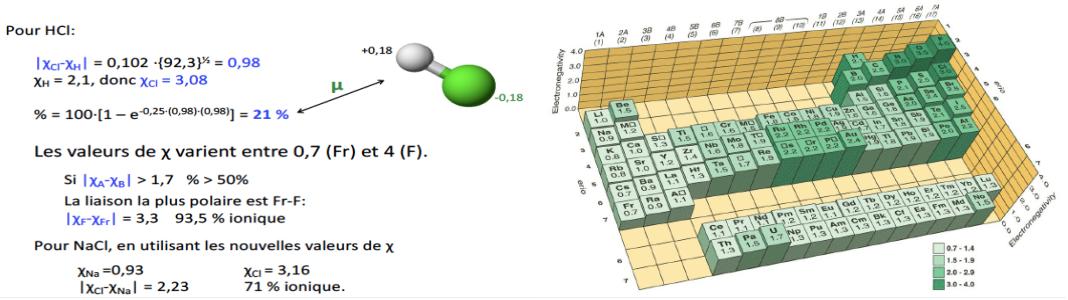
$$|\chi_A - \chi_B| = 0{,}102\,\{|\Delta(E_{A\text{-}B})|\}^{1/2}$$

$$\chi_H = 2{,}1 \text{ (origine)}$$

% du caractère ionique:

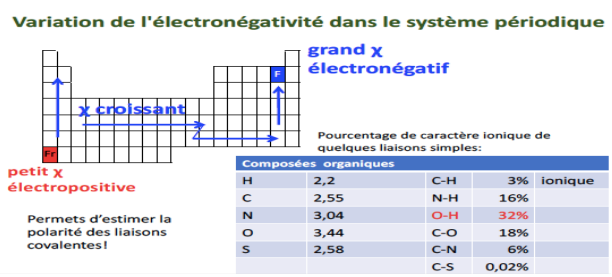
$$\% = 100 \cdot \left[1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}}\right]$$

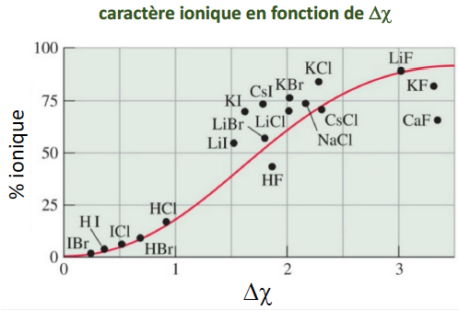
Pour HCl:



Variation de l'électronégativité dans le système périodique

Permets d'estimer la polarité des liaisons covalentes!





caractère ionique en fonction de Δ_X

ConcepTest 4

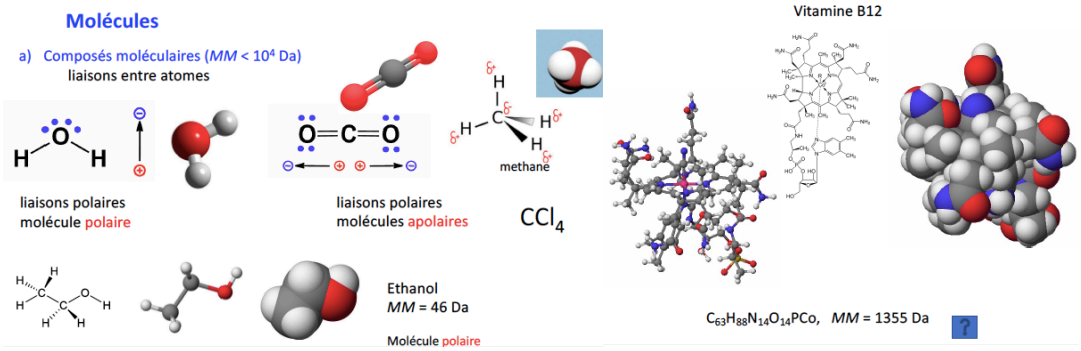
Concernant la liaison covalente laquelle des propositions suivantes est fausse

A) La liaison dans la molecule de diiode est covalente non polaire
B) La liaison covalente de la molécule HBr est polarisée
C) Le pourcentage ionique de la liaison augmente avec la différence d'électron à gativité
D) Le moment dipolaire de la molécule HCl est = 0

Molécules

a) Composés moléculaires (MM < 104 Da)

Composés moléculaires (MM < 104 Da)
liaisons entre atomes

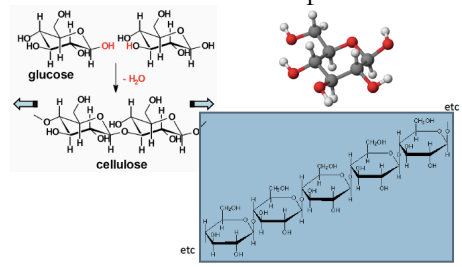


liaisons polaires
molécule polaire

liaisons polaires
molécules apolaires

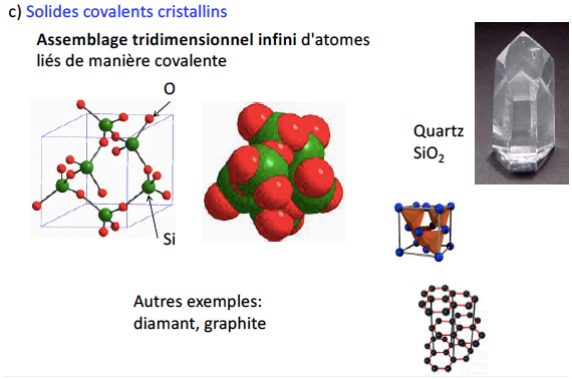
b) Composés macromoléculaires et polymères

Composés macromoléculaires et polymères (MM > 104 Da)
Structure infinie formés par condensation de petites molécules



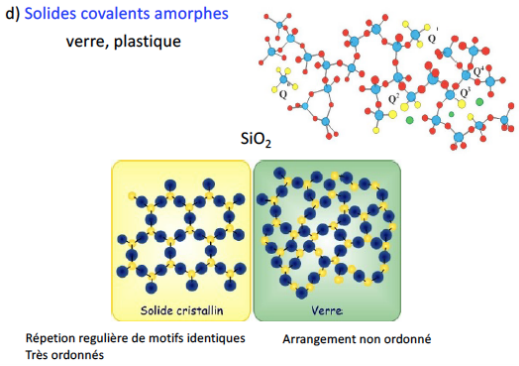
c) Solides covalents cristallins

Solides covalents cristallins
Assemblage tridimensionnel infini d'atomes liés de manière covalente



d) Solides covalents amorphes

Solides covalents amorphes
verre, plastique



4.5 Les liaisons faibles ou non-covalentes

Autres liaisons (non covalentes et non ioniques)

La chimie classique travaille essentiellement avec les liaisons covalentes et ioniques.
Depuis 30 ans cependant, les chimistes essaient de maîtriser des liaisons plus subtiles, dans le cadre de la chimie de coordination qui assemble des ions et des molécules et de la chimie supramoléculaire, qui assemble des supramolécules à partir de molécules.

- La chimie classique travaille essentiellement avec les **liaisons covalentes et ioniques**.

- Chimie de coordination : ions métalliques et molécules

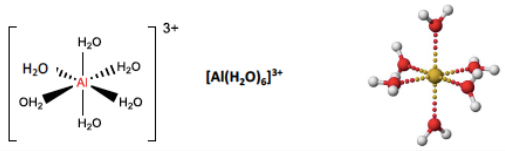
- La **chimie supramoléculaire**, assemble des supramolécules à partir de molécules.

- Interactions intermoléculaires :

- Forces entre molécules
- Condensation des gazes en liquides
- Formation des solides

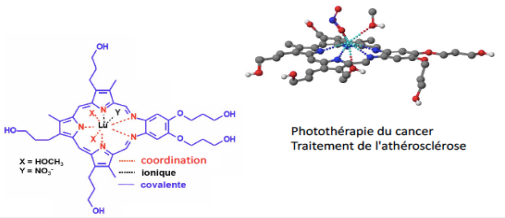
4.5.1 Liaisons de coordination

Entre un ion métallique (souvent un cation) et une molécule polaire ayant une paire d'électrons libres



Note: une molécule contient souvent plusieurs types de liaisons.

Complexe de Lu3+ avec la texaphyrine

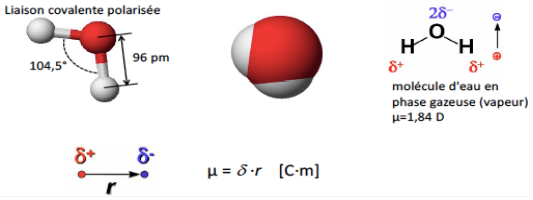


4.5.2 Liaisons hydrogène (liaison dipôle-dipôle)

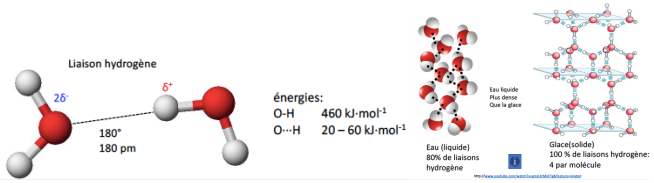
La liaison hydrogène: l'eau

La liaison O-H est covalente, polarisée.

Les atomes sont partiellement chargés, la molécule d'eau possède un moment dipolaire.



Les atomes partiellement chargés d'une molécule d'eau interagissent avec ceux des molécules d'eau voisines, formant des liaisons faibles, dites liaisons hydrogène

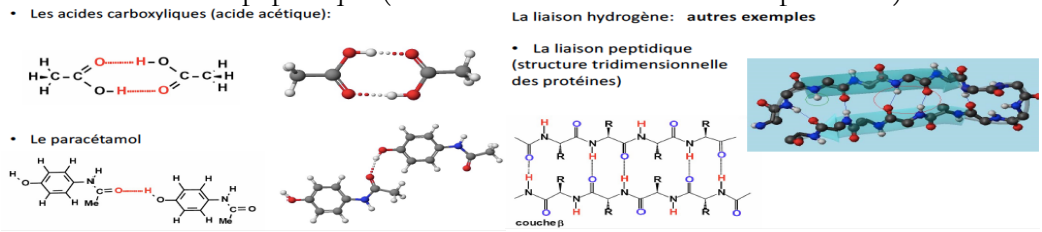


Ainsi une molécule d'eau isolée en phase gazeuse aura des propriétés différentes de celle de l'eau liquide!

La liaison hydrogène est une forme spéciale des interactions dipôle-dipôle.

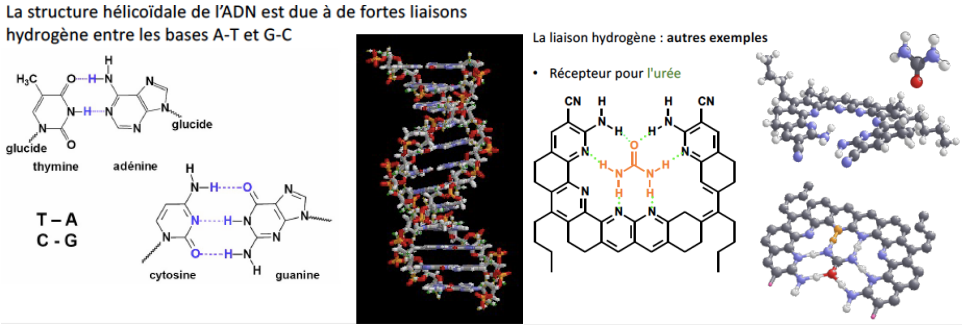
La liaison hydrogène: autres exemples

- Les acides carboxyliques (acide acétique):
- Le paracétamol
- La liaison peptidique (structure tridimensionnelle des protéines)



La liaison hydrogène : l'ADN (acide désoxyribonucléique)

La structure hélicoïdale de l'ADN est due à de fortes liaisons hydrogène entre les bases A-T et G-C

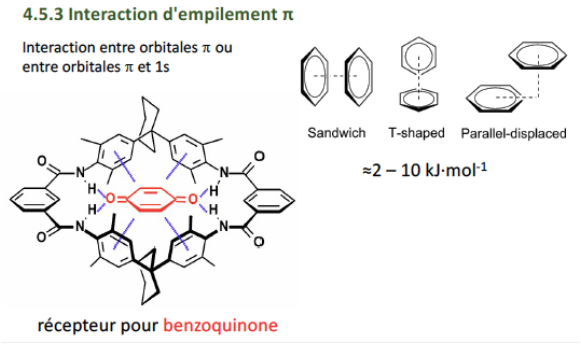


La liaison hydrogène : autres exemples

Récepteur pour l'urée

4.5. 3 Interaction d'empilement π

Interaction entre orbitales p ou entre orbitales p et 1s



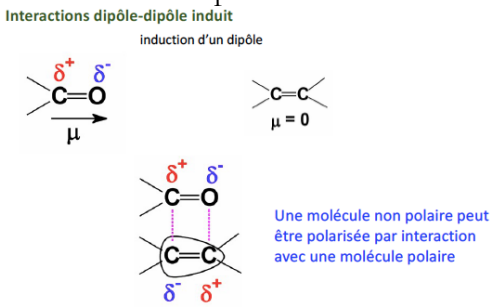
récepteur pour benzoquinone

4.5.4 Interaction de van der Waals

Ce sont des forces d'attraction entre molécules qui regroupent les forces de London (ou forces dispersives) et les forces dipolaires (dipôle-dipôle, dipôle induit)

Interactions dipôle-dipôle induit

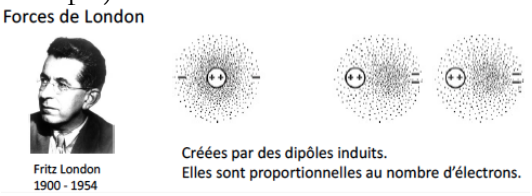
induction d'un dipôle



Une molécule non polaire peut être polarisée par interaction avec une molécule polaire

4.5.4 Forces de London

Atomes et molécules neutres et non polaires (gazes rares, N_2, Br_2, CH_4 et autres alcanes par exemple)



Créées par des dipôles induits.
Elles sont proportionnelles au nombre d'électrons.

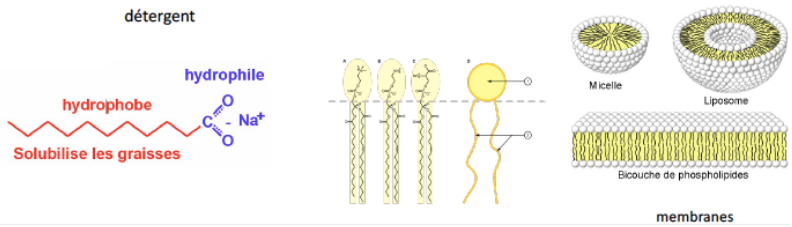
Conséquences des forces de van der Waals:

Interaction entre les molécules à Influences sur les paramètres caractérisant les changements de phase (fusion, ébullition)

Substance	T_{eb} /K	ΔH_{vap} /kJ·mol^{-1}
NaCl	1690	170
H_3COH	337	35
$H_2C{=}CH_2$	170	13,5

Conséquences des forces de van der Waals

Influences sur la solubilité
Détergent



En général:
Un soluté polaire se dissout dans un solvant polaire
Un soluté non polaire se dissout dans un solvant non polaire

4.5.6 Résumé

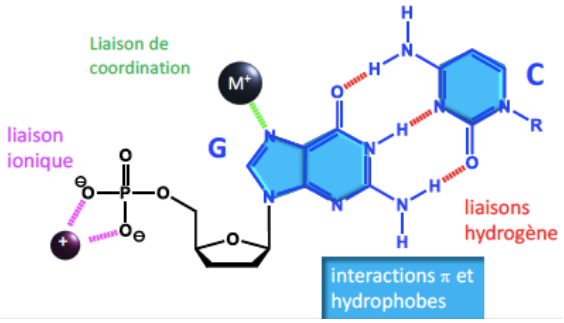
Liste des interactions avec leurs énergies

Interaction	Exemples	E /kJ·mol^{-1}	
Covalente	H-H, O=O, C-C	~150-450	
Ion-ion	Na^+Cl^-	400-500	
Ion-dipôle/ coordination	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	200-400	
Liaison H	H_2O, peptide	20-60	van der Waals
Dipôle-dipôle	Cl_2CO	20-40	
London	CH_4, Ar	5-20	
Interaction π	aromatiques	2-10	

Valeurs typiques: C-C 350 O-H 460 kJ·mol^{-1}
Na^+Cl^- 500 kJ·mol^{-1}
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 320 kJ·mol^{-1}

Note:
Les molécules biologiques sont souvent engagées simultanément dans plusieurs types de liaisons.

Exemple: les bases nucléotides



ConcepTest 5

Concernant les solides trouver la proposition fausse

A) CsCl est un solide ionique cristallin
B) Le diamant est un solide covalent cristallin
C) Le verre classique est un solide cristallin covalent

ConcepTest 6

Concernant les liaisons trouver la proposition fausse
A) La liaison hydrog.ne ne peut se former qu'entre des groupes OH
B) La liaison de coordination est une liaison entre un métal et une molécule ou un anion et peut être covalente ou ionique
C) Les liaisons de Wan der Waals sont beaucoup moins énergétiques que la liaison ionique

LES ASPECTS QUANTITATIFS DE LA RÉACTION CHIMIQUE

5. La réaction chimique :

Stoechiométrie,
équilibre chimique,
thermodynamique,
relation énergie-constante d'équilibre.

Chapitre 5. La réaction chimique

5.1 Stoechiométrie
5.1.1 l'équation chimique
5.1.2 classification des réactions
5.1.3 bilan massique
5.1.4 équilibre chimique
5.1.5 principe de Le Chatelier
5.1.6 Le quotient réactionnel
5.2 Thermodynamique
5.2.1 L'énergie
5.2.2 Système thermodynamique
5.2.3 L'enthalpie H
5.2.4 Changements d'état
5.2.5 Enthalpie standard de formation
5.2.6 Enthalpie de réaction
5.2.7 Entropie
5.2.8 Energie libre de Gibbs

5.1 Stoechiométrie

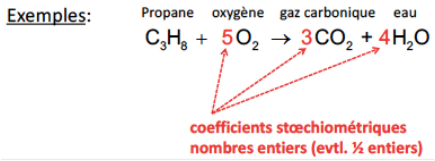
La stoechiométrie (du grec στοιχειον / stoicheion, « élément », et μετρειν / metrein, « mesure »)

5.1.1 l'équation chimique

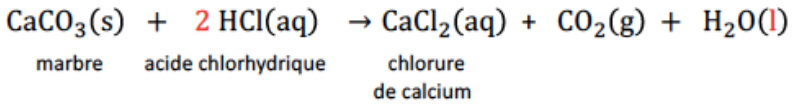
Réactifs → Produits

Equation chimique:
- formule des réactifs et produits
- nombre de molécules, atomes ou ions impliqués

Exemples:



coefficients stoechiométriques nombres entiers (evtl. 1/2 entiers)



5.1.2 classification des réactions

Indications supplémentaires (à droite de la formule)

- (g) phase gazeuse
- (l) phase liquide
- (s) phase solide
- (aq) solution aqueuse

- ↗ dégagement de gaz
- ↓ précipité

$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s)\downarrow + NaNO_3(aq)$

Réactions complètes et équilibres

→ réaction complète g-d (de gauche à droite)
← réaction complète d-g
⇄ équilibre

Quand est-ce qu'une réaction est considéré comme «complète»?
Au moins un des réactifs est épuisé!

Exemple:
Si on fait réagir 0,5 mol de HCl avec 0,25 mol de Ca(OH)2 dans une solution aqueuse on obtient 0,25 mol de CaCl2 et 0,5 mol de H2O. Il ne reste rien du Ca(OH)2 ni du HCl.
Cette réaction est considérée comme complète.

$2\,HCl(aq) + Ca(OH)_2(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + 2\,H_2O(l)$

Equilibre

$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrows 2\,H_2O$

$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$

$\rightleftharpoons$: l'équilibre est déplace à **droite**; il y a beaucoup plus de H_2O que du H_3O^+ et du OH^-.
$\leftrightarrows$: l'équilibre est déplace à **gauche**

Equilibrer une équation chimique

1. Σ atomes(i) gauche/droite
2. Σ charges(i) gauche/droite

$\ldots C_2H_5OH + \ldots O_2 \rightarrow \ldots CO_2 + \ldots H_2O$

2 atomes de carbone ≠ 1 atome de carbone
6 atomes d'hydrogènes ≠ 2 atomes d'hydrogènes
3 atomes d'oxygène = 3 atomes d'oxygène

a) C: mettre 2 CO2
b) H: mettre 3 H2O
c) O: à droite 7, donc 3 O2

$1\,C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

Dosage de l'iode:

$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$
iode — thiosulfate — iodure — tétrathionate

Charges: $2\cdot(-2) = -4$ $2\cdot(-1) + 1\cdot(-2) = -4$

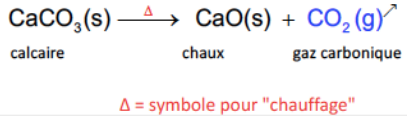
5.1.2 Classification des réactions chimiques

Par type de réaction:

1. Equilibres (en cas général) $N_2(g) + 3\,H_2 \leftrightarrows 2\,NH_3(g)$
   Haber procédé: 200 atm. 450-500 °C
   Ammoniaque: 5e produit chimique en tonnage annuel

(production: > 1,5 • 107 tonnes/an), 2% de l'énergie mondiale

2. Réactions "complètes" (équilibres complètements déplacés)



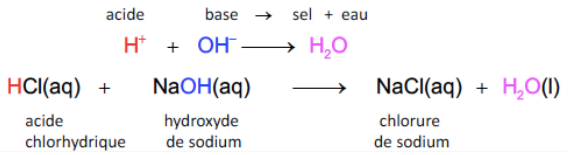
Par catégorie chimique

Transfert de protons (acide – base)
Transfert d'électrons (oxydation – réduction)
Fixation de ligands (complexation)

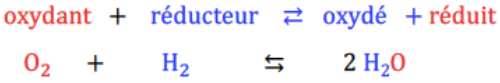
AUTRES:

Précipitation, substitution, dissociation, association, etc…

acide –base (transfert de protons)



Oxydation – réduction (transfert d'électrons)



Précipitation (formation d'un composé insoluble)

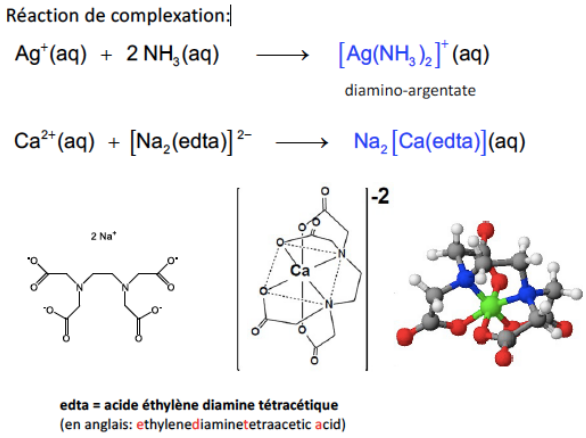


L'hydroxyde d'Al (blanc, floconneux) est utilisé pour clarifier les eaux troubles

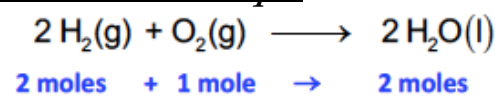
Fixation de substrat (complexation)

cation métallique + ligand(s) ⇾ [complexe]

Réaction de complexation:



5.1.3 bilan massique



Les coefficient stoechiométriques indiquent

• le nombre de molécules

• le nombre de moles n
• les masses m (en g)
des réactifs et des produits d'une réaction.

	$2H_2$	+	O_2	→	$2H_2O$
molécules	2		1		2
moles *n*	2		1		2
masse	2·2=4 g		2·16=32 g		2·18=36 g

C'est la masse qui est conservée et ne pas le nombre de molécules ou de moles!

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

glucose oxygène gaz carbonique eau

1 molécule + 6 → 6 + 6

1 mole + 6 mole → 6 mole + 6 mole

(1 mole contient $6{,}022 \cdot 10^{23}$ particules)

Calcul des MM

$C_6H_{12}O_6$ $6 \cdot 12{,}011 + 12 \cdot 1{,}008 + 6 \cdot 15{,}999 = 180{,}16$ Da (g.mol-1)
O_2 $2 \cdot 15{,}999 = 32{,}00$ Da (g.mol-1)
CO_2 $12{,}011 + 2 \cdot 15{,}999 = 44{,}01$ Da (g.mol-1)
H_2O $2 \cdot 1{,}008 + 15{,}999 = 18{,}02$ Da (g.mol-1)

En grammes:

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

180,16 + 192,00 264,06 + 108,12

372,16 372,18 (différence: arrondi)

Le réactif limitant

Lorsqu'une réaction fait intervenir 2 (ou plusieurs) réactifs, la masse des produits est déterminée par le réactif limitant.

Exemple: Si je fait réagir 180,16 g glucose avec 96 grammes de O2 (3 moles):

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

MM en gramme	180,16	+ 192,00	264,06 + 108,12	
Masse à la fin de la réaction	90,08	0	132,03 + 54,06	Oxygène réactif limitant
Nombre de moles	0.5 mole		3 moles	3 mole

$CaCO_3 + 2\,AcH \rightarrow Ca(Ac)_2 + CO_2 + H_2O$

Exemple:

Ac⁻: acétate CH_3COO^-; AcH: acide acétique CH_3COOH

Peut-on dissoudre 10 g de $CaCO_3$ par 50 mL de vinaigre (5 % en poids AcH, d = 1,0) ?

$CaCO_3$ ($g \cdot mol^{-1}$) $40{,}08 + 12{,}011 + 3 \cdot 15{,}999 = 100{,}09$ Da

$C_2H_4O_2$ ($g \cdot mol^{-1}$) $2 \cdot 12{,}011 + 4 \cdot 1{,}008 \; 2 \cdot 15{,}999 = 60{,}05$ Da

Peut-on dissoudre 10 g de $CaCO_3$ par 50 mL de vinaigre (5 % AcH, d = 1,0) ?

Calcul:

1. 10 g $CaCO_3$ = 10/100,09 [$g/g \cdot mol^{-1}$] = 0,0999 mol

a) Quantité d'acide: 0,05· 50 g = 2,5 g, soit 2,5/60,05 = 0,0416 mol
1 mole de $CaCO_3$ nécessite 2 moles d'AcH
il faut donc 2 x 0,0999 = 0,1998 mol d'AcH

1. On dissoudra au maximum: 0,0416/2 = 0,0208 mol de $CaCO_3$

Il y a donc un défaut de AcH (ou un excès de calcaire).

Réponse: Non, on ne peut pas dissoudre 10 g de calcaire par 50 mL de vinaigre 5%.

5.1.4 équilibre chimique

L'équilibre chimique et la constante d'équilibre

Certaines réactions peuvent être considérées comme étant "complètes".

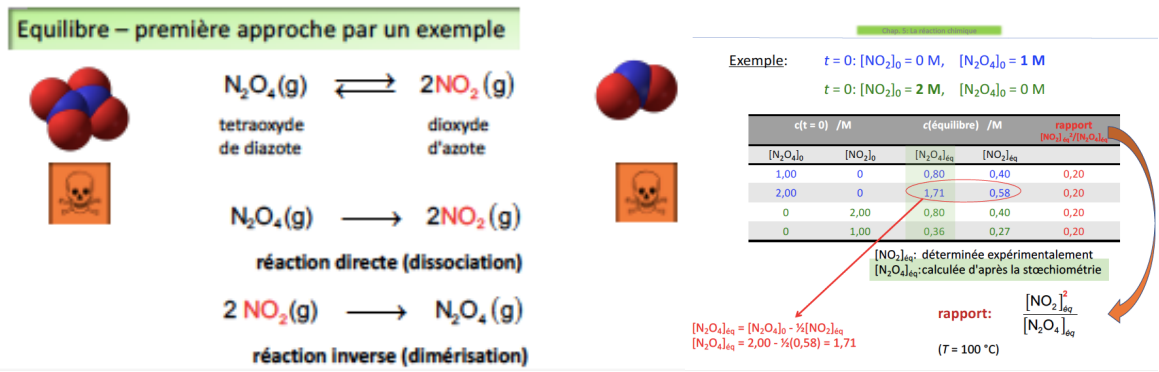
Exemple: $2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$

Mais la plupart des réactions ne le sont pas.

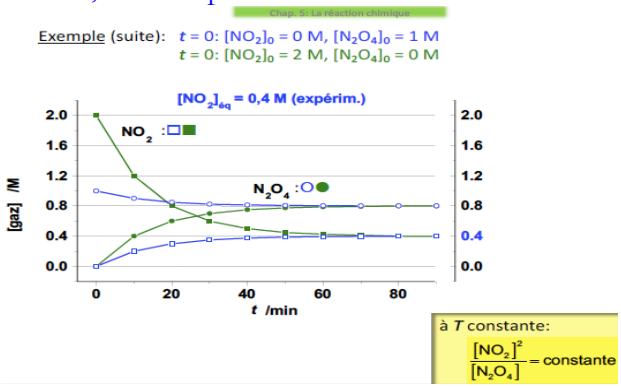
Le système n'évolue pas au-delà d'un certain degré d'avancement correspondant à un état d'équilibre.

C'est le cas général des transformations chimiques
Un équilibre est constitué de **deux réactions**, l'une directe et l'autre inverse.

Equilibre – première approche par un exemple



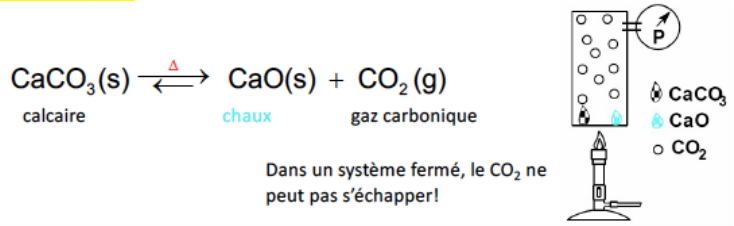
Note: L'équilibre est atteint dans un sens comme dans l'autre, c'est à-dire en partant soit des réactifs, soit des produits



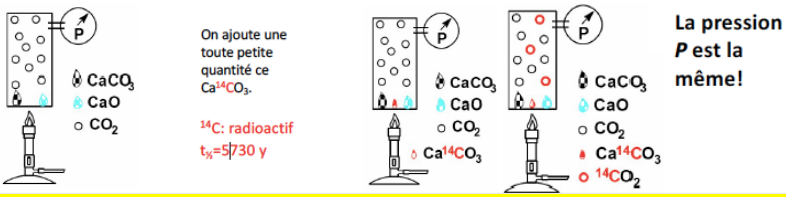
L'équilibre est atteint dans un sens comme dans l'autre

L'équilibre chimique est dynamique

A l'équilibre, la vitesse de la réaction directe est égale à la vitesse de la réaction inverse (équilibre dynamique)



L'équilibre chimique est dynamique – démonstration



A l'équilibre, les réactions directe et inverse ont lieu en même temps, avec la même vitesse: "aucune modification nette n'est observée".

5.1.4 L'équilibre chimique et la constante d'équilibre

C'est le cas général des transformations chimiques

Un équilibre est constitué de deux réactions, l'une directe et l'autre inverse.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Note: L'équilibre est atteint dans un sens comme dans l'autre, c'est à-dire en partant soit des réactifs, soit des produits.

A l'équilibre, la vitesse de la réaction directe est égale à la vitesse de la réaction inverse (équilibre dynamique)

La constante d'équilibre K(T)

Cette notion a été introduit par C. Guldberg et P. Waage en 1864 en Norvège

$$a\,A + b\,B + \ldots \rightleftharpoons x\,X + y\,Y + \ldots$$

$$K(T) = \frac{(a_X)^x \cdot (a_Y)^y \cdot \ldots}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b \cdot \ldots}$$

Les quantités $\boldsymbol{a}_i$ sont les activités à l'équilibre des substances participant à l'équilibre

L'activité d'une substance chimique correspond à la concentration active de la substance.
L'**activité est sans dimension**!

L'activité d'une substance i est donnée par $a_i = \gamma_i \frac{[i]}{[i]^0}$ ou $a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p^0}$

[i]0 est la concentration de référence de la substance i 1 M (convention) p0 est la pression de référence 1 atm (convention)

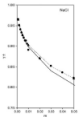
Le coefficient d'activité

γ_i est appelé "coefficient d'activité" (sans unité)

Cette notion a été introduit par C. Guldberg et P. Waage en 1864 en Norvège

Si la solution (ou le gaz) est parfaite, $\gamma_i = 1$

Si la concentration est petite, γ_i tend vers 1



$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons xX + yY + \ldots$$

En chimie générale, on admet que les solutions et les gaz sont parfaits,

ce qui implique $\gamma_i \approx 1$, donc

solution

$$K_C(T) = \frac{[X]^x_{éq} \cdot [Y]^y_{éq} \cdot \ldots}{[A]^a_{éq} \cdot [B]^b_{éq} \cdot \ldots}$$

ou

gaz

$$K_P(T) = \frac{(p_X)^x_{éq} \cdot (p_Y)^y_{éq} \cdot \ldots}{(p_A)^a_{éq} \cdot (p_B)^b_{éq} \cdot \ldots}$$

Loi d'action des concentrations: les activités des solides et des solvants (liquides) valent 1 et n'interviennent pas !

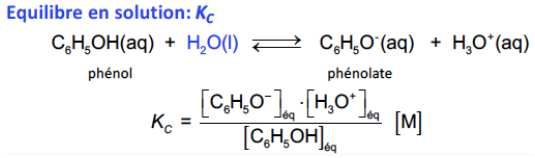
La délicate question des unités

La constante d'équilibre n'a en principe pas d'unités

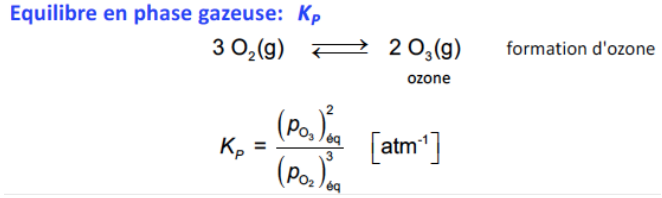
MAIS
-En chimie générale, on utilise les concentrations ou les pressions partielles en lieu et place des activités
-Par conséquent, la constante d'équilibre a souvent une dimension (M^m ou atm^m)
- En fait ce n'est pas correct. Il faudrait multiplier toutes les concentrations (ou pressions partielles) par $\gamma_i/[i]0$ ou $\gamma_i/p0$ (1 M^{-1} ou 1 atm^{-1}) !

L'expression de la constante d'équilibre

Equilibre en solution: K_c



Equilibre en phase gazeuse: K_p

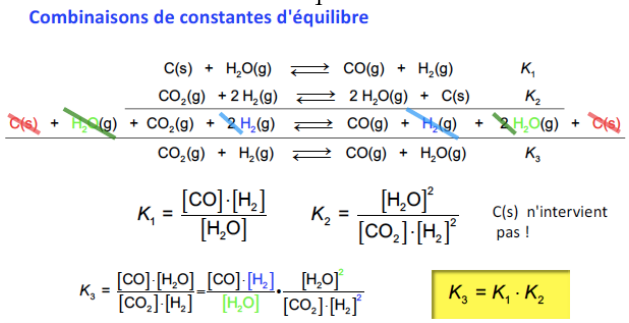


"Unités" de la constante d'équilibre
- sans unité s'il y a le même nombre de particules à gauche et à droite
- M^m (m positive ou négative) pour KC
- atm^m (m positive ou négative) pour KP

Equilibre en phase mixtes: K_M

Note: en général on n'écrit pas l'indice "éq"; il est implicite.

Combinaisons de constantes d'équilibre



La constante d'un équilibre résultant de l'addition de deux (ou plusieurs) équilibres est le produit des constantes de chaque équilibre

Attention à la formulation

Attention à la formulation !

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

$$K_P = \frac{p_{N_2O_4}}{(p_{NO_2})^2} = 1{,}52\ atm^{-1}\ (T = 100°C)$$

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

$$K_P = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{1}{1{,}52\ atm^{-1}} = 0{,}66\ atm$$

Lorsque l'on écrit un équilibre "à l'envers", la constante d'équilibre est l'inverse de la constante de l'équilibre initiale.

Exemples de calcul:

1. Transformation du bicarbonate

L'hydrogènocarbonate de sodium est utilisé comme source de CO2 dans les levures synthétiques et dans certains extincteurs

1. Transformation du bicarbonate

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2\uparrow(g) + H_2O\uparrow(g)$$

hydrogènocarbonate de sodium "bicarbonate" — carbonate de sodium

L'hydrogènocarbonate de sodium est utilisé comme source de CO_2 dans les levures synthétiques et dans certains extincteurs

Admettons que le système soit fermé (sans échange avec l'extérieur).

Sachant que K_P à 125 °C vaut 0,25 atm², calculons les pressions partielles à l'équilibre: $K_P = p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}$

Dans cet exemple!!

a) $p_{CO2} = p_{H2O}$ (1 mole et 1 mole !)
b) $p_{CO2} = p_{H2O} = \sqrt{K_P} = 0{,}5$ atm
c) $P_{tot} = p_{CO2} + p_{H2O} = 1$ atm



2. Formation du phosgène

2. Formation du phosgène

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

monoxyde de carbone — chlore — phosgène **très toxique !!!**



K_C vaut 4,0 M^{-1} à 50 °C.
On met 0,33 mol de CO et 0,33 mol de Cl_2 dans un récipient de 1,5 litres.
Calculer les concentrations à l'équilibre.

Résolution:
1. Poser le problème et choisir la variable
2. Effectuer les calculs

Poser le problème

$t = 0$: $n_{CO} = n_{Cl2} = 0{,}33$ mol; V = 1,5 L, $K_C = 4{,}0\ M^{-1}$ (T = 50°C)

Temps	[CO] /M	[Cl_2] /M	[$COCl_2$] /M
t_0	0,33/1,5 = 0,22	0,33/1,5 = 0,22	0
$t_{éq}$	0,22 - x	0,22 - x	x

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

Calcul

$$K_C = \frac{[COCl_2]}{[CO]\cdot[Cl_2]} = \frac{x}{(0,22-x)^2} = 4,0\,M^{-1}$$

$$4x^2 - 2,76x + 0,1936 = 0$$

$$x = \frac{2,76 \pm \sqrt{7,618 - 3,098}}{8} = 0,079 \text{ ou } 0,61$$

Calcul des concentrations

$[COCl_2]_{éq} = 0,079$ M
$[CO]_{éq} = 0,22 - 0,079 = 0,141$ M
$[Cl_2]_{éq} = 0,22 - 0,079 = 0,141$ M

Vérification

$$K_C = \frac{0,079}{0,141\cdot 0,141} = 3,97\,M^{-1} \approx 4,0\,M^{-1}$$

5.1.5 principe de Le Chatelier

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons xX + yY + \ldots$$

Pour déplacer un équilibre, on peut agir sur

1. Les concentrations des réactif(s), produit(s)
2. La pression (ou le volume)
3. La température

Principe

Le système évolue de manière à s'opposer à la perturbation.

1. Concentrations

1. Concentrations

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

$K_C = 0,56$ $(T = 298$ K$)$

$[CO_2]_{éq} = 0,075$ M $\quad [H_2]_{éq} = 0,060$ M
$[CO]_{éq} = 0,100$ M $\quad [H_2O]_{éq} = 0,025$ M

On ajoute +0,05 M de CO_2, l'équilibre se déplace à droite:

Temps	$[CO_2]$ /M	$[H_2]$ /M	[CO] /M	$[H_2O]$ /M
t_o	0,125	0,060	0,100	0,025
$t_{éq}$	0,125 - x	0,060 - x	0,100 + x	0,025 + x

$$K_C = 0,56 = \frac{(0,1+x)\cdot(0,025+x)}{(0,125-x)\cdot(0,060-x)}$$

Résolution $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$

$0,44x^2 + 0,2286x - 0,0017 = 0$
$x = (-0,2286$ ou $0,235)/0,88$ $\quad x = 0,0073$ M ou $-0,527$ M

Donc: $[CO_2]$ $0,125 - 0,0073 = 0,1187$ M
$[H_2]$ $0,060 - 0,0073 = 0,0527$ M
$[CO]$ $0,100 + 0,0073 = 0,1073$ M
$[H_2O]$ $0,025 + 0,0073 = 0,0323$ M

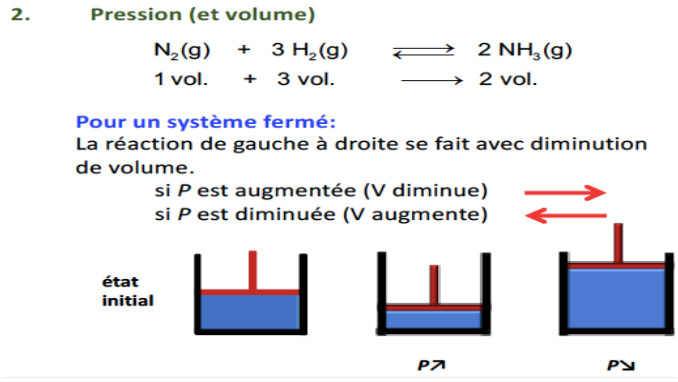
Vérification

$K_C = (0,1073)\cdot(0,0323) / (0,0527)\cdot(0,1187) = 0,554$

Note: Si l'on ajoute CO(g) ou H_2O(g), l'équilibre de déplace à gauche !

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

2. Pression (et volume)



Pour un <u>système fermé</u>:
La réaction de gauche à droite se fait avec diminution de volume.

- si P est augmentée (V diminue)
- si P est diminuée (V augmente)

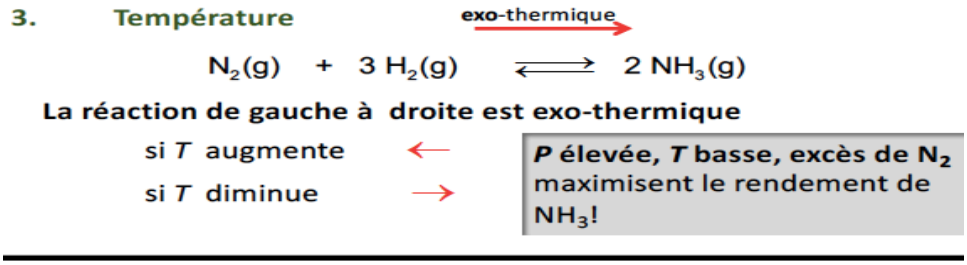
Note:
Si la pression du système augmente par l'ajout d'un gaz inerte sans modifier le volume, la composition à l'équilibre n'est pas modifiée car les pressions partielles des composants restent inchangées.

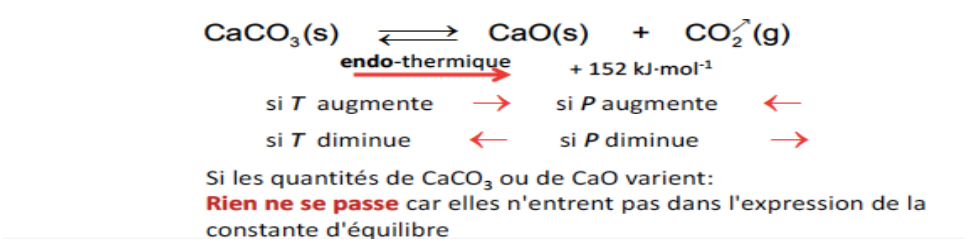
Raisonnement:
Déterminer si les concentrations (ou pressions partielles) changent

a) **P augmente ou diminue: correspond à un changement de volume, donc à un changement des concentrations**.
$p_i=(n_i/V)RT$: V change ---» pression partielle p_i change

b) **Ajout d'un gaz inerte: le volume ne change pas, les concentrations ne changent pas**.
$p_i=(n_i/V)RT$: n_i et V ne changent pas ---» p_i pour les participants de la réaction ne changent pas, mais la pression totale $P= \Sigma p_i$ augmente parce qu'on a ajouté un composé inerte (p_{inerte})

3. Température





5.1.6 Le quotient réactionnel

Au début d'une réaction conduisant à un équilibre, les concentrations des produits et réactifs ne correspondent pas à leurs valeurs à l'équilibre.

Le rapport de concentrations qui correspond à la définition de la constante d'équilibre s'appelle le quotient réactionnel Q

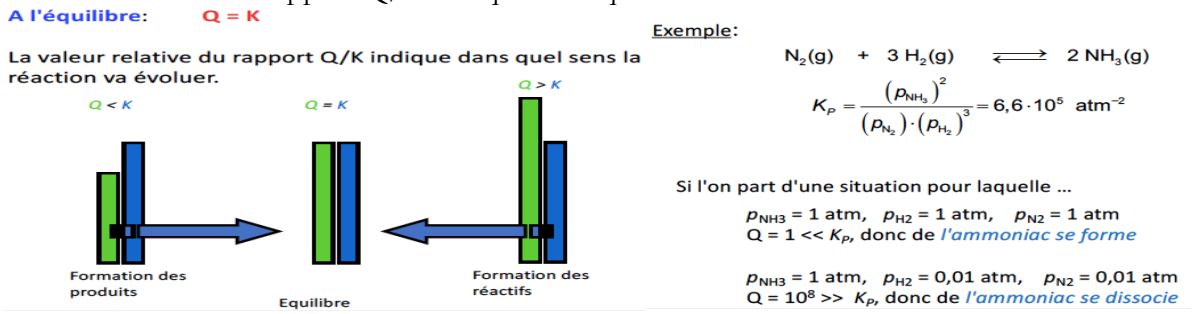
$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons xX + yY + \ldots$$

$$Q_C = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y \cdot \ldots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \ldots} \quad \rightarrow \quad K_C = \frac{[X]_{éq}^x \cdot [Y]_{éq}^y \cdot \ldots}{[A]_{éq}^a \cdot [B]_{éq}^b \cdot \ldots}$$

$$Q_P = \frac{(p_X)^x \cdot (p_Y)^y \cdot \ldots}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b \cdot \ldots} \quad \rightarrow \quad K_P = \frac{(p_X)_{éq}^x \cdot (p_Y)_{éq}^y \cdot \ldots}{(p_A)_{éq}^a \cdot (p_B)_{éq}^b \cdot \ldots}$$

A l'équilibre: Q = K

La valeur relative du rapport Q/K indique dans quel sens la réaction va évoluer.



ConcepTest 1

Concernant les réactions chimiques trouver la proposition fausse

A) Dans une réaction à l'equilibre les concentrations des reactifs et des produits ne changent plus

B) Dans une réaction à l'equilibre les réactifs ne se transforment plus en produits

C) Dans une réaction chimique équilibrée la somme des atomes et des charges sont les même a gauche et a droite

ConcepTest 2

Concernant la constante d'équilibre trouver la proposition fausse

A) L'activité peut etre remplacé par la concentration pour une solution diluée

B) L'unité de la constante d'équilibre pour une réaction impliquant des gaz est toujours l'atm

C) Les activités des solides n'interviennent pas dans la constante d'équilibre

ConcepTest 3

Concernant e principe de le Chatelier trouver la proposition fausse

A) Si la concentration de l'un des réactifs est augmentée la réaction se déplace vers la droite

B) Si le nombre de molécules augmente (de gauche à droite) dans une réaction impliquant des gaz cette réaction sera favorisée par une augmentation de la pression

C) Une augmentation de température favorise une réaction endothermique

5.2 Thermodynamique

Transformation de la matière:

- peut-il avoir une transformation spontanée ?
- jusqu'ou la transformation va-t-elle se faire ?

Processus spontané: un processus qui se déroule dans un système sans intervention externe
Attention: le processus peut être très lent

la **thermodynamique**

- L'étude des transformations de l'énergie d'une forme à une autre
- Les lois sont le résultats de l'expérience ne nécessitent pas de modèle microscopique

5.2.1 L'énergie

L'énergie Unité: Joule $1\ J = 1\ kg.\ m^2.s^{-2}$

"Capacité à effectuer un travail ou à fournir de la chaleur, la lumière ou du mouvement".

- **énergie cinétique** $E_c = 1/2\ m.v^2$
- **énergie potentielle** E_P
- **énergie chimique**: la photosynthèse utilise l'énergie du soleil

Le métabolisme d'un être vivant traduit l'ensemble des échanges énergétiques qui se déroulent de façon continue dans son organisme.
Il est le résultat d'une suite de réactions chimiques, les unes (exothermiques) fournissant l'énergie nécessaire à d'autres (endothermiques) pour avoir lieu

Exemple: Photosynthèse
Réaction endo-énergétique qui consomme de l'énergie

Réaction exo-énergétique qui libère de l'énergie

Exemple: Photosynthèse



$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) + \text{énergie} \longrightarrow \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6(s)} + 6\ O_2(g)$$

Réaction endo-énergétique qui consomme de l'énergie

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) + \text{énergie}$$



Réaction exo-énergétique qui libère de l'énergie

Réaction exo-énergétique qui libère de l'énergie

L'énergie chimique est emmagasinée dans les liaisons chimiques.
Elle peut être récupérée sous forme de

- Chaleur (souvent)
- Electricité
- Energie mécanique (moteur à explosion)
- Lumière (bougies)

5.2.2 Système thermodynamique

L'ensemble "syst.me + extérieur" est appel. "univers".

Ce qui sort du syst.me est "perdu" par lui: signe négatif –
Ce qui entre dans le système a un signe positif +

Système **isolé**: sans échange de matière et d'énergie avec l'extérieur
Système **fermé**: sans échange de matière avec l'extérieur
Système **ouvert**: échanges de matière et d'énergie avec l'extérieur

1ère loi de la thermodynamique

L'énergie totale de l'univers est constante.

5.2.3 L'enthalpie H

Energie interne (U):

l'énergie nécessaire pour créer un système (former les molécules, mettre ensemble les molécules pour former un gaz, liquide ou solide à une température T)

Energie thermique ou chaleur (q):

si on transf.re de la chaleur à un système à volume constante cela amène à un changement de l'énergie interne; cela se manifeste normalement par une augmentation de la température et/ou un changement de l'.tat physique (gaz ↔liquide ↔solide).
Quand l'énergie est transféré sous forme de chaleur et aucun autre processus ne se produit, $\Delta U=q$ (système à parois rigides).

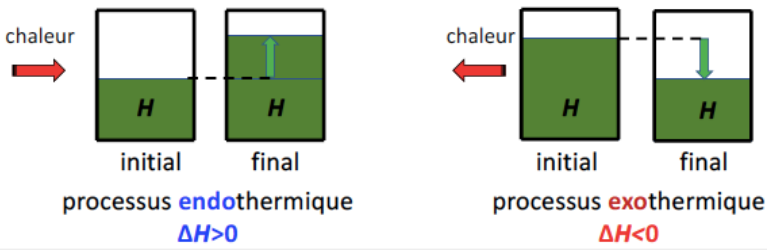
l'enthalpie H :

Un transfert de chaleur à pression constante se manifeste par un changement de l'enthalpie H. En chimie on travaille souvent à pression constante ("isobare").

Transformation:

H est une "fonction d'état": $\Delta H = H_{final} - H_{initial}$

→ "ne dépend pas de l'histoire de l'échantillon"



Sommaire-4 2021

Attention: Les sommaires représentent que des extraits des cours. L'examen comprendra le cours complète et ne pas seulement les sommaires.

La constante d'équilibre K(T) en chimie générale

La constante d'équilibre K(T) en chimie générale

La constante d'équilibre *K(T)* en chimie génerale

$$a\,A + b\,B + \ldots \rightleftharpoons x\,X + y\,Y + \ldots$$

$$K_C(T) = \frac{[X]_{éq}^{x} \cdot [Y]_{éq}^{y} \cdot \ldots}{[A]_{éq}^{a} \cdot [B]_{éq}^{b} \cdot \ldots} \quad \text{ou} \quad K_P(T) = \frac{(p_X)_{éq}^{x} \cdot (p_Y)_{éq}^{y} \cdot \ldots}{(p_A)_{éq}^{a} \cdot (p_B)_{éq}^{b} \cdot \ldots}$$

Loi d'action des concentrations: les activités des solides et des solvants (liquides) valent 1 et n'interviennent pas

- sans unité s'il y a le même nombre de particules à gauche et à droite
- M^m (m positive ou négative) pour K_C
- atm^m (m positive ou négative) pour K_P

Principe de Le Chatelier

Principe de Le Chatelier

Pour déplacer un équilibre, on peut agir sur

1. Les concentrations des réactif(s), produit(s)
2. La pression (ou le volume)
3. La température

Principe : Le **système évolue de manière à s'opposer à la perturbation.**

Il n'y a pas d'exception

1. Concentrations

1. Concentrations

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

ajout de H_2

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

ajout de CO

2. Pression (et volume)

Pour un syst.me fermé (volume constante et aucune particule peut échapper):

- Si la pression **augmente,** le système réagira en favorisant le sens de réaction produisant le **plus petit nombre de molécules de gaz** afin de rétablir la pression (volume diminue).
- Si la pression **diminue**, le système réagira en favorisant le sens de réaction produisant le **plus grand nombre de molécules de gaz afin** de rétablir la pression.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$
1 vol. → 2 vol.

Pression augmente

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$
1 vol. → 2 vol.

Pression diminue

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$
1 vol. + 3 vol. → 2 vol.

Pression augmente

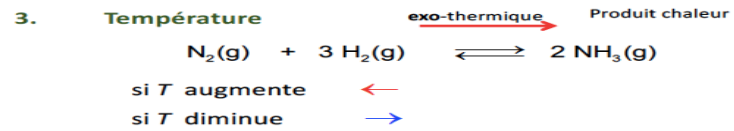
$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$
1 vol. + 3 vol. → 2 vol.

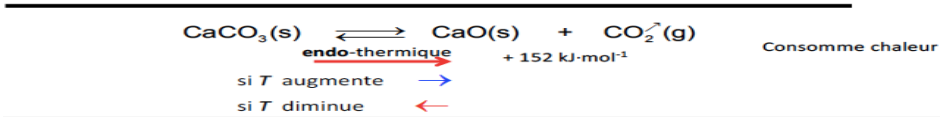
Pression diminue

4. Température

exo-thermique = Produit chaleur

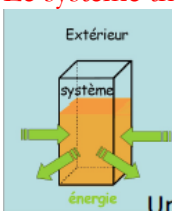
endo-thermique = Consomme chaleur





5.2.2 Le système thermodynamique

Le système thermodynamique



L'ensemble "système + extérieur" est appelé "univers".

- Ce qui sort du syst.me est "perdu" par lui: signe négatif
- Ce qui entre dans le syst.me a un signe positif +

Système isolé: sans échange de mati.re et d'énergie avec l'extérieur

Système fermé: sans échange de mati.re avec l'extérieur

Système ouvert: échanges de matière et d'énergie avec l'extérieur

1ère loi de la **thermodynamique** : **L'énergie totale de l'univers est constante**

Un transfert de chaleur à pression constante se manifeste par un changement de l'enthalpie H. En chimie on travaille souvent à pression constante ("isobare").

5.2.3 L'enthalpie H

Energie interne (U):

l'énergie nécessaire pour cr.er un syst.me (former les molécules, mettre ensemble les molécules pour former un gaz, liquide ou solide à une è une température T)

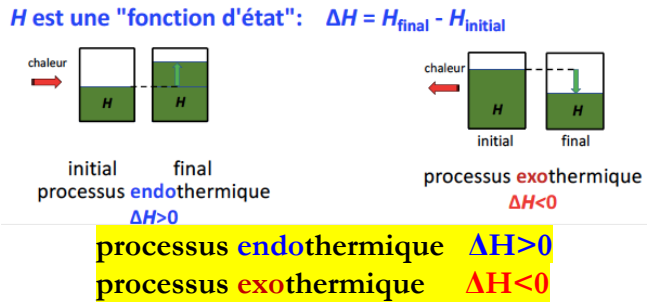
Energie thermique ou chaleur (q):

si on transfère de la chaleur à un système à volume constant cela amène à un changement de l'énergie interne (ΔU); cela se manifeste normalement par une augmentation de la température et/ou un changement de l'état physique (gaz ↔liquide ↔solide).

l'enthalpie H :

Un transfert de **chaleur à pression constante** se manifeste par un changement de **l'enthalpie H** (ΔH) (H= U+PV). En chimie on travaille souvent à pression constante ("isobare").

Transformation: H est une "fonction d'état": $\Delta H = H_{final} - H_{initial}$



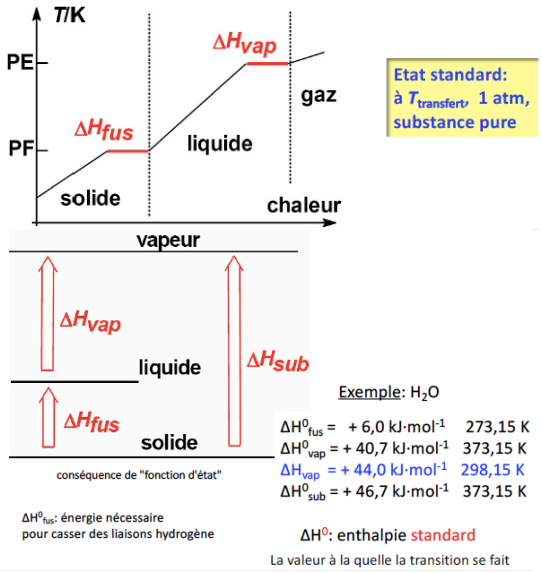
processus endothermique ΔH>0
processus exothermique ΔH<0

5.2.4 Enthalpie et Changements d'état

Enthalpie et changements d'état

- fusion $\Delta H_{fus} = H_{liq} - H_{sol}$ (solide à liquide)
- vaporisation $\Delta H_{vap} = H_{gaz} - H_{liq}$ (liquide à gaz)
- sublimation $\Delta H_{sub} = H_{gaz} - H_{sol}$ (solide à gaz)

Etat standard: à Ttransfert, 1 atm, substance pure



ΔH^0: enthalpie standard = La valeur à la quelle la transition se fait

ΔH^0 fus: énergie nécessaire pour casser des liaisons hydrogène

Enthalpies standard de changement d'état*

Substance	Formule	Point de fusion (K)	ΔH°_{fus} kJ·mol^{-1}	Point d'ébullition (K)	ΔH°_{vap} kJ·mol^{-1}
acétone	CH_3COCH_3	177,8	5,72	329,4	29,1
ammoniac	NH_3	195,4	5,65	239,7	23,4
argon	Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
benzène	C_6H_6	278,6	10,59	353,2	30,8
éthanol	C_2H_5OH	158,7	4,60	351,5	43,5
hélium	He	3,5	0,021	4,22	0,084
mercure	Hg	234,3	2,292	629,7	59, 3
méthane	CH_4	90,7	0,94	111,7	8,2
méthanol	CH_3OH	175,2	3,16	337,2	35, 3
eau	H_2O	273,2	6,01	373,2	40,7 (44,0 à 25°C)

*Ces valeurs correspondent à la température de changement d'état. L'exposant ° signifie que le changement d'état a lieu sous 1 atm et que la substance est pure.

5.2.5 Enthalpie standard de formation

Enthalpie standard de formation

Réactions chimiques:

ΔH^0 = variation d'enthalpie dans les conditions standard réactifs et produits purs, 1 atm ($1{,}014.\ 10^5$ Pa)

Etat standard de la glace: glace pure sous 1 atm
Un soluté dans une solution liquide est dans son état standard si sa concentration est 1 M.

L'enthalpie standard de réaction d'une réaction chimique dans les conditions standard:

$$A + B + \ldots \ldots \rightarrow C + D + \ldots \qquad \Delta H^0_r$$

ΔH^0_r: enthalpie de réaction (en kJ)

L'enthalpie standard de formation ΔH^0_f d'une substance est la variation d'enthalpie de la réaction chimique qui conduit à sa formation à partir des éléments:

$$A + B + \ldots \ldots \rightarrow \text{substance} \qquad \Delta H^0_r$$

ΔH^0_r: enthalpie de réaction (en kJ)
A, B: éléments

ΔH^0_f (en kJ.mol-1) = ΔH^0_r pour 1 mole à 1 atm (dans l'état standard)

Par définition:

- est nulle pour les éléments
- ΔH^0_f (élément) = 0
- dans leur forme la plus stable

Souvent on ajoute la température de 25 ÆC (298 K) aux conditions standard

Quelques valeurs en kJ·mol^{-1}:

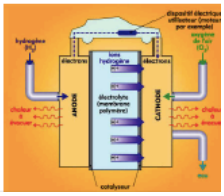
$CO_2(g)$	-393,5	$CH_4(g)$	-74,9
$CO(g)$	-110,5	$C_3H_8(g)$	-103,8
$H_2O(l)$	-285,8	$C_8H_{18}(l)$	-250,0
$H_2O(g)$	-241,8	$C_2H_5OH(l)$	-277,7
$NH_3(g)$	-46,2	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1260

Exemple: distinction entre ΔH^0_r et ΔH^0_f : pile à combustible

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

$\Delta H^0_r = -571{,}6$ kJ

2 moles de H_2O sont produit, donc
$\Delta H^0_f(H_2O) = \Delta H^0_r / 2$ mol = -285,8 kJ·mol^{-1}.
(Enthalpie standard de formation se réfère à 1 mole de substance formée)



5.2.6 Enthalpie de réaction

Enthalpie de réaction

Réactifs (R) --» Produits (P)

5.2.6 Enthalpie de réaction

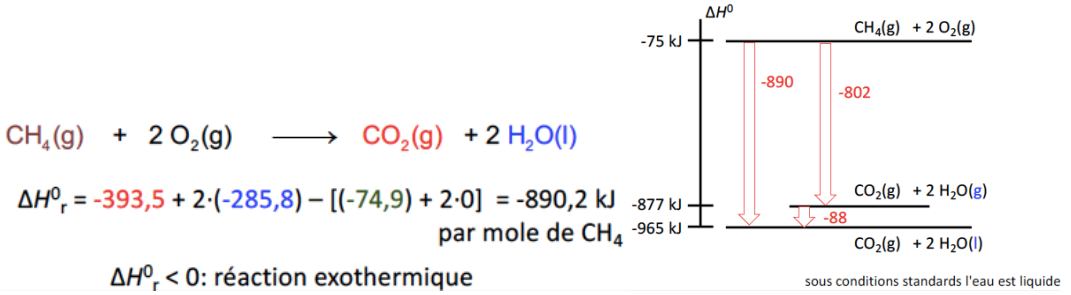
Réactifs (R) → Produits (P)

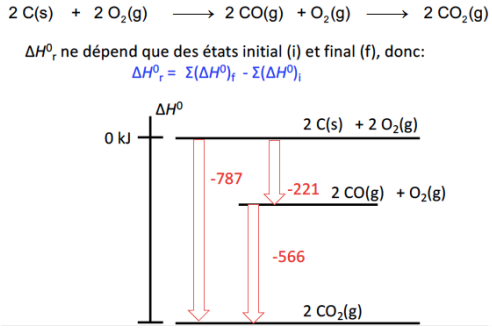
$$\Delta H^0_r = \sum n_P \cdot (\Delta H^0_f)_P - \sum n_R \cdot (\Delta H^0_f)_R$$

$CO_2(g)$	-393,5	$CH_4(g)$	-74,9
$CO(g)$	-110,5	$C_3H_8(g)$	-103,8
$H_2O(l)$	-285,8	$C_8H_{18}(l)$	-250,0
$H_2O(g)$	-241,8	$C_2H_5OH(l)$	-277,7
$NH_3(g)$	-46,2	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1260

en kJ ou kJ. mol-1, n = coefficients stoechiométriques

ΔH^0_f = enthalpies de formation dans les conditions standards





Exercice: combustion de l'essence (octane)

Combien perd-on d'énergie si 10% de 2 moles d'octane sont brulée en CO et non au CO_2?

$CO_2(g)$	-393,5	$CH_4(g)$	-74,9
$CO(g)$	-110,5	$C_8H_{18}(g)$	-103,8
$H_2O(l)$	-285,8	$C_8H_{18}(l)$	-250,0
$H_2O(g)$	-241,8	$C_2H_5OH(l)$	-277,7
$NH_3(g)$	-46,2	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1260

$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(g)$

$\Delta H^0_r = 16\cdot(-393,5) + 18\cdot(-241,8) - 2\cdot(-250) = \mathbf{-10'148\ kJ}$

$2\ C_8H_{18}(l) + 17\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO(g) + 18\ H_2O(g)$

$\Delta H^0_r = 16\cdot(\mathbf{-110,5}) + 18\cdot(-241,8) - 2\cdot(-250) = \mathbf{-5'620\ kJ}$

Bilan: $\Delta H^0_r = 0,9\cdot(-10148) + 0,1\cdot(-5620) = -9'695$ kJ

perte en %: [-10148 – (-9695)]/-10148·100 = 4,5 %

Exercice: la photosynthèse

Pour convertir un changement de température en énergie, nous devons connaitre **chaleur spécifique**, C,
le rapport entre la chaleur fournie et la hausse de température produite :
C= chaleur fournie / hausse de température produite= C= q /ΔT

Exercice: la photosynthèse

$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) + \text{énergie} \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$

Calculer l'énergie nécessaire pour synthétiser 1 g de glucose

$\Delta H^0_r = -1260 - [6\cdot(-393,5) + 6\cdot(-285,8)] = +2816\ kJ\cdot mol^{-1}$

$MM\ \ 6\cdot12 + 12\cdot1 + 6\cdot16 = 180\ g\cdot mol^{-1}$

pour 1 g de glucose: 15,6 kJ -A l'inverse, la combustion de 1 g de glucose fournit 15,6 kJ!

Pour convertir un changement de température en énergie, nous devons connaître **chaleur spécifique**, C, le rapport entre la chaleur fournie et la hausse de température produite :
C= chaleur fournie / hausse de température produite= C= q /ΔT

La chaleur spécifique de H_2O (C) vaut 4,18 $kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$
15,6 kJ permettent l'élévation de la température d'un litre d'eau de 3,7 K.

$q = \Delta H = C \cdot \Delta T$

5.2.7 Entropie S

L'entropie S

Réaction "spontanée": Il semble évident que des réactions fortement exothermiques (ΔH^0_r très négative) se déroulent spontanément

Mais: à 0° C $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H^0_{fus} = +6$ kJ mol^{-1}
et c'est spontané !

Aussi: $NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ $\Delta H^0_r = +6,4$ kJ mol^{-1}
(à 20° C) *et c'est spontané !*

ENTROPIE

L'entropie *S* est la mesure du désordre d'un système
Unité: $J\cdot K^{-1}$, $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

L'entropie S est la mesure du désordre d'un système
Ainsi:

S(gaz) > S(liquide) > S(solide)

Entropie standard (à la T de transition per mole):

S^0: $H_2O(g)$ 188,7 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$H_2O(l)$ 69,6 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$H_2O(s)$ 47,9 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

S mesure aussi l'uniformité d'un système

1 L NaCl 1M + 1 L NaCl 0,01 M S_1
2 L NaCl 0,505 M S_2
$S_1 < S_2$



L'encre dans l'eau

Variation de l'entropie

$\Delta S_r = \Sigma n_P(S)_P - \Sigma n_R(S)_R$

" 0 " pour les conditions standard

élément	S^0, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	élément	S^0, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
C(s, diamant)	2,38	He(g)	126,2
C(s, graphite)	5,74	O_2(g)	205,1
C(g)	158,0	N_2(g)	191,6
Br_2(l)	152,2	Fe(s)	27,28
Br_2(g)	245,5	Al(s)	28,33

Attention: S^0 d'un élément n'est pas zéro

- **Fusion de la glace**:
  ΔS^0_{fus} = 69,6 – 47,9 = + 21,7 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ (l'ordre diminue)
- **$N_2O_4 \rightarrow 2\ NO_2$**
  1 part. 2 part. $\Delta S^0_r > 0$
- **$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2\ NH_3$**
  4 part. 2 part. $\Delta S^0_r < 0$

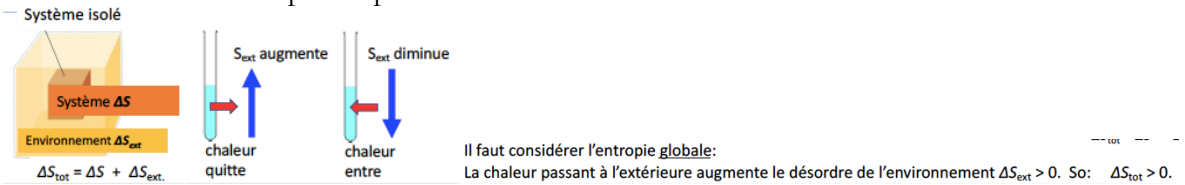
Deuxième principe (loi) de la thermodynamique

Une transformation d'un système thermodynamique isolé s'effectue avec augmentation de l'entropie globale:

Il y a création d'entropie ΔSr > 0

Variation de l'entropie

Mais : Si on regarde le processus de la formation de glace
ΔS^0= - 21,7 J. K^{-1}. mol^{-1} à 0°C
Cela se passe spontanément et $\Delta S^0 < 0$!



Il faut considérer l'entropie globale : $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{ext}$
L'entropie du syst.me (eau, glace) diminue, mais le processus est exothermique.
La chaleur passant à l'extérieure augmente le désordre de l'environnement $\Delta S_{ext} > 0$.
Globalement on trouve $\Delta S_{tot} > 0$.

Pour savoir si la réaction du système est spontanée il faut tenir compte de ΔS et de la chaleur transférée (ΔH).

5.2.8 Energie libre de Gibbs

L'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs)

Processus favorables:

$\Delta H_r < 0$ (exo-énergétique) et $\Delta S_r > 0$

et si $\Delta H_r < 0$ et $\Delta S_r < 0$? ou $\Delta H_r > 0$ et $\Delta S_r > 0$?

Enthalpie libre: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ Unité: kJ, kJ·mol^{-1}

Enthalpie libre d'une réaction chimique:

Réactifs (R) --» Produits (P)

$$\Delta G_r = \Sigma n_{Prod}(\Delta G)_{Prod} - \Sigma n_{Réact}(\Delta G)_{Réact}$$

" 0 " pour les conditions standard : 298K, 100kPa (1 atm)

5.2.8.a. Relation avec l'avancement de la réaction

Relation avec l'avancement de la réaction

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ Unité: kJ, kJ·mol^{-1}

ΔGr détermine le sens dans lequel une réaction se déroule:

si $\Delta G_r < 0$ les produits se forment à partir des réactifs (réaction spontanée)

si $\Delta G_r > 0$ les réactifs se forment à partir des produits

si $\Delta G_r = 0$ la réaction est à l'équilibre

Energie libre de la réaction ΔG_r et

Energie libre standard de la réaction ΔG^0_r :

ΔG^0r : est la différence des ΔG0 f des produits purs et des réactants purs:

$\Delta G^0_r = \Sigma n_P(\Delta G_f^0)_{Prod} - \Sigma n_R(\Delta G_f^0)_{Réact}$ $\Delta G_f{}^0$ des éléments est zéro par définition

ΔG_r : est l'énergie libre de la réaction à une position arbitraire mais définie du mélange de réaction

$$\Delta G_r = \Delta G^0_r + RT \cdot \ln Q$$

$\Delta G_f{}^0$ des éléments est zéro par définition.

5.2.8.b.Relation avec la constante d'équilibre

Relation avec la constante d'équilibre

$\Delta G_r = \Delta G^0_r + RT.\ \ln Q$

ΔG^0_r calculée à partir des ΔH^0_f et S^0_f tabulées (ou des ΔG^0_f tabulées)

Q est calculée à partir des concentrations ou pressions partielles actuelles

à l'équilibre (Q = K): $\Delta G_r = 0 = \Delta G^0_r + RT.\ \ln K$

$$\Delta G^0_r = - RT \cdot \ln K$$

En conséquence

ΔG^0_r donne la "**position de l'équilibre**" lorsque l'équilibre est atteint

ΔG_r donne le "**sens de la réaction**" pour atteindre l'équilibre

Relation avec la constante d'équilibre

ΔG_r donne le "**sens de la réaction**" pour atteindre l'équilibre

$\Delta G_r = - RT \cdot \ln K + RT \cdot \ln Q = \Delta G^0_r + RT \cdot \ln Q$

Cas: $Q < K$ $\Delta G_r < 0$ Q doit augmenter pour arriver à l'équilibre. La reaction se deplace vers la droite

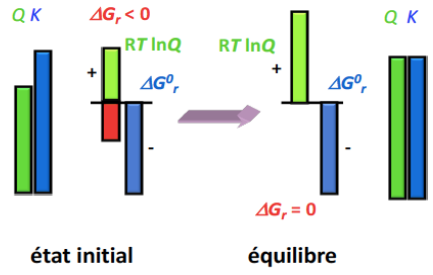
Moins de produits que a l'équilibre

Cas: $Q = K$ $RT \cdot \ln K = RT \cdot \ln Q$ $\Delta G_r = 0$ Equilibre

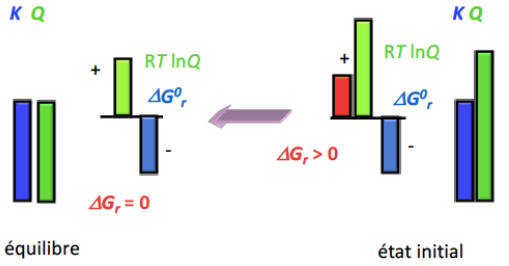
Cas: $Q > K$ $\Delta G_r > 0$ Q doit diminuer pour arriver a l'equilibre. La reaction se deplace vers la gauche

Illustrations **Premier cas: $Q < K$** (les deux sont > 1)

$\Delta G_r = \Delta G^0_r + RT \cdot \ln Q$



Illustrations **Second cas: $Q > K$** (les deux sont > 1)



Puisque $\Delta G_r = - RT \cdot \ln K + RT \cdot \ln Q = \Delta G^0_r + RT \cdot \ln Q$

Puisque $\Delta G_r = - RT \cdot \ln K + RT \cdot \ln Q = \Delta G^0_r + RT \cdot \ln Q$

Avec la relation $\Delta G^0_r = - RT \cdot \ln K$ on utilise K_C, K_P ou K_M

Exemple: position d'un équilibre

$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ $\Delta H^0_r = +58\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta S^0_r = +176\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

A 298 K:

$\Delta G^0_r = +58 - 298 \cdot 0{,}176 = +6\ kJ \cdot mol^{-1}$

La constante de l'équilibre: pour $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ $K_P = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = ???\ atm$

vaut $\ln K_P\ (298) = -\frac{\Delta G^0_r}{RT} = -\frac{6}{8{,}31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = -2{,}42$

donc $K_P\ (298) = e^{-2{,}42} = 0{,}09\ atm$

A température ambiante, l'équilibre est déplacé à gauche $N_2O_4(g) \leftarrow 2\ NO_2(g)$

La valeur de ΔG^0_r = correspond aux conditions standard:
P = 1 atm et les substances dans leur état standard (gaz, liquide, solution); souvent on pose aussi T = 298 K.

Note sur la valeur de R:

8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹ ou 0,0821 l·atm·K⁻¹·mol⁻¹

(0,00831 kJ·K⁻¹·mol⁻¹)

mais dans le cas

$\ln K = -\frac{\Delta G^0_r}{RT}$ On utilise R = 0,00831 kJ·K⁻¹·mol⁻¹

ΔG^0_r is in kJ mole⁻¹

Exemple: position d'un équilibre

$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ $\Delta H^0_r = +58\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta S^0_r = +176\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

A 298 K:

$\Delta G^0_r = +58 - 298 \cdot 0{,}176 = +6\ kJ \cdot mol^{-1}$

La constante de l'équilibre: pour $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ vaut

$\ln K_P\ (298) = -\frac{\Delta G^0_r}{RT} = -\frac{6}{8{,}31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = -2{,}42$

donc $K_P\ (298) = e^{-2{,}42} = 0{,}09\ atm$

La constante de l'équilibre: pour

A température ambiante, l'équilibre est déplacé à gauche $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

Quelle constante "K" faut-il utiliser avec la relation $\Delta G^0_r = - RT \cdot \ln K$? K_C, K_P ou K_M ?

La valeur de ΔG^0_r = correspond aux conditions standards:
P = 1 atm et les substances dans leur état standard (gaz, liquide, solution); souvent on pose aussi T = 298 K.

Donc, on doit utiliser cette relation avec K_C, K_P ou K_M.

Elle ne peut pas être utilisée avec une constante K_C recalculée à partir de K_P ou K_M (mixte).

Note sur la valeur de R:
8,31 J. K^{-1}. mol^{-1} ou 0,0821 l. atm . K^{-1}. mol^{-1} (0,00831 $kJ.K^{-1}.mol^{-1}$)
à utiliser de manière cohérente!

5.2.8.c. Influence de la température

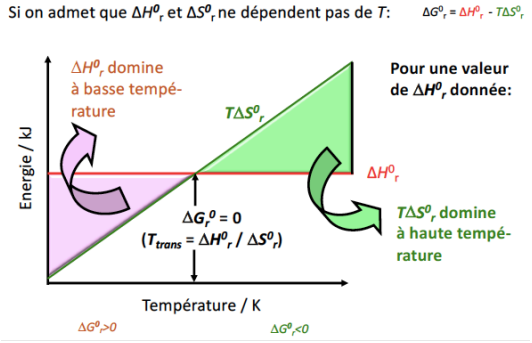
Influence de la température

Si l'on part des réactifs purs, et $\Delta H^0_r > 0$ et $\Delta S^0_r > 0$ avec $\Delta G^0_r > 0$ alors $K < 1$ et la réaction de gauche à droite n'est pas spontanée

Mais: $\Delta G^0_r = \Delta H^0_r - T\Delta S^0_r$ (ΔG^0_r est une fonction de la température !)

On peut donc trouver une température, T_{trans}, au-dessus de laquelle ΔG^0_r devient < 0 (si l'on suppose que ΔH^0_r et ΔS^0_r ne varient pas avec la température)!

Si on admet que ΔH^0_r et ΔS^0_r ne dépendent pas de T:



Reprenons l'exemple de

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ $\quad \Delta H^0_r = +58\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S^0_r = +176\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

A 398 K:
si $\Delta H(398) = \Delta H(298)$ et $\Delta S(398) = \Delta S(298)$

$\Delta G^0_r = 58 - 398\cdot 0{,}176 = \mathbf{-12\ kJ\cdot mol^{-1}}$!

$\ln K_P(398) = 12 / (8{,}31\cdot 10^{-3}\cdot 398) = +3{,}63 > 0 \quad K_P > 1$

$K_P(398) = 37{,}7$ atm

L'équilibre est déplacé à droite.
La température pour laquelle K devient plus grands que 1 vaut:

$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$

$$T_{trans} \geq \frac{58}{0{,}176} = 329{,}5\ K\ (56{,}3\,°C)$$

Un autre exemple:

$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ $\quad \Delta H^0_r = -92{,}2\ kJ\cdot mol^{-1}$ (favorable), $\Delta S^0_r = -198\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ (défavorable)

$\Delta G^0_r\,(298) = -92{,}2 - 298\cdot(-0{,}198) = -33{,}2\ kJ\cdot mol^{-1}$!
$\ln K_P(298) = -(-33{,}2) / (8{,}31\cdot 10^{-3}\cdot 298) = +13{,}4 > 0$
$K_P(298) = 6{,}6\cdot 10^5\ atm^{-2}$

Si ΔH_r *et* ΔS_r sont indépendants de la température :

$\Delta G^0_r\,(498) = -92{,}2 - 498\cdot(-0{,}198) = +6{,}4\ kJ\cdot mol^{-1}$!
$\ln K_P(498) = -(6{,}4) / (8{,}31\cdot 10^{-3}\cdot 498) = -1{,}54 < 0$
$K_P(498) = 0{,}21\ atm^{-2}$ ← !!!

$T_{K<1} > (-92{,}2 / -0{,}198) > 465{,}7\ K \quad (+192{,}5\ °C)$

Influence de la température sur la constante d'équilibre K

Influence de la température sur la constante d'équilibre K

Influence de la température sur la constante d'équilibre *K*

Relation de Van 't Hoff

$\Delta G^0_r(T_1) = -RT_1 \ln K(T_1) = \Delta H^0_r - T_1\Delta S^0_r$
$\Delta G^0_r(T_2) = -RT_2 \ln K(T_2) = \Delta H^0_r - T_2\Delta S^0_r$

$\ln K(T_1) - \ln K(T_2) = -\Delta H^0_r(1/RT_1 - 1/RT_2)$

$$\ln\frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{\Delta H^0_r}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

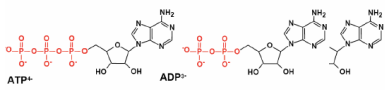
$$\ln\frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{\Delta H^0_r}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right)$$



Jacobus Henricus Van 't Hoff 1852 – 1911 (Premier P.N. en chimie 1901)

Résumé

- $\Delta G_r < 0$ réaction spontanée exergonique ($Q < K$)
- $\Delta G_r > 0$ réaction non spontanée endergonique ($Q > K$)
- $\Delta G_r = 0$ équilibre ($Q = K$)



$ATP^{4-} + H_2O \longrightarrow ADP^{3-} + H_2PO_4^-$
$\Delta G^0_r = -30{,}9\ kJ\cdot mol^{-1}$

Réaction spontanée à 298 K si l'on part des réactifs

ConcepTest 4

Concernant l'enthalpie trouver la proposition juste

A) Le ΔH_r est négatif pour une réaction endothermique
B) Le ΔH^0_f est la variation d'enthalpie nécessaire pour former une mole de substance à partir des éléments stables à l'état standard
C) Le ΔH^0_r se calcule à partir des ΔH^0_f par la formule $\Delta H^0_r = \sum (\Delta H^0_f)_P - \sum (\Delta H^0_f)_R$

ConcepTest 5
Concernant l'entropie trouver la proposition fausse
A) L'entropie des éléments stables à l'état standard est 0
B) L'entropie augmente dans la réaction
$2\ C_8H_{18}\ (l) + 25\ O_2\ (g) \ldots 16\ CO_2\ (g) + 18\ H_2O (g)$
C) L'entropie du liquide est plus petite que celle du gaz

ConcepTest 6
Concernant l'énergie libre trouver la proposition fausse
A) L'énergie libre est influencée par la température
B) Si $\Delta G_r < 0$ la réaction est spontanée
C) $\Delta G^0_r = -RT \cdot \ln Q$

Aspects quantitatifs

6. Réactions de fixation de ligands :

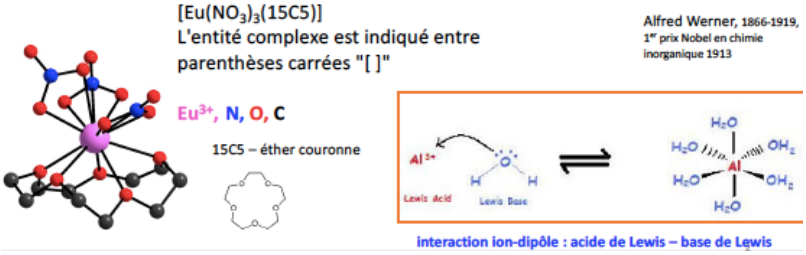
Complexation,
Dissociation électrolytique,
Sphères de coordination,
Classification des ligands,
Formation des complexes,
effets chélate et macrocyclique,
relation avec la thermodynamique.

Chapitre 6. Réactions de fixation de ligands
6.1 Définitions
6.2 Formations des complexes
6.3 Aspects thermodynamiques

6.1 Définitions

Un complexe est constitué d'un ion métallique entouré de particules (chargées ou neutres) appelées ligands, liées à lui par des
• liaisons de coordination : acide de Lewis – base de Lewis

$[Eu(NO_3)_3(15C5)]$ L'entité complexe est indiqué entre parenthèses carrées "[ ]"



interaction ion-dipôle : acide de Lewis – base de Lewis

6.1.a. Les règles de Werner:

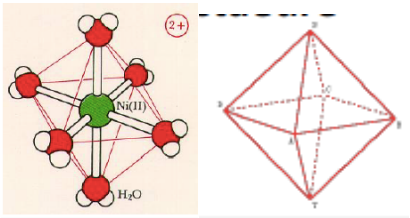
Les règles de Werner :

1) Les ions métalliques ont 2 types de "valence":
   la valence primaire = n.o. (nombre d'oxydation)
   la valence secondaire = nombre de coordination (nombre d'atomes liés au métal)
2) La valence primaire est "satisfaite" par des ions
3) La valence secondaire est "satisfaite" par des ions ou des molécules neutres
4) Les ligands satisfaisants la valence secondaire pointent vers des directions fixes de l'espace

Règles pour la détermination du nombre d'oxydation (n.o.) (à appliquer dans l'ordre !)

1. Σ(n.o.) = charge du complexe
2. Charge du complexe –somme charges des ligands =n.o. métal
3. n.o. = 0 H_2O, NH_3, CO
5. n.o. = - 1 F (et halogénures*), OH
6. n.o. = -1 H
7. n.o. = - 2 O (sauf peroxydes), S
8. n.o = -3 N

Remarques:
1. Les n.o. ne sont que des entités formelles et ne traduisent pas toujours une réalité physique
2. Les n.o. sont ainsi indiqués par des chiffres romains entre "()": Fe(II) = fer au n.o. +2, Cl(-I) = chlorure au n.o. -1

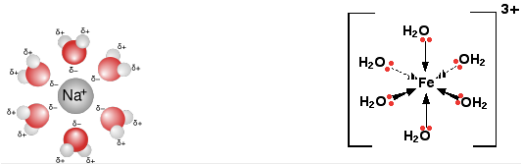


Valence primaire: Ni^{2+} à 2 Cl^-.
Valence secondaire: 6 atomes d'oxygène des 6 molécules d'eau
Arrangement selon un octaèdre

Solvatation (hydratation)

En solution aqueuse, les ions métalliques sont hydratés.
solide ionique + solvant polaire --» ions solvatés
dissociation électrolytique des ions

Dissolution des sels dans l'eau résulte dans la formation de complexes:



Nombres de coordination et géométrie des aqua-ions métalliques:

alcalins (Na^+, K^+, ..)	6 – 8(?)	sphère, pas bien défini
alcalino-terreux (Ca^{2+} , Sr^{2+} , ...)	8-10 (?)	sphère, pas bien défini
métaux d (Ni^{2+} , Fe^{3+} , ...)	6	octaèdre
métaux 4f (La^{3+} , Gd^{3+} ,…)	8-9	sphère

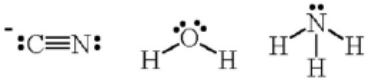
6.1.b. Interactions ion métallique – ligand: acide de Lewis – base de Lewis

Interactions ion métallique – ligand: acide de Lewis – base de Lewis

• métaux alcali, alcalino-terreux – atomes polarisés ou chargés du ligand (H2O, SO_4^{2-} …)
Essentiellement electrostatique $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$

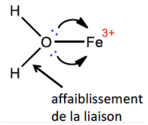
• métaux d (acide de Lewis) – atomes donneurs d'électron des ligands (base de Lewis) $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$,$[Co(NH_3)_6]^{3+}$,

Intéractions plutot covalents



6.1.c. La fixation d'un ligand sur un cation modifie ses propriétés

La fixation d'un ligand sur un cation modifie ses propriétés

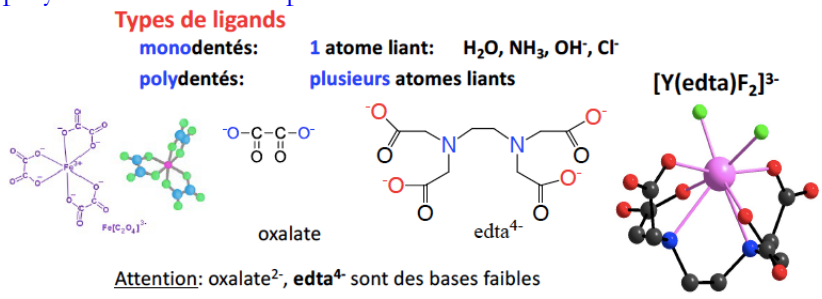


Affaiblissement de la liaison
Les propriétés acido-basiques de l'eau sont modifiées.

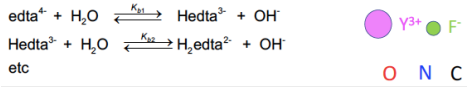
6.1.d. Types de ligands

Types de ligands

monodentés: 1 atome liant: H_2O, NH_3, OH^-, Cl^-
polydentés: plusieurs atomes liants



Attention : $oxalate^{2-}$, $edta^{4-}$ sont des bases faibles



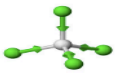
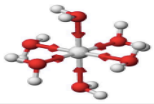
Le pH joue un rôle important dans la formation du complexe

6.1.e. Géométrie des complexes

Géométrie des complexes

- Linéaire
- Plane
- Tétraèdre
- Octaèdre

Géométrie des complexes:

linéaire	$[Ag(NH_3)_2]^+$	
plane	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	
tétraèdre	$[Mn(Cl)_4]^{2-}$	
octaèdre	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	

6.2 Formations des complexes

Les complexes se forment à partir des ions solvatés

Exemple: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ formation en étapes successives

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + NH_3(aq) \rightleftarrows [Co(H_2O)_5(NH_3)]^{3+} + H_2O(l) \qquad K^f_1$$

aqua-ions

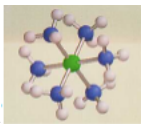
$$[Co(H_2O)_5(NH_3)]^{3+} + NH_3(aq) \rightleftarrows [Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+} + H_2O(l)\ ) \qquad K^f_2$$

etc.....

$$[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+} + NH_3(aq) \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{3+} + H_2O(l) \qquad K^f_6$$

$$K^f_1 = \frac{[Co(H_2O)_5(NH_3)]^{3+}}{[Co(H_2O)_6]^{3+} \cdot [NH_3]}$$

$$K^f_2 = \frac{[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+}}{[Co(H_2O)_5(NH_3)]^{3+} \cdot [NH_3]} \qquad \text{etc...}$$



Les K^f_i sont les constantes de formation (ou de stabilité) successives, tabulées sous forme de $\log K^f_i$.

Par commodité, on groupe parfois les étapes:

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 2NH_3(aq) \rightleftarrows [Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+} + 2H_2O(l)$$

La constante d'un tel équilibre est appelée constante globale de formation (ou stabilité) et est noté **β**.

$$\beta_2 = \frac{[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+}}{[Co(H_2O)_6]^{3+} \cdot [NH_3]^2} = K^f_1 \cdot K^f_2$$

$$\frac{\cancel{[Co(H_2O)_5(NH_3)]^{3+}}}{[Co(H_2O)_6]^{3+} \cdot [NH_3]} \cdot \frac{[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+}}{\cancel{[Co(H_2O)_5(NH_3)]^{3+}} \cdot [NH_3]}$$

Les **β** sont aussi tabulées sous la forme de $\log\beta_2$ ($\log\beta_2 = \log K_1 + \log K_2$)

En résumé (et en simplifiant l'écriture)

En résumé (et en simplifiant l'écriture)

$$M + L \rightleftarrows ML \qquad K^f_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$

$$ML + L \rightleftarrows ML_2 \qquad K^f_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]}$$

etc

$$ML_{n-1} + L \rightleftarrows ML_n \qquad K^f_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]}$$

$$M + nL \rightleftarrows ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = K_1 \cdot K_2 \cdot \ldots . K_n$$

$$\beta_n = \prod_{i=n} K_i$$

p.13/ 24

Exemple: le complexes argentodiammine



$Ag^+(aq) + NH_3(aq) \rightleftarrows [Ag(NH_3)]^+(aq)$

$[Ag(NH_3)]^+(aq) + NH_3(aq) \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+(aq)$

n	K_n	β_n	$\log\beta_n$
1	$7{,}1\cdot10^3$	$7{,}1\cdot10^3$	3,85
2	$2{,}3\cdot10^3$	$1{,}6\cdot10^7$	7,21

Remarques:

1. Plus K^f_i, respectivement βi, est grand, plus le complexe est stable
2. En général, les K^f_i successifs diminuent
3. Les constantes de dissociation K^d_i sont parfois données : $K^d_i = (K^f_i)\text{-}1$, $\log K^d_i = -\log K^f_i$

6.3 Aspects thermodynamiques

Aspects thermodynamiques

$$\Delta G^0_f = -RT\cdot lnK^f = \Delta H^0_f - T\Delta S^0_f$$

$[ML_i]$ est stable si $K^f > 1$, donc $\ln K^f > 0$ et $\Delta G^0_f < 0$

Stabilisation enthalpique ou entropique

ΔH^0_f < 0 liaison M-L plus "fort" que M-OH_2

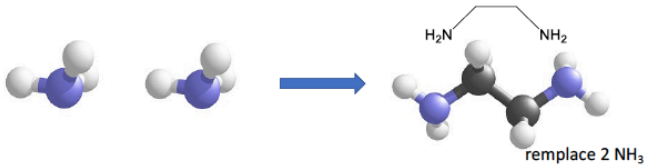
ΔS^0_f > 0 ligands polydentés (chélate, macrocycles)

Le nombre de particules est le même à gauche et à droite, par conséquent en première approximation:

Effet entropique ≈0 et $\Delta G^0_f \approx \Delta H^0_f$ stabilisation enthalpique

Effet chélate: démonstration sur les complexes de nickel

Remplaçons les 2 NH3 par un ligand bidenté, l'éthylènediamine ("en"):

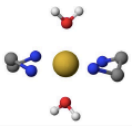


$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + en(aq) \rightleftarrows [Ni(H_2O)_4(en)]^{2+} + 2H_2O$

$K_1 = 4{,}5\cdot10^7\ M^{-1}$, $\Delta G^0_1 = -43{,}7\ kJ\cdot mol^{-1}$

$[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+} + en(aq) \rightleftarrows [Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+} + 2H_2O$

$K_2 = 2{,}2\cdot10^6\ M^{-1}$, $\Delta G^0_2 = -36{,}2\ kJ\cdot mol^{-1}$



≈

Effet chélate: démonstration sur les complexes de nickel (suite)

Les ΔG^0_f sont plus négatifs pour la formation de $[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}$ que de $[Ni(H_2O)^2(NH_3)_4]^{2+}$,donc les complexes sont plus stables.

Comparons : $\Delta\Delta G^U_f = \{\Delta G^U_f(en) - \Delta G^U_f(NH_3)\}$

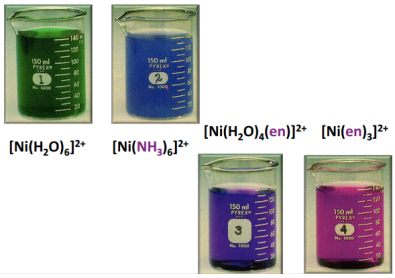
$\Delta\Delta G^0_f$ = -14,9 kJ·mol^{-1} pour l' étape 1

$\Delta\Delta G^0_f$ = -18,8 kJ·mol^{-1} pour l' étape 2

En première approximation, on peut admettre que $E_{liaison}$ Ni--NH_3 ≈ $E_{liaison}$ Ni--NH_2-R.

La stabilisation additionnelle est donc de nature entropique (facteur » 1000 sur K)!

Effet chélate (χελος)



Effet macrocyclique

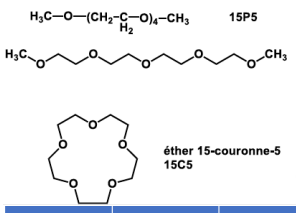
Plus subtil! Comparons ces deux ligands pentadentés

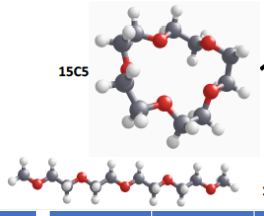
$[La(NO_3)_3(H_2O)_5]$ + **15P5** ⇄ $[La(NO_3)_3(15P5)]$ + + **5 solv**

$K^0_f = 1{,}1 \cdot 10^5\ M^{-1}$

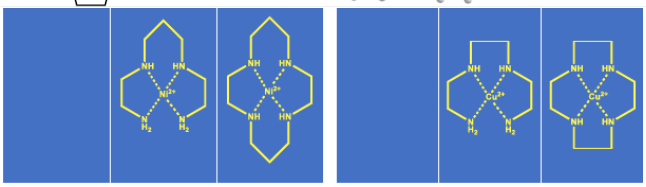
$[La(NO_3)_3(H_2O)_5]$ + **15C5** ⇄ $[La(NO_3)_3(15C5)]$ + + **5 solv**

$K^0_f = 3{,}0 \cdot 10^6\ M^{-1}$





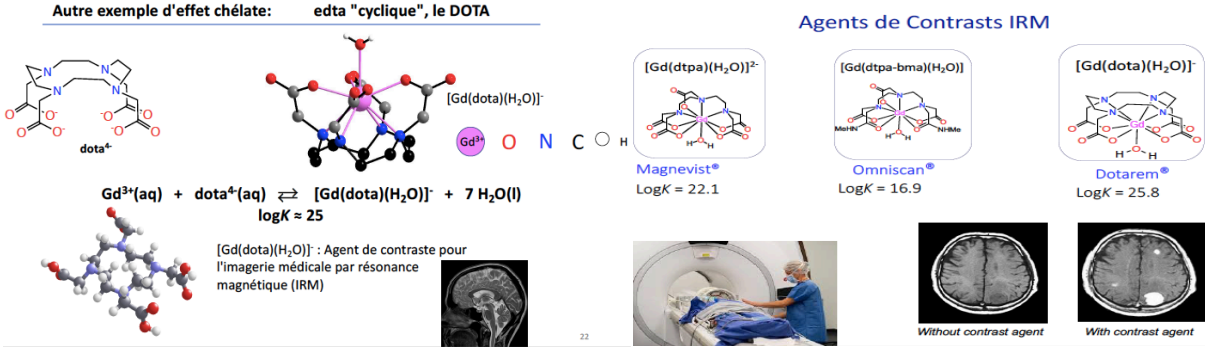
Le complexe avec 15C5 est plus stable: Il faut moins de travail conformationel

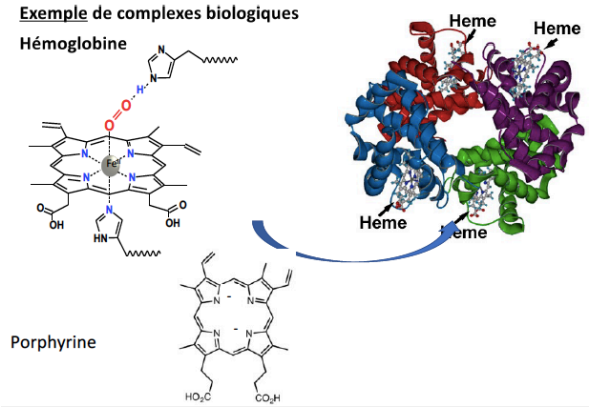


log *K*	15,3	22,2	log *K*	20,1	24,8
ΔG (kJ mol^{-1})	-88	-132,5	ΔG (kJ mol^{-1})	-115	-141
ΔH (kJ mol^{-1})	**-71**	**-130**	ΔH (kJ mol^{-1})	-91	-77
TΔS (kJ mol^{-1})	17	2,5	TΔS (kJ mol^{-1})	**24**	**64**
	stabilisation enthalpique			stabilisation entropique	

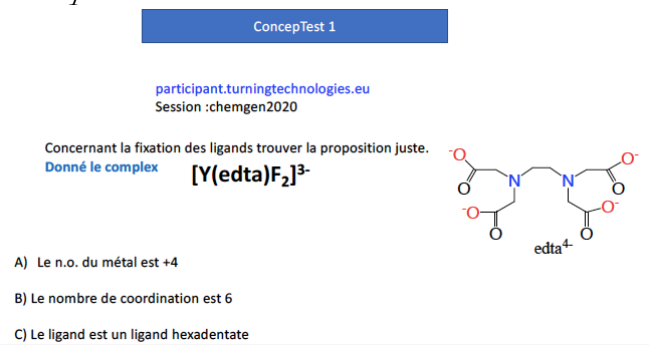
stabilisation enthalpique
stabilisation entropique

Autre exemple d'effet chélate: edta "cyclique", le DOTA





ConceptTest 1



7. Réactions de transfert de protons :

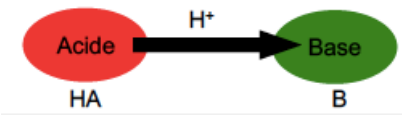
Produit ionique et notion de pH, calcul du pH et p OH, effet tampon, titrages.

Chapitre 7. Les réactions de transferts de protons

- 7.1 Définitions
  - acides et bases
  - pH et pOH
  - constante d'acidité Ka et de basicité Kb
- 7.2 Calculs de pH et pOH
- 7.3 Solutions tampons
- 7.4 Titrages acide/base
- 7.5 Récapitulation

7.1 Définition d'acide et de base selon Brønsted et Lowry

Johannes Brønsted (1879 - 1947)
Thomas Lowry (1874-1936)



Acide = donneur de proton(s)
HA --» A- + H+
base = accepteur de proton(s)
B + H+ --» BH+

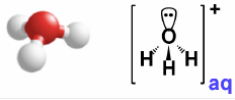
Réactions de transferts de protons: équilibre acide/base

ex. : $HCl(aq) + H_2O(l) \dashrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$
HCl = acide chlorhydrique

7.1.a. Dissociation d'un acide HA en solution aqueuse

Dissociation d'un acide HA en solution aqueuse :
$HA(aq) + H_2O(l) \dashrightarrow H_3O^+(aq) + A^-(aq)$

Dans l'eau, le proton H+ est sous la forme H_3O^+



H_3O^+ = cation «hydronium»
pyramide trigonale

7.1.b. Réaction d'une base B en solution aqueuse:

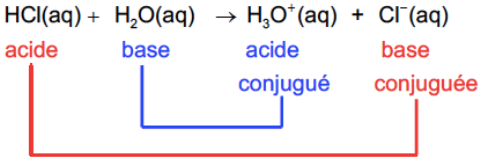
Réaction d'une base B en solution aqueuse:
$B(aq) + H_2O(l) \dashrightarrow BH^+(aq) + OH^-(aq)$



OH^- = anion «hydroxyde»
linéaire

7.1.c. Acides et bases forment des «paires conjuguées»

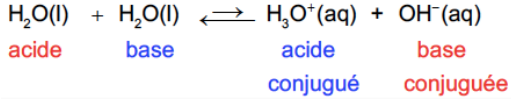
Acides et bases forment des «paires conjuguées»
$HA(aq) + H_2O(l) \dashrightarrow H_3O^+ aq) + A^-(aq)$

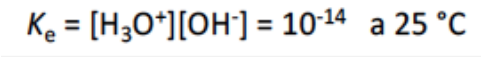




7.1.d. Autoprotolyse de l'eau

Autoprotolyse de l'eau
H2O peut agir comme un acide ou comme une base: L'eau est «amphiprotique»





Dans l'eau pure à 25 °C : $[H_3O^+] = [OH^-] \cong 10^{-7}\ M$
La concentration en ions H_3O^+ et OH^- est très basse dans de l'eau pure.
⇨ faible conductivité de l'eau distillée

7.1.d.1. Eau pure

Eau pure
$[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ M

Trois types de solutions aqueuses :

$[H_3O^+] = [OH^-]$	neutre	pH = 7
$[H_3O^+] > [OH^-]$	acide	pH < 7
$[H_3O^+] < [OH^-]$	basique	pH > 7

Définition du pH (mesure de la concentration de H_3O^+):

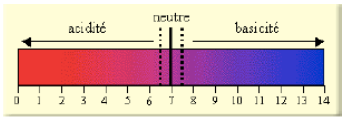
p = opérateur de "puissance" = "$-\log_{10}$"

$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$ $\quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$

Pour plus de rigueur, il faudrait utiliser l'activité α et non la concentration de H_3O^+.
Pour les solutions diluées, α ≈ [ ].
Ce n'est pas forcément le cas des solutions physiologiques, comme le sang par exemple.

Concentration de H_3O^+ : Échelle de pH

pH = -log $[H_3O^+]$
Plus la solution est acide, plus la concentration en H3O+ est grande et donc plus la valeur du pH est basse.



pH = 7 : pH de l'eau pure



pH de quelques produits courants

Dans l'eau, l'échelle de pH va de 0 (très acide) à 14 (très basique)

Force d'un acide : constante d'acidité K_a = constante d'équilibre

$$HA(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]}$ constante d'acidité (HA / A-) $pK_a = -\log K_a$

Force d'une base : constante de basicité K_b

$$B(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows BH^+(aq) + OH^-(aq)$$

$K_b = \frac{[BH^+]\cdot[OH^-]}{[B]}$ constante de basicité (B / BH+) $pK_b = -\log K_b$

K_a et pK_a des quelques acides à 25°C

$pK_a = -\log_{10}(K_a)$







Nom	Formule	K_a	pK_a
Ac. chlorhydrique	HCl	10^8	-8
Ac. nitrique	HNO_3	100	-2
Ac. acétique	CH_3COOH	$1{,}8.10^{-5}$	4,74
Ac. hypochloreux	HClO	$4{,}0.10^{-8}$	7,40
Ac. cyanhydrique	HCN	$6{,}2.10^{-10}$	9,21
Ac. phosphorique	H_3PO_4	$6{,}9.10^{-3}$	2,16
	$H_2PO_4^-$	$6{,}2.10^{-8}$	7,21
	HPO_4^{2-}	$4{,}8.10^{-13}$	12,32
Ac. sulfurique	H_2SO_4	10^3	-3
	HSO_4^-	10^{-2}	2

Acide fort: $K_a >> 1$, $pK_a < 0$

Relation entre le pK_a pour un acide et le pK_b de sa base conjuguée

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[NH_3]}{[NH_4^+]} = 5{,}71\cdot10^{-10}\ M$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = 1.78\cdot10^{-5}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[H_3O^+]\cdot[NH_3]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = [H_3O^+]\cdot[OH^-] = 1{,}00\cdot10^{-14}\ M$$

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14} = K_e$$

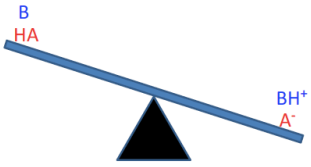
$$pK_a + pK_b = 14 \quad \text{à } 298K$$

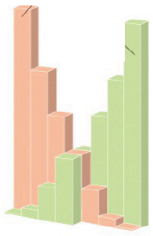
Attention: cette relation n'est valable que pour une paire d'acide/base conjugués ou de base/acide conjugués

Balançoire à bascule des couples acide-base conjuguées

$K_a \cdot K_b = 10^{-14} = K_e$

$pK_a + pK_b = 14$ à 298K





$pK_a + pK_b = 14$

Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible !
Plus une base est forte, plus son acide conjugué est faible !

7.2 Calculs de pH et pOH

Acides forts: $K_a >> 1$, $pK_a < 0$
L'équilibre est à droite, HA est (presque) totalement dissociés !

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$[H_3O^+] = [HA]_0 = c_a$ => $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(c_a)$

Exemples:
$c_a = 0.1$ M HCl, $pH = -\log(0.1) = 1.00$
$c_a = 10^{-3}$ M HCl, $pH = -\log(10^{-3}) = 3.00$
$c_a = 10^{-5}$ M HCl, $pH = -\log(10^{-5}) = 5.00$
~~$c_a = 10^{-8}$ M HCl, $pH = -\log(10^{-8}) = 8.00$~~ Faux !

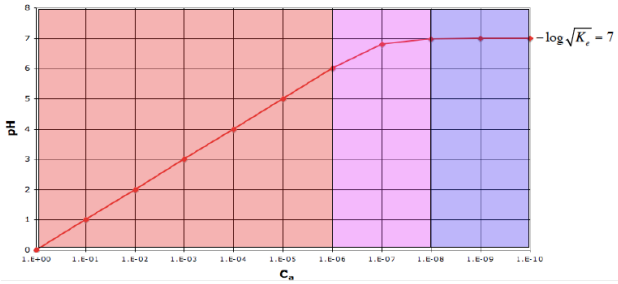
Exception: $c_a < 10^{-6}$ l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable !

7.2.a. pH d'une solution d'un acide fort

pH d'une solution d'un acide fort

$pH = -\log[H^+]$

$c_a > 10^{-6} \Rightarrow [H^+] = c_a$ $\qquad [H^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_e}}{2}$ $\qquad c_a < 10^{-8} \Rightarrow [H^+] \cong 10^{-7}$



Pour $c_a < 10^{-6}$ on ne peut pas négliger la dissociation de l'eau!

Exemples d'acides forts:

HI acide iodohydrique, $K_a = 3 \cdot 10^9$, pKa = -9,5
HBr acide bromohydrique, $K_a = 10^9$, pKa = -9
HCl acide chlorhydrique, $K_a = 10^8$, pKa = -8
H_2SO_4 acide sulfurique (1ère acidité), $K_a = 10^3$, pKa = -3
HNO_3 acide nitrique, $K_a = 10^2$, pKa = -2

Exemples du calcul du pH pour des acides forts:

0,001 M HNO_3 pH = $-\log(10^{-3}) = 3$
10^{-12} M HNO_3 pH = $-\log(10^{-12} + 10^{-7}) = 7$
1,0 M HCl pH = $-\log(1) = 0$

[H_3O^+] pour une solution de HCl avec pH= 3,7 ?

[H_3O^+] = $10^{-3,7} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ M

7.2.b. Acides faibles: K_a << 1; partiellement dissociés

Acides faibles: K_a << 1; partiellement dissociés

$$HA + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + A^-$$

K_a << 1
équilibre à gauche !

acide base acide conjugué base conjuguée

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \ll 1$$

Pour K_a << 1, l'équilibre est côté gauche, => l'acide faible est peu dissocié en solution !

Comment trouver les concentrations à l'équilibre ?

7.2.c. Calcule du pH d'une solution d'un acide faible

Calcule du pH d'une solution d'un acide faible

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide faible HA. Concentration initial $[HA]_0 = c_a$

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

Tableau de concentrations:	HA	H_3O^+	A^-
Concentration initiale	c_a	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale	c_a - x	x	x

A l'équilibre:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_a - x} \qquad x^2 - K_a \cdot (c_a - x) = 0 \qquad x^2 + K_a x - K_a c_a = 0$$

équation quadratique !

En général:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2}$$

Ex.: Calculer le pH d'une solution de NH_4^+ avec c_a = 1 M

Donné: $K_a = 5.7 \times 10^{-10}$

Tableau de concentrations:

Init.	1 M	0	0
Equil.	(ca - x)	x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [NH_3]}{[NH_4^+]}: \quad K_a = \frac{x^2}{c_a - x} \quad donc \quad x^2 + K_a x - K_a c_a = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2} = \pm 2.39 \cdot 10^{-5}$$

$[H_3O^+] = + 2{,}39 \cdot 10^{-5}$ M **pH = - log $[H_3O^+]$ = 4,62**

Approximation: si x << c_a: $x^2 = K_a c_a \quad x = \sqrt{K_a c_a} = 2.39 \cdot 10^{-5}$

7.2.d. Calcul du pH d'un acide faible

Calcul du pH d'un acide faible

Calcul du pH d'un acide faible

avec:

$\log(x^n) = n \cdot \log(x)$

$\log(a \cdot b) = \log(a) + \log(b)$

$$x = \sqrt{K_a c_a} = (K_a c_a)^{1/2}$$

$$\log x = \log \sqrt{K_a c_a} = \frac{1}{2} \log(K_a c_a) = \frac{1}{2} (\log K_a + \log c_a)$$

$$pH = -\log x = -\frac{1}{2} (\log K_a + \log c_a)$$

$$pH \cong \frac{1}{2} (pK_a - \log c_a)$$

une formule approximative générale

Valable seulement si $pK_a > 3$ et $c_a > 10^{-5}$!

7.2.e. Degré de dissociation d'une acide faible

Degré de dissociation d'une acide faible

Définition du degré d'ionisation α d'un acide faible : $\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0}$ fraction d'ionisation

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+$$

Initial	$[HA]_0$	0	0
équilibre	$[HA]_0 - x$	x	x

$$avec\ x = [HA]_0 \cdot \alpha$$

$$K_a = \frac{x^2}{[HA]_0 - x} \qquad K_a = \frac{([HA]_0 \alpha)^2}{[HA]_0 - [HA]_0 \alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} [HA]_0 \approx \alpha^2 [HA]_0 \text{ pour } \alpha < 0.05$$

pour $\alpha > 0.05$ il faut résoudre l'équation quadratique:

$$[HA]_0 \cdot \alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2c_a} \qquad c_a = [HA]_0$$

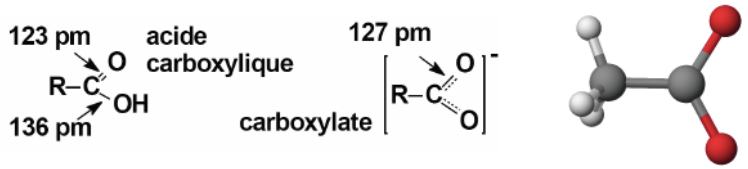
donc $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[HA]_0}}$

pour $\alpha < 0.05$

7.2.f. Acides carboxyliques

Acides carboxyliques

fréquemment rencontrés en chimie organique et biochimie



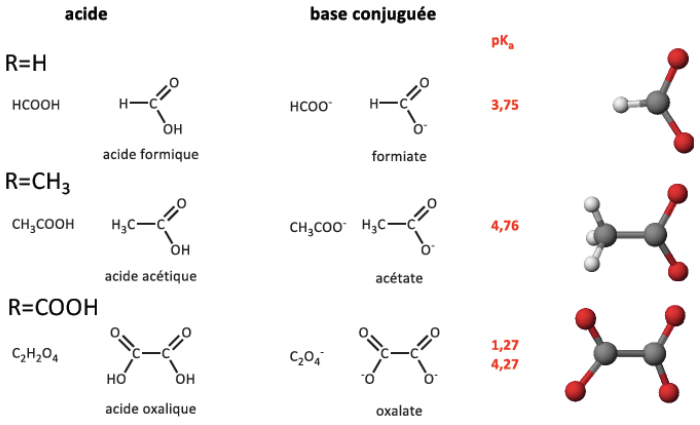
Exemple: l'acide acétique
$CH_3COOH = AcH$

$$AcH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Ac^-(aq)$$

acide — base — acide conjugué — base conjuguée

acide acétique — acétate

Quelques acides carboxyliques



Problème:

Quel est le pH d'une solution de acide acétique (AcH) 0,1 M ?
($pK_a = 4,76$, $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$) ?

$$pH \cong \frac{1}{2}(pK_a - \log c_a)$$

valable si $pK_a > 3$ et $c_a > 10^{-5}$

$pH = 0.5(4.76 - \log(10^{-1}) = 1/2 \cdot (4.76 + 1) = 5.76/2 = 2.88$

1. Quel est le pH d'un vinaigre contenant 5% massique de AcH ? (pK_a =4,76)
2. Quel est le degré de dissociation de AcH dans ce vinaigre ?

Concentration de AcH(aq) ?
5% massique : 50 g de AcH dans 1000g = 1litre H_2O
(MM(AcH)= 60,05 $g \cdot mol^{-1}$)
50 g / 60,05 $g \cdot mol^{-1}$ = 0.83 mol, donc [AcH] = 0,83 M

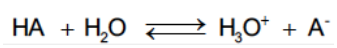
Parce que $pK_a > 3$ et $c_a > 10^{-5}$:

$$pH \cong \frac{1}{2}(pK_a - \log c_a) = \frac{1}{2}(4.76 - \log(0.83)) = 2.42$$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} = \sqrt{\frac{K_a}{c_a}} = \sqrt{\frac{1.74 \cdot 10^{-5}}{0.83}} = 4.6 \cdot 10^{-3} = 0.46\%$$

7.2.g. Note sur le degré de dissociation d'un acide faible

Note sur le degré de dissociation d'un acide faible
Pour un acide faible, le % de dissociation augmente avec la dilution

Exemple: l'acide acétique 

% dissociation

$$\% \text{ dissociation} = \frac{100 \cdot [Ac^-]}{[AcH]_0} = 100 \cdot \alpha$$

$[AcH]_0$ /M	% dissoc.	$[H_3O^+]$ /M	pH
0,83	0,46 %	$3,71 \cdot 10^{-3}$	2,42
0,10	1,3 %	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,88
0,001	12,3 %	$1,23 \cdot 10^{-4}$	3,91
0,00001	71,0 %	$7,08 \cdot 10^{-6}$	5,15
→ 0 M	→ 100 %	→ 10^{-7}	→ 7

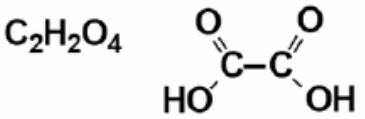
Approximation: $\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} \cong \sqrt{\frac{K_a}{c_a}}$ pour $\alpha < 0.05$ $\alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2c_a}$

7.2.h. Polyacides

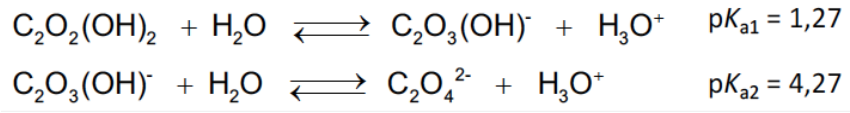
Polyacides

7.2.h.1. Calcul du pH de l'acide oxalique 0,5 M

Calcul du pH de l'acide oxalique 0,5 M



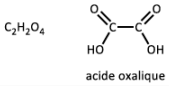
C'est un diacide, donc il subit deux dissociations successives



$pK_{a1} << pK_{a2}$ (or $K_{a1} >> K_{a2}$)
Cela est valable pour tous des diacides (ou polyacides).

Le H_3O^+ formé par la première dissociation pousse l'équilibre de la deuxième dissociation vers la gauche!

On peut donc traiter la plupart des acides polyprotiques (sauf H_2SO_4 !) comme des monoacides faibles simples

étape par étape 

1)

$$C_2O_2(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2O_3(OH)^- + H_3O^+ \quad pK_{a1} = 1{,}27$$

Conc. init:	0.5 M	0	0
Équil:	(0.5 – x) M	x	x

$$K_{a1} = \frac{[C_2O_3(OH)^-][H_3O^+]}{[C_2O_2(OH)_2]} = 5{,}37 \cdot 10^{-2}\ \text{M} = \frac{x^2}{0{,}5 - x}$$

$x^2 + K_{a1}x - 0{,}5K_{a1} = 0$ **x = 0,138 M**

pH = -log(0.138) = 0.86

2) acide oxalique

$$C_2O_3(OH)^- + H_2O \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H_3O^+ \quad pK_{a2} = 4{,}27$$

Conc. Init:	0.138 M	x	0.138 M
équilibre:	(0.138 - x) M	x	0.138 M + x

$$K_{a2} = \frac{[C_2O_4^{2-}][H_3O^+]}{[C_2O_3(OH)^-]} = 5{,}37 \cdot 10^{-5}\ \text{M} = \frac{x \cdot (0{,}138 + x)}{0{,}138 - x}$$

$x^2 + (0{,}138 + K_{a2})x - 0{,}138K_{a2} = 0$; $x = 5{,}37 \cdot 10^{-5}$ M

Donc: **$[H_3O^+]$ = 0,13805 M** et **pH = 0,86**

La deuxième dissociation ne change que très peu le pH de la solution !

7.2.I. L'acide sulfurique

L'acide sulfurique

L'acide sulfurique



$H_2SO_4(l) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$

acide sulfurique — $pK_{a1} < 0$ — hydrogèno-sulfate, base conjuguée



$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

acide — $pK_{a2} = 1{,}92$ — sulfate, base conjuguée

1re dissociation: acide fort
2e dissociation: acide faible



Quel est le pH d'une solution 0,1 M en H_2SO_4 ?

1re dissociation: $[H_3O^+] = [HSO_4^-] = 0{,}1$ M (acide fort)

2e dissociation: $[H_3O^+] = 0{,}1 + x$, $[SO_4^{2-}] = x$, $[HSO_4^-] = 0{,}1 - x$

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = \frac{x(0{,}1 + x)}{0{,}1 - x} = 1{,}20 \cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

$x^2 + (K_{a2} + 0{,}1)x - 0{,}1K_{a2} = 0$; $x = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ M

$[H_3O^+] = 0{,}1 + x = 0{,}1095$ M **pH = 0,96**

Si on avait appliqué la formule des acides forts pour la deuxième dissociation:

$pH = -\log_{10}(0{,}2) = \mathbf{0{,}7}$

L'erreur aurait été assez grande!

7.2.J. Bases fortes

Bases fortes

Les bases fortes sont totalement dissociées en solution

$B(aq) + H_2O(l) \rightarrow BH^+(aq) + OH^-(aq)$

$pOH = -\log[B]_0$
$pH = 14 - pOH$

Bases fortes (dans l'eau)

Hydroxydes des métaux alcalins:
NaOH (soude caustique),
KOH (potasse) et
les alcalino-terreux comme $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$

$NaOH(s) + H_2O(l) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

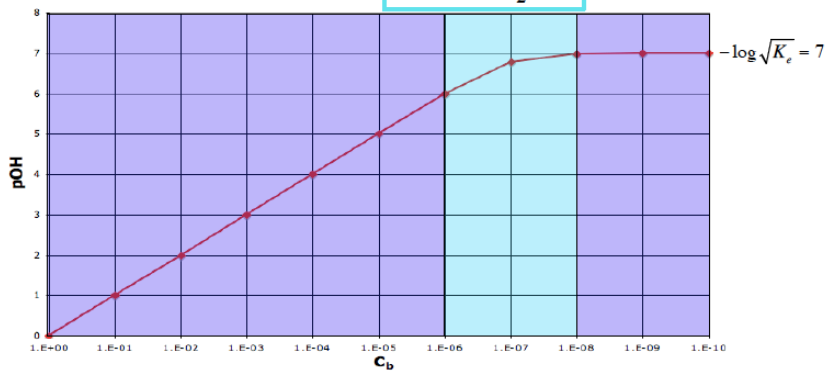
$Ba(OH)_2 + H_2O(l) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2(OH)^-(aq)$

pOH d'une solution d'une base forte

pOH d'une solution d'une base forte

$pOH = -\log[OH^-]$ $\quad pH = 14 - pOH$

$c_b > 10^{-6} \Rightarrow [OH^-] = c_b$ $\quad [OH^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4K_e}}{2}$ $\quad c_a < 10^{-8} \Rightarrow [H^+] \cong 10^{-7}$



pour $c_b < 10^{-6}$ on ne peut pas négliger la dissociation de l'eau !

7.2.K. Bases faibles

Bases faibles : K_b << 1; partiellement associées

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows BH^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

base — acide — acide conjugué — base conjuguée

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]}$$

K_b : Constante de basicité

Base faible: $K_b << 1$; $pK_b > 1$

$$pK_b = -\log(K_b)$$

Pour calculer le pOH d'une solution d'une base faible

Soit une solution aqueuse diluée d'une base faible B. Concentration initiale $[B]_0 = c_b$

$B(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows BH^+(aq) + OH^-(aq)$ dissociation partielle — $K_b << 1$; $pK_b > 1$

Tableau de concentrations:	B	BH^+	OH^-
Concentration initiale	c_b	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale	c_b - x	x	x

À l'équilibre: $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{c_b - x}$ $\quad x^2 - K_b\cdot(c_b - x) = 0$

pour $c_b \gg x$: $x = \sqrt{K_b c_b}$ $\quad \Rightarrow pOH \approx \frac{1}{2}(pK_b - \log c_b)$ si $pK_b > 3$ et $c_b > 10^{-5} M$

pour $c_b \approx x$: $x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_b}}{2}$

PFL

34

7.2.L. Taux de protonation des bases faibles

Taux de protonation des bases faibles

Il augmente avec la dilution

(comme pour les acides faibles le % - age de dissociation (= déprotonation))

$B(aq) + H_2O(l) \longrightarrow BH^+(aq) + OH^-(aq)$

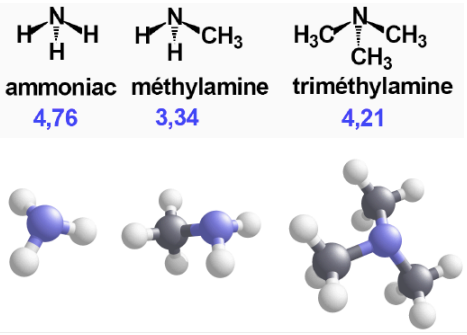
7.2.L.1. Degré de protonation d'une base faible

Degré de protonation d'une base faible: $\beta = \frac{[BH^+]}{[B]_0} \cong \sqrt{\frac{K_b}{[B]_0}}$

Exemple: l'ammoniac NH_3; $K_b = 1{,}74\cdot10^{-5}$ % protonation = $100\cdot[BH^+]/[B]_0$

$[B]_0$ /M	% protonation	$[OH^-]$ /M	pH
0,695	0,5 %	$3{,}48\cdot10^{-3}$	11,5
0,10	1,3 %	$1{,}32\cdot10^{-3}$	11,1
0,001	10,1 %	$1{,}24\cdot10^{-4}$	10,6
0,00001	71,0 %	$7{,}10\cdot10^{-6}$	8.9
→ 0 M	→ 100 %	→ 10^{-7}	→ 7

Quelques bases faibles organiques:



7.2.L.2. Par analogie avec la formule dérivée pour les acides faibles

Par analogie avec la formule dérivée pour les acides faibles:

$$B(aq) + H_2O(l) \longrightarrow BH^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$pOH = 1/2(pK_b - \log_{10}[B]_{tot})$$

ou $pH = 14 - ½(pK_b - \log[B]_{tot})$
ou $pH = 7 + ½(pK_a + \log([B]_{tot})$

valable si $pK_b > 3$ et $[B]_{tot} > 10^{-5}$ M



Calcul du pOH et pH d'une solution de méthylamine 0,1 M ($pK_b = 3,34$)
pOH = 1/2(3,34 – log(0,1)) = 1/2 (4,34) = 2,17
pH = 14 – pOH = 11,83

7.2.M Les ions en tant qu'acides et bases

Les ions en tant qu'acides et bases

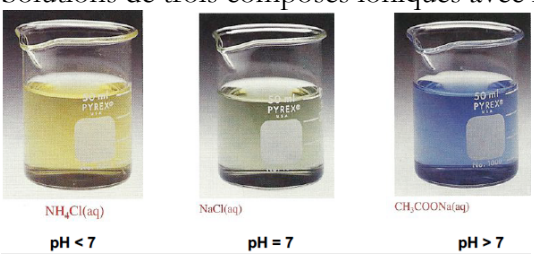
La dissolution de certains sels peut changer le pH d'une solution

acétate de sodium $CH_3COONa(s) + H_2O(l) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$ **pH > 7**

chlorure de sodium $NaCl(s) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + Na^+(aq)$ **pH = 7**

chlorure de ammonium $NH_4Cl(s) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + NH_4^+(aq)$ **pH < 7**

Solutions de trois composés ioniques avec indicateur bromothymol



7.2.M.1. Réactions d'hydrolyse des ions basiques

Réactions d'hydrolyse des ions basiques

Ex : acétate de sodium $CH_3COONa(s) + H_2O(l) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$

L'anion CH_3COO^- est la base conjuguée d'un acide faible => CH_3COO^- va neutraliser une quantité des ions H_3O^+ dans l'eau pour donner l'acide faible CH_3COOH.
La solution devient basique pH > 7.

réaction d'hydrolyse:

$$CH_3COO^-(aq) + H^+(aq) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) \qquad 1/K_a$$
$$+ \quad H_2O(l) \rightleftarrows H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_e=10^{-14} = K_a \cdot K_b$$
$$\rightarrow \quad CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = K_e/K_a$$

Base conjuguée — Acide faible

Les sels d'acides faibles et de bases fortes forment des solutions basiques pH > 7 !

$pOH \approx \frac{1}{2}(pK_b - \log[A^-]_0)$ — pK_b de la base conjuguée

$[A^-]_0$ de la base conjuguée = $[sel]_0$

$pOH \approx \frac{1}{2}(pK_b - \log[sel]_0)$

Exemple: pH d'une solution de acétate de sodium Na(CH_3COO) 0,05 M

$Na(CH_3COO) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$
$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$

avec $pK_b = 14 - pK_a = 14 - 4{,}76 = 9{,}24$

$[CH_3COO^-] = 0{,}05 - x \approx 0{,}05$ M ; $[OH^-] = [AcH] = x$

$$K_b = \frac{x^2}{0{,}05} = 5{,}71 \cdot 10^{-10} \ M$$

$x = 5{,}36 \cdot 10^{-6}$ M => pOH = 5,27 et pH = 14 − 5,27 = 8,73

La solution est basique !

$pOH \approx \frac{1}{2}(pK_b - \log[A^-]_0) = \frac{1}{2}(9.24 - \log(0.05)) = 5.27$ pH = 14 − pOH = 8.73

7.2.M.2. Hydrolyse des ions acides

Hydrolyse des ions acides

Ex : Chlorure d'ammonium ($NH_4^+Cl^-$) $NH_4Cl(s) + H_2O \rightleftarrows NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$

Le cation NH_4^+ est l'acide conjugué de la base faible NH_3. NH_4^+ va neutraliser une quantité des OH^- dans l'eau pour former de la base faible NH3. La solution devient acide pH < 7.

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_2O \qquad 1/K_b=10^{4.75}$$
$$H_2O(l) \rightleftarrows H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_e=10^{-14} \qquad K_b(NH_3)=10^{-4.75}$$
$$NH_4^+(aq) + H_2O \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_h=1/K_b \cdot K_e=10^{-9.25}$$

Acide conjugué — Base faible

Les sels d'acides forts et de bases faibles forment des solutions acides Le pH < 7 !

$pH \approx \frac{1}{2}(pK_a - \log[HA]_0)$ — pK_a de l'acide conjugué

$[HA]_0$ de l'acide conjugué = $[sel]_0$

$pH \approx \frac{1}{2}(pK_a - \log[sel]_0)$

Exemple 2: chlorure d'ammonium (NH_4Cl), c_a= 0,1 M

$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3(aq)$ $pK_a = 9{,}25$

Init.:	0.1 M	0	0
Equi.:	(0.1 − x) M	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{0.1 - x} = 5.75 \cdot 10^{-10}$$

Pour x << 0.1: $x = \sqrt{K_a \cdot c_a} = 7.56 \cdot 10^{-6}$ pH = 5.12

La solution de NH_4Cl est acide !

$pH \approx \frac{1}{2}(pK_a - \log[HA]_0) = 0.5(9.25 - \log(0.1)) = 5.125$

Sel provenant d'un acide faible et d'une base faible: (mélange d'ions basiques et acides)

Le pH de la solution dépendra des valeurs relatives du pK_a de l'acide et du pK_b de la base.

$K_b > K_a$	($pK_a > pK_b$)	solution basique
$K_a > K_b$	($pK_b > pK_a$)	solution acide

Exemples: sels d'ammonium

ammonium: NH_4^+	$pK_a = 9,24$
formiate: $HCOO^-$	$pK_b = 10,25$ acide
acétate: CH_3COO^-	$pK_b = 9,24$ neutre
carbonate: CO_3^{2-}	$pK_b = 3,67$ basique

Carbonate: $HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

bicarbonate $pK_{a2} = 10,33$ carbonate $pK_b = 14 - pK_a = 3,67$

7.3 Solutions tampons

C'est une solution dont le pH résiste à l'addition d'ions OH^- ou H_3O^+

Solution d'un mélange d'un acide faible HA et d'un sel de sa base conjuguée A^-

Solution tampon acide / sel Concentrations initiales c_a et c_b

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + HO^-$$

La présence de A^- fait reculer l'ionisation de HA. ➡ $[HA] \simeq c_a$

La présence de HA fait reculer l'hydrolyse de A^-. ➡ $[A^-] \simeq c_b$

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{c_b}{c_a}[H^+] \quad \Rightarrow \quad [H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{c_a}{c_b}$$

donc $pH \approx pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log\left[\frac{c_b}{c_a}\right]$ équation de Henderson-Hasselbalch

Valable si K_a et $K_b < 10^{-3}$ et $0,1 < [A^-]/[AH] < 10$

La solution tampon contient une source HA et un drain A^- de protons.

Exemple: tampon d'acétate: CH_3COOH / $NaCH_3COO$

Solution 1M en CH_3COOH et 0,3 M en $NaCH_3COO$ (acétate de sodium):

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]_0}{[HA]_0} = 4,76 + \log(0,3/1) = 4,76 - 0,52 = \mathbf{4,24}$$

- Ajout de 100 mL de HCl 1M à 1 litre de solution tampon:
  0,1 L ·1 M = 0,1 mol de HCl ajouté
  H_3O^+ provenant de HCl réagit avec la base Ac^- pour donner de l'acide acétique AcH:

$$H_3O^+(aq) + Ac^-(aq) \xrightleftharpoons{K_{Ac}} AcH(aq) + H_2O(l)$$

$pK_{Ac^-} = -pK_a = -4,76$

$K_{Ac} = 5,75\cdot10^4$ (la réaction est «complète») $K_{Ac} = \frac{[HA]}{[H_3O^+]\cdot[A^-]} = \frac{1}{K_a}$

Ainsi, le tampon transforme l'acide fort HCl en acide faible AcH.

Exemple: tampon d'acétate (suite)

Ajout de 0.1 mol HCl:

$[Ac^-] = (0,3 - 0,1)/1,1 = 0,18$ M

$[AcH] = (1 + 0,1)/1,1 = 1,0$ M

$pH = 4,76 + \log(0,18) = 4,02$ $\Delta pH = 4.24 - 4.02 = 0.22$

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

- Ajout de 100 mL de NaOH 1M à 1 litre de solution tampon:

$$OH^-(aq) + AcH(aq) \longrightarrow Ac^-(aq) + H_2O(l)$$

Ainsi, le tampon transforme la base forte OH^- en base faible Ac^-

$[AcH] = (1 - 0,1)/1,1 = 0,82$ M

$[Ac^-] = (0,3 + 0,1)/1,1 = 0,36$ M

$pH = 4,76 + \log(0,36/0,82) = 4,40$ $\Delta pH = 4.40 - 4.24 = 0.16$

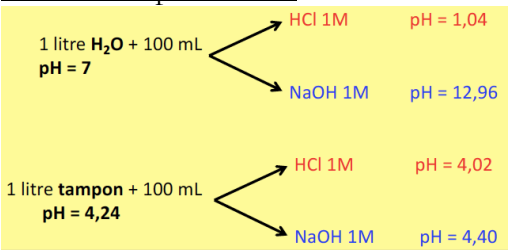
7.3.a.Propriétés d'un mélange tampon

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

- Le pH (ou domaine de pH) qu'il stabilise dépend du pK_a et du rapport [A-]/[HA]
- Sa capacité, c'est-à-dire la quantité d'acide ou de base qu'il peut absorber dépend de sa concentration totale

Comparaison
- Ajout de 100 mL HCl 1M à 1 litre d'eau neutre, le pH passe de 7 à 1,04 !!!
- Ajout de 100 mL de NaOH 1M à 1 litre d'eau neutre, le pH passe de 7 à 12,96 !!!

Résumé tampon acétate:



7.3.b.Solutions tampons

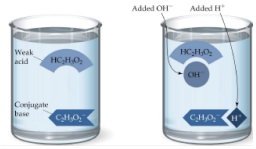
Solutions tampons

Un couple acide / base conjugué ne permet pas de préparer des solutions tampons de n'importe quel pH. L'effet tampon est maximum pour pH = pKa.

pH du tampon désiré	Acide / base conjuguée	pK_a
4.7 ± 0.2	CH_3COOH / CH_3COO^-	4.76
7.2 ± 0.2	$H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-}	7.21
12.3 ± 0.2	HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}	12.32
10.4 ± 0.2	HCO_3^- / CO_3^{2-}	10.33

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{A^-}{HA}\right) \qquad [H^+] = K_a\frac{[HA]}{[A^-]}$$

Dans une solution tampon, le pH est stabilisé, parce qu'il y a présence d'une source de protons (l'acide faible) et d'un drain de protons (la base conjuguée).



Importance des tampons

Les activités physiologiques et enzymatiques se déroulent à pH strictement contrôlé (carbonates, phosphates, protéines)

Le **pH physiologique est fixé à 7,4**

pH < 7,3 : l'élimination du CO2 des cellules devient impossible, acidose (insuffisance cardiaque ou rénale, diabète, exercice prolongé, …)

pH > 7,7 : pas de transfert de CO2 du sang aux poumons alcalose (par ex. hyperventilation)

pH < 7,0 ou pH > 7,8 : mort des cellules (apoptose)

Tampon acide carbonique/bicarbonate qui stabilise le pH sanguin:

$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftarrows H_2CO_3(aq)$

$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$ $\quad K_{a1} = 4.2\cdot10^{-7}$, $pK_{a1} = 6.4$

acide carbonique — ion bicarbonate

$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ $\quad K_{a2} = 4.7\cdot10^{-11}$, $pK_{a2} = 10.3$

bicarbonate — carbonate

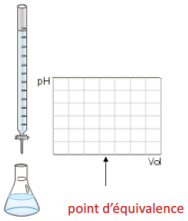
Exemple: l'alcalose (pH > 7.4) peut résulter de l'hyperventilation provoquée par le stress, l'anxiété, le mal de l'altitude.

Pour neutraliser un excès de base, on peut respirer dans un sac.
Ceci va augmenter la concentration de $CO_2(g)$ et de $H_2CO_3(aq)$ dans le sang

7.4 Titrages acide - base

Principe des titrages: application d'une réaction de neutralisation

- Déterminer la quantité d'acide présente dans une solution en y ajoutant une quantité équivalente de base.
- Déterminer la quantité de base présente dans une solution en y ajoutant une quantité équivalente d'acide.



Volume V connu d'une solution acide de concentration inconnue
+
ajout progressif d'une solution basique de concentration connue
⇓
point d'équivalence
Autant d'équivalents de base que d'équivalents d'acide présents au départ

- Volume V connu d'une solution acide de concentration inconnue
- ajout progressif d'une solution basique de concentration connue
- Point d'équivalence Autant d'équivalents de base que d'équivalents d'acide présents au départ

7.4.a. Titrage d'un acide fort par une base forte

Titrage d'un acide fort par une base forte

On trace pH = f(x) : courbe de titrage

n : nbre d'équivalents de base ajoutés,
n0 : nbre d'équivalents d'acide à titrer

Neutralisation ---» $n / n_o = x = 1$ Point d'équivalence

c_0 : concentration initiale d'acide (pour HCl: $n_0 = c_0$)
c : concentration restante après ajout de n équivalents de base

$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O$

(1) Pour $0 < x < 1$: excès d'acide, pH = -log(c) ou encore pH = -log $\{c_o(1 - x)\}$
(2) Pour x = 1 : $[HO^-] = [H_3O+]$, $K_e = [H_3O^+]^2 = 10^{14}$ donc pH = 7
(3) Pour x > 1, il y a un excès de base ajoutée de concentration $c' = c_0(x - 1)$
pOH = -log{c'} => pH = 14 + log$\{c_0(x - 1)\}$

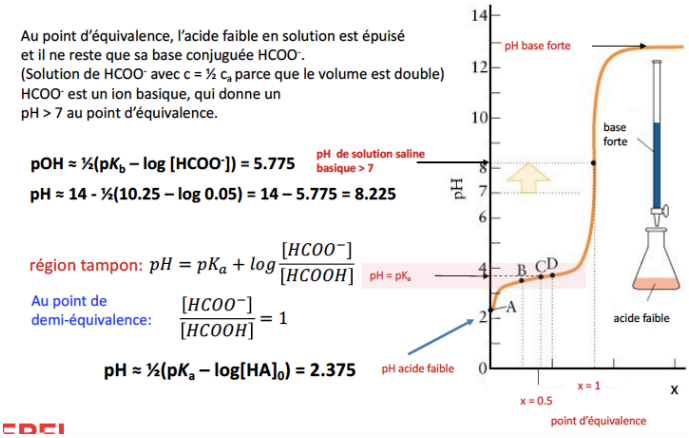
7.4.b. Titrage d'un acide faible par une base forte

Titrage d'un acide faible par une base forte

Ex : titrage de HCOOH par NaOH 1 M $\quad pK_a = 3.75$, $\quad pK_b = 10.25$ $\quad c_a = 0.1$ M

Au point d'équivalence, l'acide faible en solution est épuisé et il ne reste que sa base conjuguée HCOO-.

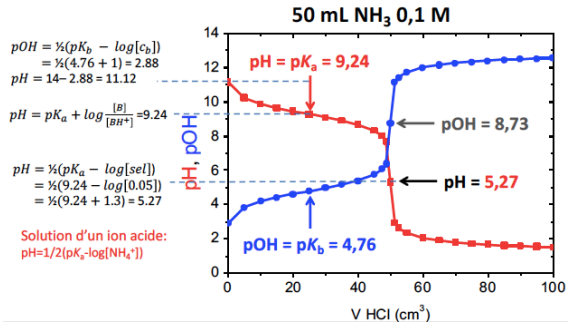
(Solution de HCOO- avec c = 1/2 ca parce que le volume est double)
HCOO- est un ion basique, qui donne un pH > 7 au point d'équivalence.



7.4.c. Titrage d'une base faible par un acide fort

Titrage d'une base faible par un acide fort
(Image miroir du titrage d'un acide par une base forte)

$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + H_2O(l)$; $pK_b = 4{,}76$



7.4.d. Titrage de polyacides

Acide carbonique

Acide carbonique



$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$

acide carbonique — $pK_{a1} = 6,35$ — hydrogéno-carbonate (base conjug.)



$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

acide — $pK_{a2} = 10,33$ — carbonate (base conjug.)

7.4.d.1. Titrage de polyacides: acide diprotique

Titrage de polyacides: acide diprotique, p. ex. acide carbonique H_2CO_3

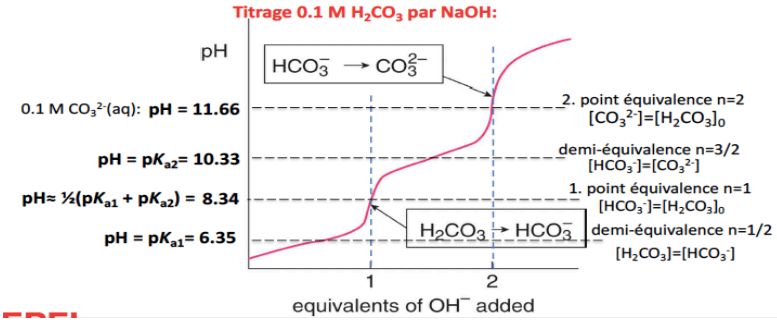
Titrage de polyacides: acide diprotique, p. ex. acide carbonique H_2CO_3

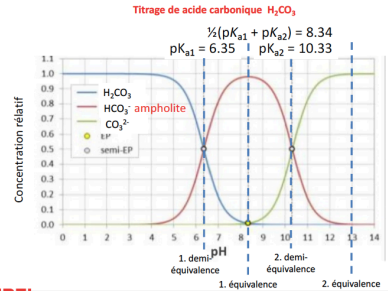
$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$ $pK_{a1} = 6,35$

acide carbonique — bicarbonate

$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ $pK_{a2} = 10,33$

bicarbonate — carbonate





7.5. Sommaire : Acides – bases

Attention: Les sommaires représentent que des extraits des cours.
L'examen comprendra le cours complète et ne pas seulement les sommaires

7.2 Calculs de pH et pOH

7.2.1 Acides forts: totalement dissociés

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-$$

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] = -\log_{10}[HA]_0$$

Exemples: HCl, HBr, H_2SO_4, HNO_3 $[HA]_0 = c_a$ = concentration [HA] initiale

7.2.2 Bases fortes: totalement dissociées

$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$

$$pOH = -\log_{10}[B]_0$$
$$pH = 14 - pOH$$

Bases fortes (dans l'eau): NaOH (soude), KOH (potasse), $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$
$[B]_0 = c_b$ = concentration [B] initiale

7.2.3 Acides faibles: partiellement dissociés

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

La constante de cet équilibre est appelée "constante d'acidité" K_a

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[NH_3]}{[NH_4^+]} = 5,71\cdot10^{-10}\,M \qquad pK_a = -\log_{10}K_a$$

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_a - \log[HA]_0)$$

valable si $pK_a > 3$ et $[HA]_{tot} > 10^{-5}$

7.2.4 Bases faibles: partiellement associées

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]}$$

$$\mathbf{pOH = \tfrac{1}{2}(pK_b - \log[B]_0)}$$

valable si $pK_b > 3$ et $[B]_{tot} > 10^{-5}$ M

7.2.5 Polyacides

Calcul du pH de l'acide oxalique 0,5 M

C'est un diacide, donc il subit deux dissociations successives:

$$C_2O_2(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2O_3(OH)^- + H_3O^+$$

$$C_2O_3(OH)^- + H_2O \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H_3O^+$$

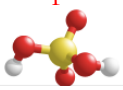
$pK_{a1} << pK_{a2}$ (or $K_{a1} >> K_{a2}$)

Cela est valable pour la plupart des diacides (ou polyacides).

Seulement la première étape est important dans le calcul du pH

Si $pK_{a1} << pK_{a2}$ (or $K_{a1} >> K_{a2}$)

Exception ! : L'acide sulfurique



1ère dissociation: acide fort;
2e dissociation: acide faible

7.2.6 pH des solutions salines

Un sel résulte de la neutralisation d'un acide par une base: acide + base ⟶ sel + eau

Le pH de la solution dépend de la force respective de l'acide et de la base. Il y a quatre cas principaux.

a) Sel provenant d'un acide et d'une base **forts**.

exemple: le chlorure de sodium NaCl

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow \mathbf{NaCl(aq)} + H_2O(l)$$

la solution est neutre - pH = 7

b) Sel provenant d'un acide faible et d'une base forte.

$$HA(aq) + MOH(aq) \rightarrow \mathbf{MA(aq)} + H_2O(l)$$

acide faible base forte

$$\mathbf{pOH \approx \tfrac{1}{2}(pK_b - \log[MA]_0)}$$

La solution est basique

c) Sel provenant d'un acide fort et d'une base faible.

$$HA(aq) + B(aq) \rightarrow \mathbf{BHA(aq)} + H_2O(l)$$

acide fort base faible

$$\mathbf{pH \approx \tfrac{1}{2}(pK_a - \log[BHA]_0)}$$

La solution est acide

d) Sel provenant d'un acide faible et d'une base faible.

Le pH de la solution dépendra des valeurs relatives du pK_a de l'acide et du pK_b de la base.

$K_b > K_a$	$(pK_a > pK_b)$	solution basique
$K_a > K_b$	$(pK_b > pK_a)$	solution acide

7.3 Solutions tampon

Une solutions tampon est un mélange d'un acide faible

HA et sa base conjuguée A^-, capable de stabiliser le pH

L'acide faible HA est une source de protons et sa base conjuguée A- est un drain de protons.

L'équation de l'effet tampon: (Henderson Hasselbalch)

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

Valable si K_a et K_b sont petits ($<10^{-3}$) et si $0{,}1 < [A^-]_0/[AH]_0 < 10$

7.3.1 Exemple de l'effet tampon:

1 litre H_2O + 100 ml **pH = 7**	HCl 1M	pH = 1,04
	NaOH 1M	pH = 12,96
1 litre **tampon** + 100 ml **pH = 4,24**	HCl 1M	pH = 4,02
	NaOH 1M	pH = 4,40

Une solution tampon minimise la variation du pH provoqué par l'ajout d'acide ou de base

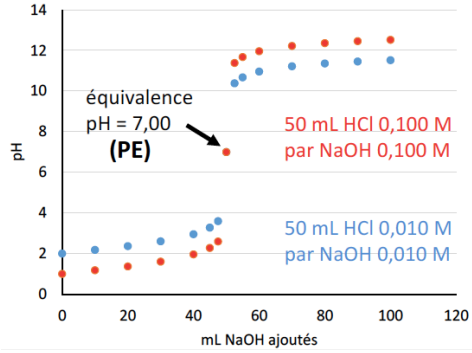
7.4 Titrages

7.4.1 Définitions

Un titrage permet de déterminer la quantité d'acide (de base) d'une solution en la faisant réagir avec une base fort (un acide fort) pour donner de l'eau et le sel correspondant. Il permet aussi de déterminer les pK_a (pK_b).

ACID + BASE --» SEL + EAU

Le point d'équivalence (PE) correspond à la neutralisation complète de l'acide (de la base) mais pas forcément à pH = 7!

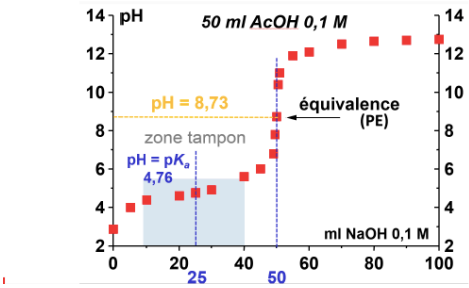


Titrage d'un acide faible par une base forte

Equation de dissociation de l'acide

$$AcOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + AcO^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[AcO^-]}{[AcOH]} = 1{,}74\cdot10^{-5}\ M;\ pK_a = 4{,}76$$



8. Réactions d'oxydation et de réduction :

Chapitre 8. Électrochimie: Les réactions de transferts d'électrons

- Notion d'oxydants et de réducteurs,
- couples redox,
- l'état d'oxydation,
- stoechiométrie des réactions rédox,
- la cellule électrochimique,
- le potentiel standard,
- la loi de Nernst,
- l'électrolyse.

réactions spontanées => génération d'électricité
utilisation d'électricité => provocation de réactions non spontanées

ex : pile à combustible, pile, système nerveux, électrolyse, accumulateurs, corrosion

8.1 Nombre d'oxydation
8.2 Couples redox
8.3 Cellule électrochimique
8.4 Loi de Nernst
8.5 Applications d'électrochimie

Réactions rédox, exemples:

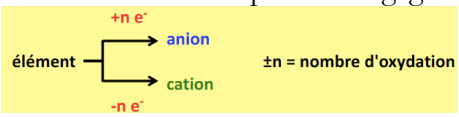
$\overset{-4}{CH_4} + \overset{0}{2O_2} \rightarrow \overset{+4}{CO_2} + \overset{-2}{2H_2O}$

$\overset{0}{4Fe(s)} + \overset{0}{3O_2(g)} \rightarrow \overset{+3}{2Fe_2}\overset{-2}{O_3(s)}$

$\overset{0}{C_6H_{12}O_6(s)} + \overset{0}{6O_2} \rightarrow \overset{+4-2}{6CO_2(g)} + \overset{-2}{6H_2O}$

8.1. Nombre d'oxydation

Charge réelle d'un ion monoatomique ou charge hypothétique attribuée qui indique le nombre d'électrons perdus ou gagnés par cet élément par rapport à l'atome neutre



Si un élément gagne des électrons, il se réduit
Si un élément perd des électrons, il s'oxyde

À chaque atome ou ion dans une molécule on peut attribuer un «nombre d'oxydation» (n.o.) ou degré d'oxydation.

Le nombre d'oxydation peut être différent de la charge réelle portée par les atomes. L'attribution des n.o. est uniquement formelle.
Règles pour la détermination du nombre d'oxydation (n.o.)
(à appliquer dans l'ordre !)

1.	éléments: n.o. = 0	H_2, N_2, O_2 , ...
2.	Σ(n.o.) = charge de la particule	H_3O^+ , OH^-
3.	n.o. = + 1	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
4.	n.o. = + 2	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd
5.	n.o. = - 1	F (et halogénures*)
6.	n.o. = + 1	H
7.	n.o. = - 2	O (sauf peroxydes)

* exception: liaison avec l'oxygène [p. ex. ClO4-: Cl(+VII), O(-II)]

Exemples:

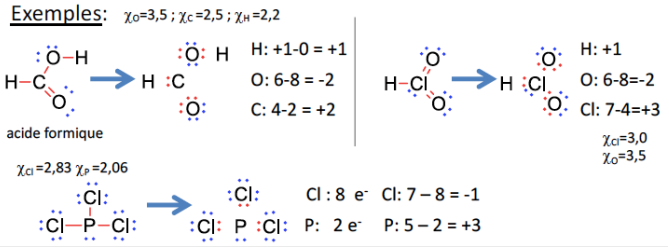
NH_3	H: +1 (règle 6), **N: -3**
NH_4^+	n.o.(N) + 4·(+1) = +1 (règle 2) → **N: -3**
N_2O_4	O: -2 (règle 7), 2·n.o.(N) + 4·(-2) = 0 (règle 2) **N: +4**
PO_4^{3-}	O: -2 (règle 7), n.o.(P) + 4·(-2) = -3 (règle 2) **P: +5**
H_2O_2	H: + 1, (règle 6) **O: -1**
NaH	Na: + 1, (règle 3) **H: -1**
HCOOH	H: + 1, (règle 6), O: -2 (règle 7), **C: +2**

8.1.a. Composés des éléments des groupes principaux

1. **Formule de Lewis**
2. **Les e⁻ de liaisons sont attribués à l'atome le plus électronégatif (système périodique)***
3. **Calcul de Σ(e⁻ valence) pour l'atome dans la molécule**
4. **n.o. =(e⁻ de valence de l'élément) - Σ(e⁻ valence)**

* si les atomes sont identiques les e⁻ sont partagés

Exemples: χ_O=3,5 ; χ_C=2,5 ; χ_H=2,2



Remarques:
1. Les n.o. ne sont que des entités formelles et ne traduisent pas toujours une réalité physique
2. Les n.o. sont ainsi indiqués par des chiffres romains entre "()":
Fe(II) = fer au n.o. +2, Cl(-I) = chlorure au n.o. -1

Exemple: CrO_4^{2-} $Cr(VI)O_4^{2-}$

8.2. Couples redox

Couples redox

réducteur: donneur d'électron(s)
oxydant: accepteur d'électron(s)

Un équilibre redox implique un transfert d'électrons

oxydant + réducteur ⇌ réduit + oxydé

Équilibre des réactions redox

$2\,Ag^+(aq) + Cu(s) \rightleftharpoons 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$

a) Calculer les n.o. (identifier oxydant et réducteur !)
b) équilibrer la 1/2 réaction d'oxydation
c) équilibrer la 1/2 réaction de réduction
d) combiner les 1/2 réactions en équilibrant les e- échangés
e) équilibrer les atomes et les charges (H^+, OH^-, H_2O, etc.)

Exemple 1: $2\ Ag^+(aq) + Cu(s) \rightleftharpoons 2\ Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$

a) $Ag^+ \rightarrow Ag(0)$ Ag^+ oxydant
b) $Cu(0) \rightarrow Cu^{2+}$ $Cu(0)$ réducteur
c) $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ ½ réaction d'oxydation
d) $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ ½ réaction de réduction
e) Le cuivre donne 2 e^-, l'argent n'en accepte qu'un:
multiplier a) par 2: $2\ Ag^+ + Cu \rightarrow 2\ Ag + Cu^{2+}$

Exemple 2: $K_2CrO_4 + FeCl_2 \rightleftharpoons FeCl_3 + KCl + CrCl_3$ n'est pas équilibré!

a) $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ oxydant
b) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ réducteur
c) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ ½ réaction d'oxydation
d) $Cr^{6+} + 3e^- \rightarrow Cr^{3+}$ ½ réaction de réduction
suite...

suite... $K_2CrO_4 + FeCl_2 \rightleftharpoons FeCl_3 + KCl + CrCl_3$

e) Le fer donne 1 e^-, le chrome en accepte 3:
multiplier c) par 3: $Cr^{6+} + 3\ Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3\ Fe^{3+}$
f) $CrO_4^{2-} + 3\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$
ajouter les cations (K^+) et les anions (Cl^-):
$\mathbf{K_2CrO_4 + 3\ FeCl_2 + 8\ HCl \rightarrow CrCl_3 + 3\ FeCl_3 + 4\ H_2O + 2KCl}$

Note: Comme les sels et acides forts sont **dissociés** en solution, on préfère souvent écrire les réactions redox sous forme "ionique":
$\mathbf{Cr^{6+} + 3\ Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3\ Fe^{3+}}$

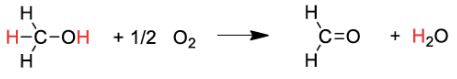
Quelques exemples de réactions redox

- **Combustion**: oxydant = O_2 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
- **Électrochimie**: production de courant électrique (piles)
- **Corrosion** (protection): $2\ Zn(s) + O_2(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ Zn(OH)_2(s)$ (galvanisation)
- **Fixation d'azote** $N_2 + 6\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ NH_3$ nitrogénase ($Mo^{III} – Fe^{II}$ protéine)

8.2. a. Oxydoréduction en chimie organique

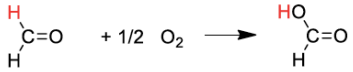
Oxydoréduction en chimie organique

Oxydoréduction en chimie organique



alcool
méthanol
C: -2

aldéhyde
formaldéhyde
C: 0

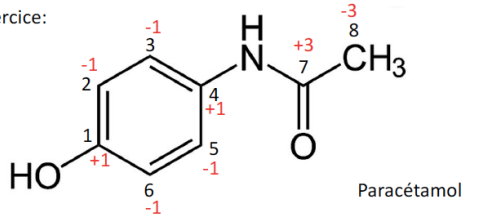


C: 0

acide carboxylique
acide formique
C: +2

Trouver le n.o. des composés organiques:
- Une liaison avec un autre atome de C ne change pas le n.o.
- chaque liaison avec H change le n.o. de C par -1.
- chaque liaison avec un élément plus électronégatif augmente le n.o. de C par +1.

Exercice:



Paracétamol

Électrochimie

On plonge une lame de Zn(s) dans une solution de CuSO4

- Oxydation : perte d'électrons, D.O. augmente
- Réduction : gain d'électrons, D.O. diminue

Exemple:

$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

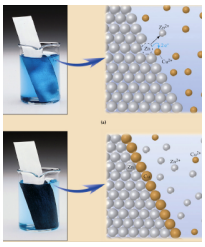
$O_1 + R_2 \rightarrow R_1 + O_2$

$\Delta H_r^0 < 0, \Delta G_r^0 < 0$

Séparation en demi-réactions:

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ oxydation

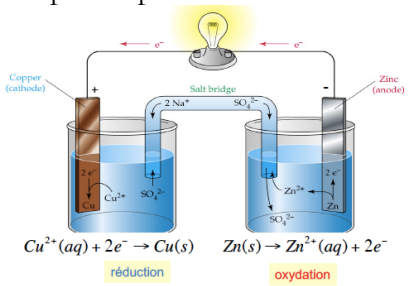
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ réduction



8.3 Cellule électrochimique

8.3 Cellule électrochimique: pile Daniell (1836)

On peut séparer les demi-réactions et créer une cellule galvanique:



$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ réduction

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ oxydation

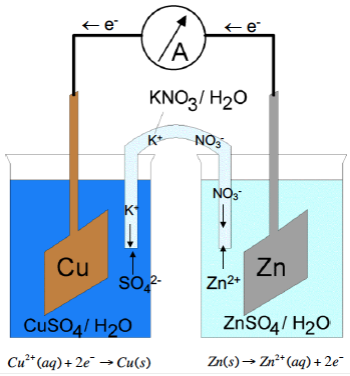
=> Une réaction chimique spontanée provoque un flux d'électrons.

8.3.a. Le pont salin

Le pont salin sert à connecter les deux compartiments d'une pile électriquement sans que les solutions puissent se mélanger

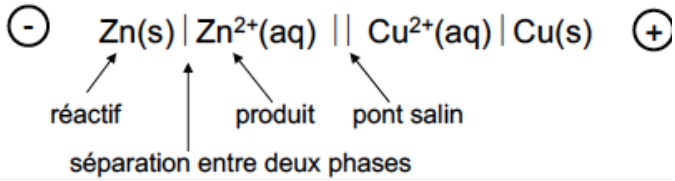
Tube rempli avec un gel contenant une solution aqueuse d'un sel comme KCl ou KNO_3 où les ions n'interviennent pas dans la réaction REDOX.

Un courant ionique à travers le pont salin maintient l'électroneutralité de la cellule



8.3.b. Notation pour une cellule galvanique

Convention: On place l'électrode négative (anode) à gauche:



Déf.: Anode

Réaction anodique = oxydation (voyelle-voyelle) $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

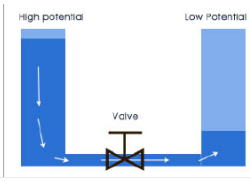
Déf.: Cathode

Réaction cathodique = réduction (consonne-consonne) $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

8.3.c. Force électromotrice d'une pile

Force électromotrice (fém) = aptitude de faire circuler les électrons à travers un circuit = « énergie potentielle des électrons »





On mesure la f.é.m. avec un voltmètre en absence de courant.

force électromotrice = voltage = travail / charge

$$1\,Volt = \frac{1\,Joule}{1\,Coulomb}$$

Zn(s) | Zn2+(aq) || Cu2+(aq) | Cu(s) $\Delta E^0 = 1.1$ V

8.3.d. Force électromotrice et enthalpie libre

Pile: conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

ΔG_r^0 = travail maximal (non-pV) qu'une réaction chimique peut fournir.

$$\Delta G_r^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 \qquad \left[\frac{C}{mol} \cdot V = \frac{C}{mol} \cdot \frac{J}{C} = J/mol\right]$$

ΔE^0 = potentiel standard de la pile, mesurée à l'état standard
(pgas = 1 atm, C = 1 mol/L, T = 298 K)
z = nombre d'électrons transférés
F = constante de Faraday 96485 C/mol (charge d'une mole d'électrons)

Exemple: ΔG_r^0 pour la pile Daniell, $\Delta E^0 = 1.1$ V

$$\Delta G_r^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 = -2 \cdot 96485\ C/mol \cdot 1.1 \cdot J/C = -212.3\ kJ/mol$$

8.3.e. Potentiel standard d'électrode

On définit un potentiel standard pour chaque électrode en écrivant:

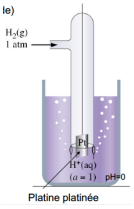
$$\Delta E^0(\text{pile}) = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode})$$

Pour déterminer le potentiel standard d'une électrode, on l'utilise avec une électrode de référence, l'électrode standard d'hydrogène (ESH).

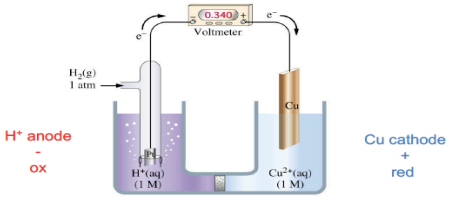
Réact. : $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows H_2(g)$

Couple : H^+/H_2

Par définition : $E^0(H^+, H_2) = 0.00$ V à toute T



8.3.f. Mesure du potentiel standard d'électrode



$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + 2H^+(aq)$

$Pt(s)\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq)\,||\,Cu^{2+}(aq)\,|\,Cu(s)$ $\Delta E^0 = 0.34$ V

$\Delta E^0 = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode}) = E^0(Cu^{2+}, Cu) - E^0(H^+, H_2) = 0.34$ V

$\Rightarrow E^0(Cu^{2+}, Cu) = 0.34$ V

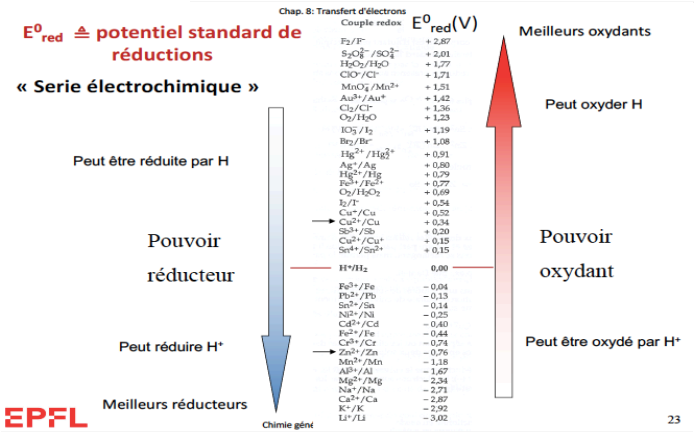
8.3.g. Voltage d'une cellule galvanique

ΔE^0 = E0 +(cathode) - E0 -(anode)

Pôle + : Cathode: lieu de la réduction : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337$ V

Pôle - : Anode: lieu de l'oxydation : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763$ V

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763\ V$$



Exemple 1: Zn(s) peut-il réduire Fe^{2+} ?

$Zn^{2+}(aq, 1M) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$ $\quad E^0_{réd} = -0,76\ V$
$Fe^{2+}(aq, 1M) + 2\,e^- \rightarrow Fe(s)$ $\quad E^0_{réd} = -0,44\ V$

$E^0_{réd}(Fe^{2+}/Fe) > E^0_{réd}(Zn^{2+}/Zn)$ donc OUI

$Zn(s) + Fe^{2+}(aq, 1M) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 1M) + Fe(s)$ $\quad \Delta H < 0$

Application:
Protection galvanique avec une couche d'un métal plus oxydable (zinc sur fer)

Exemple 2: Le cuivre peut-il réduire l'hydrogène de l'eau?

$Cu^{2+}(aq, 1M) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^0_{réd} = +0,34\ V$
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g, 1atm) + 2OH^-(aq,1M)$ $\quad E^0_{réd} = -0,83\ V$

$E^0_{réd}(H_2O/H_2) < E^0_{réd}(Cu^{2+}/Cu)$ donc NON

$Cu(s) + H_2O(l) \not\rightarrow$ Le réducteur Cu ne peut pas réduire l'eau.

Exemple 3: Le sodium peut-il réduire l'hydrogène de l'eau?





$Na^+(aq, 1M) + e^- \rightarrow Na(s)$ $\quad E^0_{réd} = -2,71\ V$
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g, 1atm) + 2OH^-(aq,1M)$ $\quad E^0_{réd} = -0,83\ V$

$E^0_{réd}(H_2O/H_2) > E^0_{réd}(Na^+/Na)$ donc OUI

$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$

La réduction de l'hydrogène de l'eau:
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g, 1atm) + 2OH^-(aq,1M)$ $\quad E^0_{réd} = -0,83\ V$
La réduction de H^+ en H_2:
$2H^+(1M) + 2e^- \rightarrow H_2(g, 1atm)$ $\quad E^0_{réd} = 0\ V$
L'oxydation de l'eau (ou réduction de l'oxygène):
$O_2(g, 1atm) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$ $\quad E^0_{réd} = +1,23\ V$

8.3.g. Potentiel standard et constante d'équilibre

En combinant les équations

$$\Delta G_r^{\ 0} = -RT \ln K$$

$$\Delta G_r^{\ 0} = -zF\Delta E^0$$

on obtient:

$$\ln K = \frac{zF\Delta E^0}{RT}$$

Calcul de la constante d'équilibre à partir du potentiel standard:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad \Delta E^0 = 1.1\,V$$

$$\ln K = \frac{2 \cdot 96485\ C/mol \cdot 1.1\,V}{8.314\,J/(K \cdot mol) \cdot 298\,K} = 85.6 \qquad K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1.6 \cdot 10^{37}$$

La réaction est complète !

8.4 Loi de Nernst

8.4 Loi de Nernst: effet de la concentration des réactifs

Pendant l'utilisation d'une pile, sa tension diminue. C'est parce que les concentrations des réactifs et produits des couples redox changent.

$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightleftarrows Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$ $\Delta E^0 = 1.1$ V cond. std.

$O_1 + R_2 \rightleftarrows R_1 + O_2$ $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1\ mol/l$

Calcul de la f.é.m. aux conditions non standards:

$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$ avec: $\Delta G_r = -n \cdot F \cdot \Delta E$, $\Delta G_r^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E_0$

On obtient: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$ $Q = \frac{a(R_1) \cdot a(O_2)}{a(O_1) \cdot a(R_2)} \cong \frac{[R_1][O_2]}{[O_1][R_2]}$ quotient de réaction Q: 0 ⟶ K

L'équation de Nernst pour une pile

À l'équilibre: Q=K avec: $\frac{RT}{nF} \ln K = \Delta E^0$ => ΔE=0

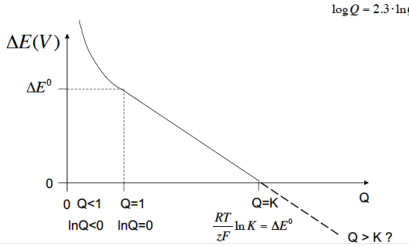
Quand la réaction redox atteint l'équilibre: ΔE=0, la pile est « plate ».

8.4.a. Variation de l'f.é.m. avec les concentrations

Variation de l'f.é.m. avec les concentrations

Nernst: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{0.0257V}{n} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{0.0592V}{n} \log Q$

$\log Q \approx 2.3 \cdot \ln Q$



Exemple 1: pile Daniell

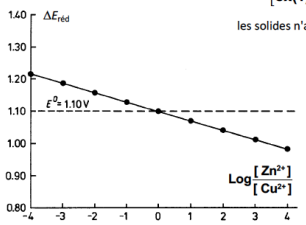
Zn(s) + Cu²⁺(aq) ⇄ Zn²⁺(aq) + Cu(s) n= 2

si [Zn²⁺] = 0,1 M et [Cu²⁺] = 1M:

$\Delta E_{réd} = 1{,}10 - 0{,}03 \cdot \log(0{,}1) = 1{,}13$ V

$Q = \frac{[ox(2)]}{[ox(1)]} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

les solides n'apparaissent pas



$\Delta G_r = \Delta G^0_r + RT \cdot \ln Q = -RT \cdot \ln(K/Q) = -nF \cdot E_{réd}$

$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$

transformation ln en log

$E_{réd} = -\frac{\Delta G^0_r}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q = -\frac{\Delta G^0_r}{nF} - \frac{RT}{nF} 2{,}303 \cdot \log Q$

tables ← $E^0_{réd}$; $\frac{RT}{nF} 2{,}303 = \frac{0{,}0591}{n} \approx \frac{0{,}06}{n}$

D'où la formule de Nernst qui permet de calculer le potentiel non standard d'une demi-pile:

$E_r = E_r^0 - \frac{0{,}06}{n} \cdot \log Q = E_r^0 - \frac{0.06\,V}{n} log \frac{[red]}{[ox]}$

$ox^{n+} + n \cdot e^- \rightarrow red$

Exemple 2: énergie d'une pile à hydrogène/oxygène

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l) \quad n=4 \quad K_p = \frac{1}{p_{O_2}\cdot(p_{H_2})^2}$$

$\Delta E^0_{réd} = E^0_{réd}(O_2) - E^0_{réd}(H^+) = +1{,}23$ V (298 K, $p_{O2} = p_{H2} = 1$ atm)

$O_2(g) + 4\,e^- \rightarrow 2\,O^{2-}$ réduction

$2\,H_2(g) \rightarrow 4\,H^+ + 4\,e^-$ oxydation

$\Delta G^0_r = -4\cdot F\cdot \Delta E^0_r =$

$= -4\cdot 9{,}65\cdot 10^4\cdot 1{,}23$ C·V $= -4{,}75\cdot 10^5$ J

$=$ **- 475 kJ** (par mole de O_2)

Que vaut ΔG_r = si $p_{O2} = p_{H2}$ = **50 atm**?

$\Delta E_{réd} = \Delta E^0_r - 0{,}06/4\ \log(p_{O2}\cdot p_{H2}^2)^{-1}$

$\Delta E_{réd} = 1{,}30$ V et **ΔG_r = - 502 kJ**

La formule de Nernst pour une pile constituée de deux demi-piles:

ox(1) + réd(2) ⇄ réd(1) + ox(2)

$$Q = \frac{[réd(1)]\cdot[ox(2)]}{[ox(1)]\cdot[réd(2)]}$$

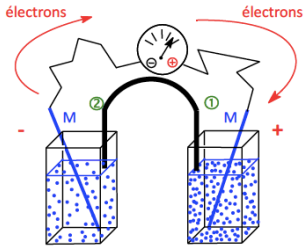
$\Delta E_{réd} = E_{réd}^{cathode} - E_{réd}^{anode}$

$= (E^0_{r\,cathode} - 0.06/n \cdot \log(réd(1)/ox(1)) - (E^0_{r\,anode} - 0.06/n \cdot \log(réd(2)/ox(2))$

$$\Delta E_{réd} = \Delta E^0_{réd} - \frac{0{,}06}{n}\times\log\frac{[réd(1)]\cdot[ox(2)]}{[ox(1)]\cdot[réd(2)]}$$

***n* est le nombre d'électrons échangés**

Exemple 3: pile de concentration



$[M^{n+}]_{dil} < [M^{n+}]_{conc}$

équilibrage des concentrations:

① $M^{n+} + n\,e^- \rightarrow M(s)$

② $M(s) \rightarrow M^{n+} + n\,e^-$

$M^{n+}(1) + M(2) \rightarrow M^{n+}(2) + M(1)$

ox(1) + réd(2) ⇄ réd(1) + ox(2)

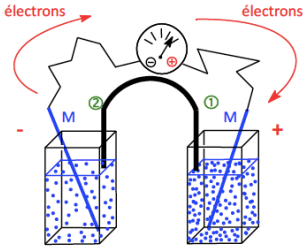
① $E_{conc} = E^0_r - \frac{0{,}06}{n}\log\frac{1}{[M^{n+}]_{conc}} = E^0_r + \frac{0{,}06}{n}\log[M^{n+}]_{conc}$

② $E_{dil} = E^0_r + \frac{0{,}06}{n}\log[M^{n+}]_{dil}$

$\Delta E_{conc/dil} = E_{conc} - E_{dil} = \frac{0{,}06}{n}\log\frac{[M^{n+}]_{conc}}{[M^{n+}]_{dil}}$

Conséquence du flux des électrons:
La concentration des ions dans la demi pile "dilué" augmente et la concentration des ions dans la demi pile "concentrée" diminue

Exemple 3: pile de concentration



$[M^{n+}]_{dil} < [M^{n+}]_{conc}$

équilibrage des concentrations:

con = cath: ① $M^{n+} + n\,e^- \rightarrow M(s)$

dil = ano: ② $M(s) \rightarrow M^{n+} + n\,e^-$

$M^{n+}(1) + M(2) \rightarrow M^{n+}(2) + M(1)$

ox(1) + réd(2) ⇄ réd(1) + ox(2)

$\Delta E_{réd} = E_{réd}^{cathode} - E_{réd}^{anode}$

$\Delta E_{réd} = (E^0_{r\,cathode} - 0.06/n \cdot \log(réd(1)/ox(1)) - (E^0_{r\,anode} - 0.06/n \cdot \log(réd(2)/ox(2))$

$\Delta E_{réd} = -\frac{0{,}06}{n}\log\frac{[red(1)\cdot ox(2)]}{[ox(1)\cdot red(2)]}$

$\Delta E_{conc/dil} = E_{conc} - E_{dil} = \frac{0{,}06}{n}\log\frac{[M^{n+}]_{conc}}{[M^{n+}]_{dil}}$

Conséquence du flux des électrons:
La concentration des ions dans la demi pile "dilué" augmente et la concentration des ions dans la demi pile "concentrée" diminue

pile de concentration (suite)

$$\Delta E_{conc/dil} = \Delta E^0_{réd} - \frac{RT}{nF}\ln Q \qquad \text{Loi de Nernst}$$

$M^{n+}(1) + M(2) \rightarrow M^{n+}(2) + M(1)$

conc. dil. dil. conc.

$$Q = \frac{[M^{n+}]_{(2)}}{[M^{n+}]_{(1)}} = \frac{[ox(II)]}{[ox(I)]} = \frac{[M^{n+}]_{dil}}{[M^{n+}]_{conc}}$$

$$\Delta E_{conc/dil} = 0 - \frac{0{,}06}{n}\log Q = -\frac{0{,}06}{n}\log\frac{[M^{n+}]_{dil}}{[M^{n+}]_{conc}}$$

Exemple: Si $[M^{n+}]_{dil} = 0{,}01$ M et $[M^{n+}]_{con} = 1$ M et $n = 2$

$$\Delta E_{conc/dil} = -\frac{0{,}06}{n}\log(0{,}01) = +0{,}06\,V$$

Indépendant du potentiel standard !

8.4.b. pH mètre

Voltmètre + pile de concentration constituée de deux électrodes à hydrogène:

Cathode (+) : $2\,H^+(1\,M) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g, 1\,bar)$
$O_1 \rightarrow R_1$

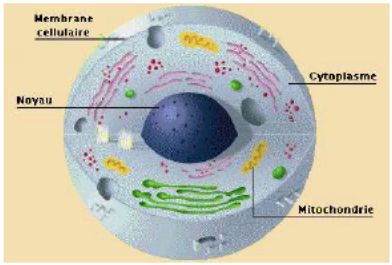
Anode (-) : $H_2(g, 1\,bar) \rightarrow 2\,H^+(x\,M) + 2\,e^-$
$R_2 \rightarrow O_2$

$$\Delta E = E_+ - E_- = \left(E_+^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[O_1]}{[R_1]}\right) - \left(E_-^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[O_2]}{[R_2]}\right)$$

$$= -\frac{0.059V}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{1}\right)$$

$$= -0.059V\log\left([H^+]\right) = 0.059 \cdot pH \quad V$$

Exemple 4: (Potentiel de membrane cellulaire ≙ pile de concentration)



Concentration de potassium:

2 extérieur 10 mM | $[K^+]$ | 1 intérieur 140 mM

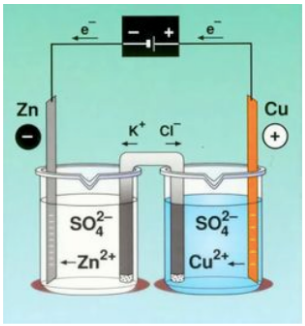
$$\Delta E_{int/ext} = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{[K^+]_{ext}}{[K^+]_{int}} = -0{,}06 \cdot \log\frac{10}{140}$$

$$= -0{,}06 \cdot \log 0{,}071 = +69\,mV$$

$$\Delta E_{ext/int} = -69\,mV$$

8.4.c. Applications d'électrochimie: électrolyse

On peut forcer une réaction non spontanée avec un potentiel externe



Zn cathode
-

Cu anode
+

$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ réduction $\quad Cu(s) \rightarrow Cu_2^+(aq) + 2e^-$ oxydation

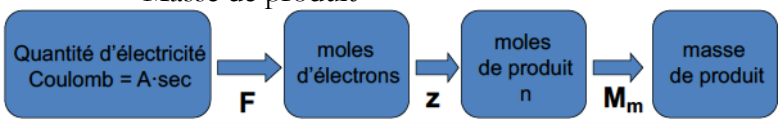
8.4.d. Electrolyse - Loi de Faraday

1791-1867 - Loi de Faraday

Le nombre de moles de produit formé par un courant électrique est stoechiométriquement équivalent au nombre de moles d'électrons fourni.

- Quantité d'électricité Coulomb = A·sec
- Moles d'électrons

- Moles de produit n
- Masse de produit



Constante de Faraday F:

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

Constante de Faraday F:

$F = e^- \cdot N_A = 96485$ Coulombs/(mol électrons)

Electrolyse - Loi de Faraday

Calculer la quantité de Cu déposée à la cathode, par électrolyse d'une solution de $CuSO_4$ 1M pendant 10 min avec un courant de 2 A.

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

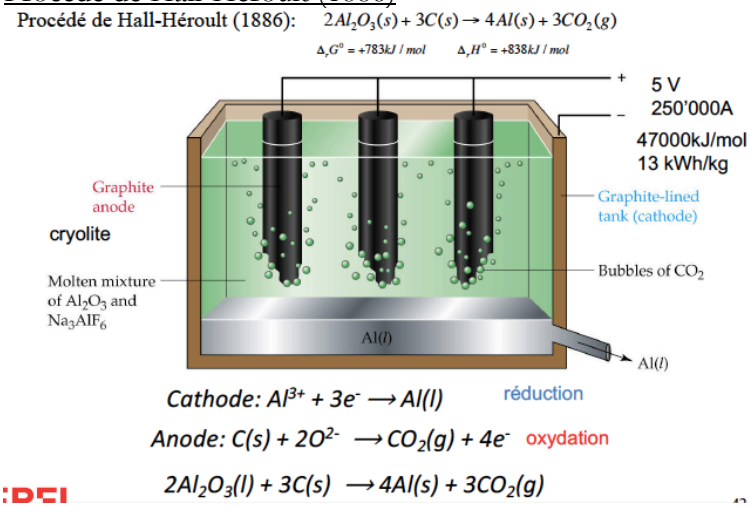
$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{2A \cdot 10 \cdot 60\,\text{sec}}{2 \cdot 96'485C / mol} = 6.22 \cdot 10^{-3}\, mol\ de\ Cu$$

Masse de Cu déposé = n ·M(Cu)

= 0.00622 mol 63.5 g/mol= 0.394 g

8.4.e. Electrolyse: production d'aluminium

Procédé de Hall-Héroult (1886)

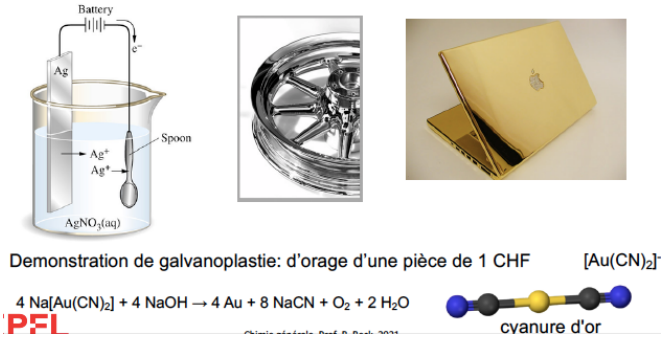


8.5 Applications d'électrochimie

8.5.a. Applications d'électrochimie: galvanoplastie

procédé électrochimique de déposition d'une couche métallique à la surface d'un objet au moyen d'un courant électrique.

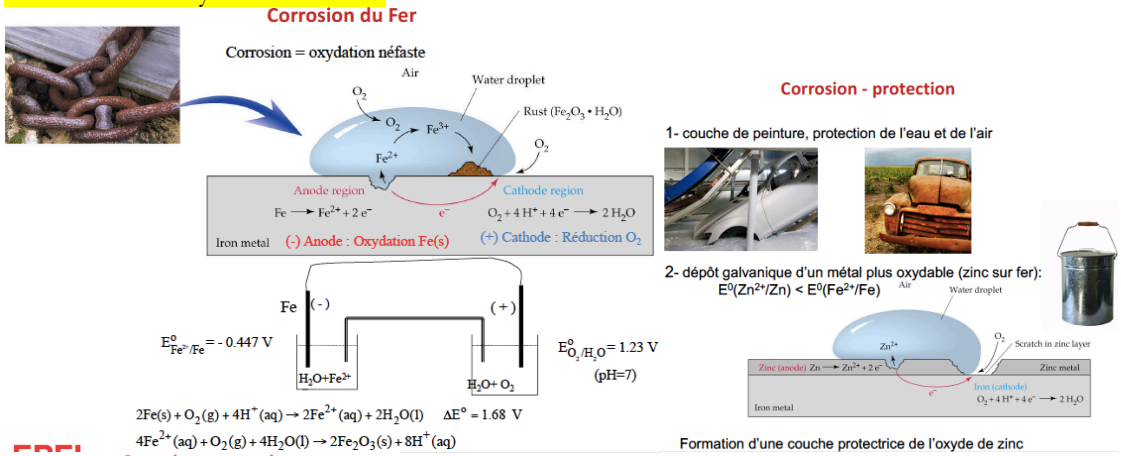
Applications: protection contre la corrosion: chromage, nickelage,

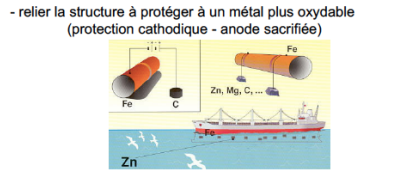


Démonstration de galvanoplastie: d'orage d'une pièce de 1 CHF

8.5.b. Corrosion du Fer

Corrosion = oxydation néfaste





- relier la structure à protéger au pôle négatif d'un générateur



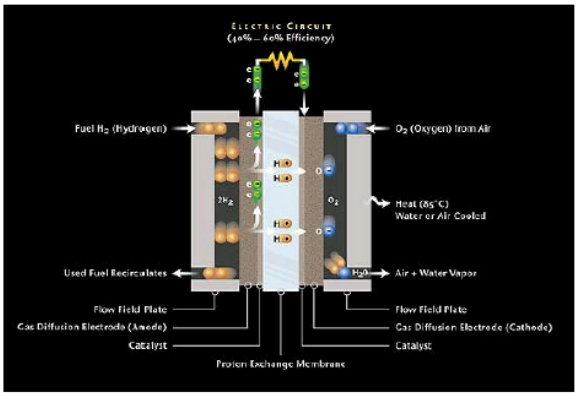
8.5.b.1. Corrosion – protection

1- couche de peinture, protection de l'eau et de l'air
2- dépôt galvanique d'un métal plus oxydable (zinc sur fer):
Formation d'une couche protectrice de l'oxyde de zinc

- relier la structure à protéger à un métal plus oxydable (protection cathodique - anode sacrifiée)
- relier la structure à protéger au pôle négatif d'un générateur

8.5.c. Pile à combustible H_2-O_2

Pile à combustible H_2-O_2



anode - oxydation: $2\,H_2(g) + 4\,OH^- \rightarrow 4\,H_2O(l) + 4\,e^-$ $E^0 = -0.83$ V

cathode - réduction: $O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$ $E^0 = 0.4$ V

Réaction net: $2\,H_2(g) + O_2(l) \rightarrow 2\,H_2O(l)$ $\Delta E^0 = 1.23$ V

8.5.d. Bilan énergétique

Bilan énergétique

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$

$\Delta_r G^\circ = -237.13$ kJ/mol
$\Delta_r H^\circ = -285.83$ kJ/mol
$\Delta_r S^\circ = -163.4$ J/K mol

Dans une transformation réversible de la pile (I=0) seulement une partie de l'énergie chimique disponible est transformée en énergie électrique. (disponible ΔrH^o, utile : ΔrG^o).

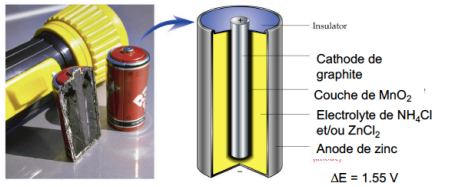
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ$$

$$\left[\text{Energie électrique utile}\right] = \left[\text{Energie chimique disponible}\right] - \left[\text{Energie thermique pertes}\right]$$

$$\text{Rendement énergétique} = \frac{\text{Energie électrique utile}}{\text{Energie chimique disponible}} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = \frac{-237.13}{-285.83} = 0.83$$

8.5.e. Pile Leclanché (1866) (pile sèche)

Pile primaire = non rechargeable = réaction non inversible



$\Delta E = 1.55$ V

$- \; Zn(s)\left|\left[Zn(NH_3)_4(aq)\right]^{2+}\right\| MnO_2(s)\left|Mn_2O_3(s)\right|C(s) \; +$

Anode (–) oxydation : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0.762$ V

$Zn^{2+} + 4NH_4^+ \rightarrow \left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+} + 4H^+$

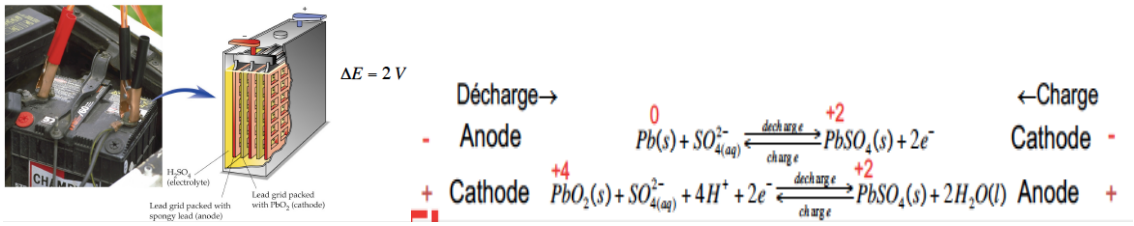
Cathode (+) reduction : $2\overset{+4}{Mn}O_2(s) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \overset{+3}{Mn}_2O_3(s) + H_2O(aq)$

$E^0(Mn^{4+}/Mn^{3+}) = 0.95$ V

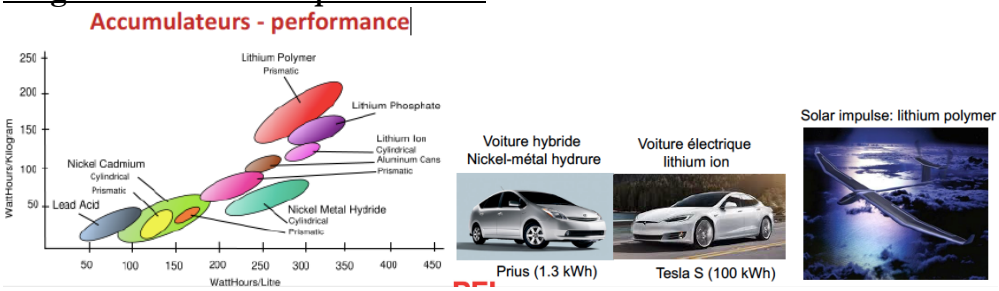
8.5.f. Piles secondaires: accumulateurs

Cellules électrochimiques à fonctionnement inversible

- Décharge: conversion d'énergie chimique en énergie électrique par une réaction spontanée.
Cellule galvanique
- Charge: conversion d'énergie électrique en énergie chimique par une réaction non-spontanée.
Cellule d'électrolyse



8.5.g. Accumulateurs - performance



Résumé - électrochimie

Oxydation - Réduction: réactions « REDOX »

$$O_1 + R_2 \rightarrow R_1 + O_2 \qquad \Delta H_r^0 < 0, \Delta G_r^0 < 0$$

Réduction (cathode):

$$O_1 + z \cdot e^- \rightarrow R_1$$

Oxydation (anode):

$$\Delta E^0 = E^0_{O_1/R_1} - E^0_{O_2/R_2}$$

$$R_2 \rightarrow O_2 + z \cdot e^-$$

$$\ln K = \frac{zF\Delta E^0}{RT} \qquad \Delta E^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{z \cdot F}$$

Équation de Nernst:

$$E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E_{O/R} = E^0_{O/R} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_O}{a_R}\right) = E^0_{O/R} + \frac{0.059V}{z} \log\left(\frac{a_O}{a_R}\right)$$

Loi de Faraday:

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

9. Propriétés des solutions aqueuses :

L'eau,
produits de solubilité,
solubilisation,
propriétés colligatives.

Chapitre 9. Propriétés des solutions aqueuses

9.1 Propriétés de l'eau: rappel
9.2 Solubilité et produit de solubilité
9.3 Solubilisation
9.4 Propriétés colligatives
Molarité et molalité colligatives
Pression de vapeur et loi de Raoult
Élévation du point d'ébullition
Abaissement du point de congélation
Pression osmotique

Tout le monde a des problèmes, les chimistes ont des solutions

Solutions

Définition: Mélange homogène à l'échelle moléculaire de deux composés au moins.

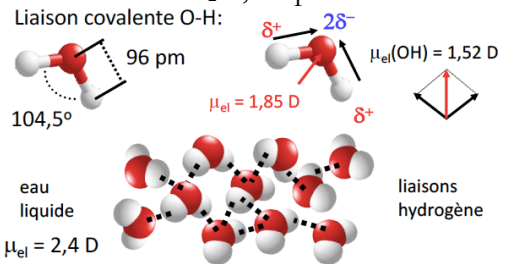
Exemple	Solvant	Soluté
air	$N_2(g)$	$O_2(g)$, $CO_2(g)$.
Eau gazeuse	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$
Eau de vie	$H_2O(l)$	Ethanol(l)
Eau de mer	$H_2O(l)$	NaCl(s), …
Pd "éponge"	Pd(s)	$H_2(g)$
Bronze	Cuivre, Cu(s)	Étain, Sn(s)

Rappels: Unités de concentrations d'une solution

Concentration	Unités	Définition
Molarité, M	mol/litre	nombre de moles par litre de solution
Molalité, m	mol/kg	nombre de moles par kg de solvant
Fraction molaire χ	--	n(soluté)/(n(soluté)+n(solvant))
% volumique		V(soluté) / V(solution) * 100
% masse		M(soluté)/M(solution) * 100

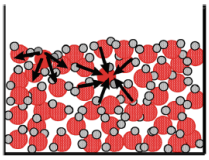
9.1 Propriétés de l'eau: rappels

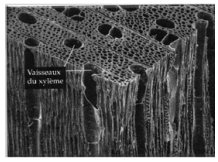
L'eau est le solvant universel de la biologie. Elle doit ses propriétés peu ordinaires à la structure de la molécule H_2O, en particulier à son moment dipolaire important



La présence de liaisons hydrogène implique
La présence de liaisons hydrogène dans l'eau implique (suite):

a) T_F , ΔH^0_{fus} et $T_{éb}$, $\Delta H^0_{éb}$ élevées
b) Tension superficielle importante : 72 mJ·m^{-2}
explique les gouttes sphériques (Alcool : 24 mJ·m^{-2})



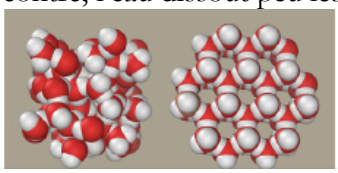


Grande capillarité

b) Tension superficielle importante : 72 mJ· m-2
explique les gouttes sphériques (Alcool : 24 mJ· m-2)
c) L'expansion lors de la solidification de l'eau s'explique par le fait que les liaisons H contribuent à garder les molécules éloignées les unes des autres. Elle rend possible la vie aquatique.
d) Capacité de chaleur molaire et d'enthalpie de vaporisation élevées :

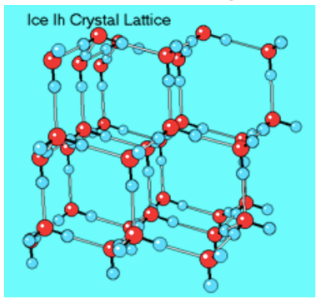
$C_p = 75{,}3\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$
$\Delta H_{vap} = 40{,}7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

Tempère les climats, régule la température du corps (transpiration)
e) Solvant très efficace pour les solutés polaires en raison du moment dipolaire important : μ = 1,85 D. Par contre, l'eau dissout peu les substances apolaires (huile p. ex.).

H_2O liquide  H_2O solide

9.1.a. Structure cristalline de la glace

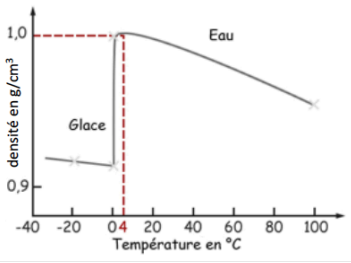
La glace est moins dense que l'eau liquide!

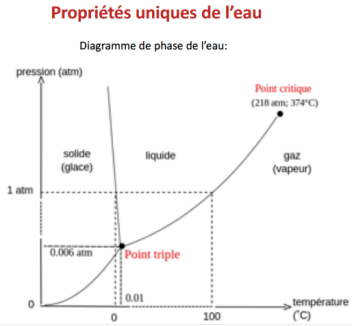


La glace est moins dense que l'eau liquide!

9.1.b. Propriétés uniques de l'eau







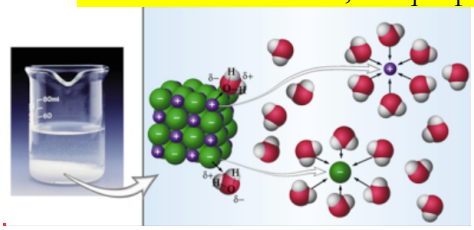
9.1.b.1. Diagramme de phase de l'eau:

9.1.b.2. Propriétés uniques de l'eau - regélation

9.1.c. Dissolution d'un solide

Solide ---solvant---»»» molécules, ions séparés du cristal et attirés par des molécules de solvant

Intéractions entre les molécules ou les ions séparés du cristal et les molécules de solvant
---»»» stabilisation du soluté, chaque particule est entourée d'une sphère de molécules de solvant



9.1.d. Enthalpie de dissolution

Définition :

chaleur libérée ou absorbée par mole de substance qui se dissout pour former une solution très diluée, à pression constante

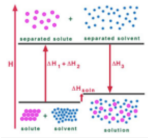
Dissolution d'un solide dans l'eau

(1) Séparation des molécules du solvant Enthalpie réticulaire : ΔH_1

(2) Séparation des molécules du soluté Enthalpie réticulaire : ΔH_2

(3) Dissolution des ions séparés dans le solvant. ΔH_3

Pour H_2O : hydratation $\Delta H_3 = \Delta H_{hyd}$



Exemple: dissolution de NaCl dans $H_2O(l)$

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ ΔH_{vap}=+44 kJ/mol

$NaCl(s) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$ ΔH_2=+769 kJ/mol (énergie du réseau)

$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ ΔH_3=-810 kJ/mol (énergie de l'hydratation)

Dissolution de NaCl dans l'eau est endothermique : ΔH_{dis}(NaCl)= 4 kJ/mo

Enthalpie de dissolution

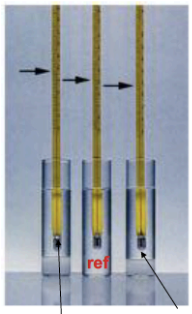


Table 2.4 Limiting enthalpies of solution at 298 K, $\Delta_{sol}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	CO_3^{2-}	NO_3^-	SO_4^{2-}
Li^+	+4.9	−37.0	−48.8	−63.3	−23.6	−18.2	−2.7	−29.8
Na^+	+1.90	+3.89	−0.6	−7.5	−44.5	−26.7	+20.4	−2.4
K^+	−17.74	+17.22	+19.9	+20.3	−57.1	−30.9	+34.9	+23.8
NH_4^+	−1.2	+14.8	+16.0	+13.7			+25.69	+6.6
Ag^+	−22.5	+65.5	+84.4	+112.2		+41.8	+22.6	+17.8
Mg^{2+}	−17.7	−160.0	−185.6	−213.2	+2.3	−25.3	−90.9	−91.2
Ca^{2+}	+11.5	−81.3	−103.1	−119.7	−16.7	−13.1	−19.2	−18.0
Al^{3+}	−27	−329	−368	−385				−350

The entry for X^+Y^- is the limiting enthalpy of the process $XY(s) \rightarrow X^+(aq) + Y^-(aq)$.
Source: NBS

+ Li_2SO_4 exothermique + NH_4NO_3 endothermique

Li_2SO_4 sulfate de lithium $\Delta_{sol}H^0 < 0$: dissolution exothermique

NH_4NO_3 nitrate de ammonium $\Delta_{sol}H^0 > 0$: dissolution endothermique

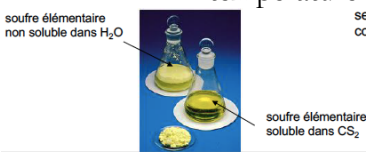
9.1.e. Solubilité

Définition

Concentration molaire d'une substance dans la solution saturée (équilibre dynamique entre soluté dissous et soluté non dissous)

Facteurs de la solubilité

La solubilité d'une substance dans un solvant donné dépend de
- nature du solvant
- pression partielle (solubilité d'un gaz)
- température

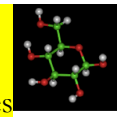


9.1.e.1. Solubilité - règle de similitude

Règle de similitude :

Les molécules aux caractéristiques semblables peuvent agir réciproquement comme solvant et soluté.

- Solvants polaires
- Solvants apolaires

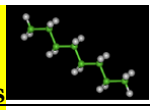
Solvants polaires 

molécules porteuses d'un dipôle électrique

solubilise des solides ioniques et des molécules polarisables

substance hydrophile

ex : Glucose : substance hydrophile

Solvants apolaires 

molécules apolaires : pas de dipôle électrique, ni de charge électrostatique

solubilise des molécules apolaires

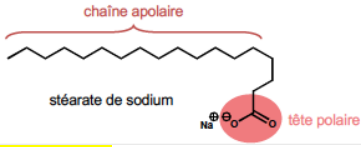
substance hydrophobe

ex : Octane : substance hydrophobe

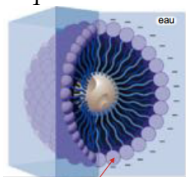
9.1.f. Molécules amphiphiles

Molécule amphiphiles

- partie apolaire hydrophobe : Exemple : détergents
  - Les chaînes apolaires plongent dans la goutte de graisse en formant une sphère
    - micelle qui minimise les interactions hydrophobes



- partie polaire hydrophile
  - têtes ioniques en surface qui assurent la solubilité de l'ensemble dans l'eau



9.1.g. Solution saturée

Dans une solution saturée, il y a un équilibre dynamique entre soluté dissous et solide

$$NaCl(s) \Leftrightarrow Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

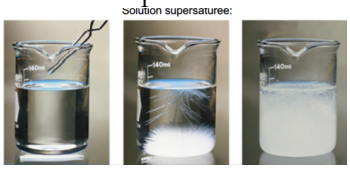
Solubilité de NaCl dans l'eau à 25°C: 359 g//L

La solubilité dépend de la température: (Principe de Le Chatelier)

$\Delta H_{dis} > 0$ (dissolution endothermique: solubilité augmente avec T)

$\Delta H_{dis} < 0$ (dissolution exothermique: solubilité diminue avec T)

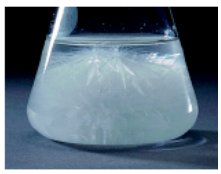
Solution supersaturée:



9.1.h. Produit de solubilité KS

Solution saturée: équilibre entre soluté en solution et soluté non dissous:

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \quad K_s$$



Produit de solubilité: $K_s = [Ag^{+}] \cdot [Cl^{-}] = 1.8 \cdot 10^{-10} \left(\frac{mol}{l}\right)^2$

= constante d'équilibre pour l'équilibre de dissolution !

Définition générale de K_s pour un sel $A_xB_y(s)$:

$$A_xB_y(s) \rightleftarrows x \cdot A^{n+}(aq) + y \cdot Cl^{m-}(aq) \qquad K_s = [A^{n+}]^x \cdot [B^{m-}]^y \quad \left(\frac{mol}{l}\right)^{x+y}$$

9.1.I. Solubilité molaire s

Solubilité molaire s

= molarité d'une solution saturée =nombre de moles de soluté par litre de solution saturée (mol/L):

La relation entre Ks et s dépend de la stoechiométrie de la dissolution:

Dans une solution avec un seul composé ionique AB:

Dans une solution avec un seul composé ionique AB: $K_s = [A^{n+}][B^{n-}] = s^2$

$$AB(s) \rightleftarrows A^{n+}(aq) + B^{n-}(aq) \qquad s = \sqrt{K_s}$$

Exemple: Calculer la solubilité molaire pour l'iodure de plomb (PbI_2) avec K_s=1,4x10-8

$$PbI_2(s) \rightleftarrows Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq)$$

1 mol PbI_2(s) donne 1 mol Pb^{2+} (aq) et 2 mol I^-(aq) => $[Pb^{2+}]=s$ et $[I^-]=2s$

$$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \qquad s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 1.5 \cdot 10^{-3} mol/l$$

Exemple: K_S et s pour le phosphate de calcium:

Solubilité molaire s = molarité d'une solution saturée = nombre de moles de soluté par litre de solution saturée (mol/L)

Un solide ionique est en équilibre avec ses ions dans l'eau.

$$Ca_3(PO_4)_2\,(s) + H_2O(l) \leftrightarrows 3\,Ca^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \quad K_S$$

9.1.J. produit de solubilité Ks:

produit de solubilité Ks:

$$K_S = [Ca^{2+}]^3\cdot[PO_4^{3-}]^2 \qquad K_S(298) = 2{,}07\cdot10^{-33}\ M^5$$

(très petit → équilibre est à gauche → solide peu soluble)

Calcul de la solubilité molaire s: Combien mol/L de $Ca_3(PO_4)_2$ (s) dans 1 L d'eau ?

$[PO_4^{3-}] = 2s$, donc $[Ca^{2+}] = 3s$

$(3s)^3\cdot(2s)^2 = K_S$ $\qquad 108s^5 = 2{,}07\cdot10^{-33}$ $\qquad s = 1{,}14\cdot10^{-7}$ M

$[PO_4^{3-}] = 2s = 2{,}28\cdot10^{-7}$ M, et $[Ca^{2+}] = 3s = 3{,}42\cdot10^{-7}$ M

Effet de l'ion commun: La solubilité d'un composé ionique M_mX_n est diminuée en présence d'ions M^{x+} ou X^{y-} apportés par un autre composé.

Exemple du sulfate de baryum $BaSO_4$:

$K_S = [Ba^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}] = 1{,}1\cdot10^{-10}\ M^2$

Concentrations dans une solution saturée:

$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = (1{,}1\cdot10^{-10}\ M^2)^{1/2} = 1{,}05\cdot10^{-5}$ M

On ajoute Na_2SO_4 0,01:

$BaSO_4(s) \rightleftarrows Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

$[SO_4^{2-}] \approx 0{,}01$ M $\qquad [Ba^{2+}] \approx 1{,}1\cdot10^{-8}$ M

La solubilité de l'ion baryum a considérablement diminué

Combien de Na_2SO_4 faut-il ajouter pour que $[Ba^{2+}] < 10^{-10}$ M ?

$[Ba^{2+}] = 10^{-10}$ M

$[SO_4^{2-}] = (1{,}1\cdot10^{-10}\ M^2)/10^{-10} = 1{,}1$ M.

On ajoutera $Na_2SO_4 > 1{,}1$ M

Application de l'effet de l'ion commun:

Faire précipiter un ion toxique dans l'estomac ou l'intestine.

Exemple: intoxication avec ion Pb^{2+}

$$PbSO_4(s) + H_2O(l) \rightleftarrows Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_s = 2\text{x}10^{-8}\ M^2$$

$$K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2 = 2\cdot10^{-8}\ M^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{2\cdot10^{-8}} = 1.41\cdot10^{-4}\ \text{mol/L} = 4.3\cdot10^{-2}\ \text{g/L}$$

L'ajout de sulfate de sodium Na_2SO_4(s) ; sel non toxique, très soluble

$$Na_2SO_4(s) + H_2O(l) \rightleftarrows 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_s = 19.5\ M^2$$

Avec Na_2SO_4(aq) 1M on peut réduire $[Pb^{2+}]$ dans l'intestine:

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_S}{[SO_4^{2-}]} = \frac{2\cdot10^{-8}\ M^2}{1\ M} = 2\cdot10^{-8}\ M$$

9.3 Solubilisation

Par complexation: Exemple: chlorure d'argent AgCl

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_S = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = 1{,}8\cdot10^{-10}\ M^2$$

Concentration de l'argent dans une solution saturée:

$[Ag^+] = (1{,}8\cdot10^{-10}\ M^2)^{1/2} = 1{,}34\cdot10^{-5}\ M = [Cl^-]$

Ajout de NH_3 0,1 M:

$$Ag^+(aq) + 2\ NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+(aq)$$

$$K_{complex} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2} = 2{,}0\cdot10^7\ M^{-2} \quad \text{(exp.)}$$

$$AgCl(s) + 2\ NH_3(aq) \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+[Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}[Ag^+][Cl^-]$$

$$K = K_{complex}\cdot K_S = 3{,}6\cdot10^{-3}$$

Calcul de la concentration: Ajout de NH_3 0.1M

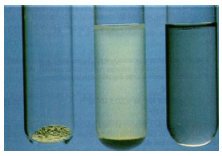
$$AgCl(s) + 2\ NH_3(aq) \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq) \quad (K = 3{,}6\cdot10^{-3})$$

$[Ag(NH_3)_2]^+ = x, \quad [Cl^-] = x, \quad [NH_3] = 0{,}1 - 2x$

$$K = \frac{x^2}{(0{,}1-2x)^2} = \frac{x^2}{0{,}01 - 0{,}4x + 4x^2}$$

$$(1-4K)\ x^2 + 0{,}4K\ x - 0{,}01\ K = 0$$

$x = 5{,}36\cdot10^{-3}\ M$



Ajout de NH_3 1M:

$(1-4K)\ x^2 + 4K\ x - K = 0$

$x = 5{,}36\cdot10^{-2}\ M$

Solubilité de l'argent:

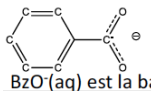
H_2O	$1{,}34\cdot10^{-5}$ M
NH_3(aq) 0,1 M	$5{,}3\cdot10^{-3}$ M
NH_3(aq) 1,0 M	$6{,}0\cdot10^{-2}$ M

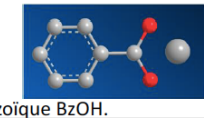
H_2O	1
NH_3(aq) 0,1 M	400
NH_3(aq) 1,0 M	4000

Solubilisation en ajustant le pH: Benzoate d'argent:

$$AgBzO(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + BzO^-(aq) \quad K_S = 2{,}5\cdot10^{-5}\ M^2$$

$[Ag]^+ = (K_S)^{1/2} = 5\cdot10^{-3}\ M$





$BzO^-(aq)$ est la base conjuguée de l'acide benzoïque BzOH.

Solubilisable par ajout d'acide:

$$BzO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftarrows BzOH(aq) + H_2O(l)$$

(inverse de l'équilibre de dissociation de l'acide)

$K = K_a^{-1} = 1{,}549\cdot10^4\ M^{-1} \quad (pK_a\ (BzOH) = 4{,}19)$

→ l'équilibre est déplacé à droite (formation de BzOH(aq)).

$$AgBzO(s) + H_3O^+(aq) \rightleftarrows BzOH(aq) + Ag^+(aq) + H_2O(l)$$

$$K_{éq} = K_S K_a^{-1} = 0{,}387$$

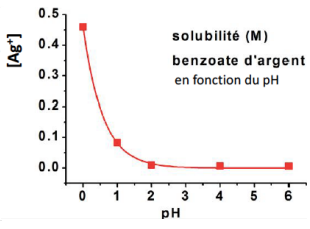
Sans ajustement du pH: $[BzO]^- = 5\cdot10^{-3}\ M$ $\quad pH = ½\ (14 + pK_a + \log[BzO]^-) = 7{,}94$

$[Ag^+] = 5\cdot10^{-3}\ M$

Ajustement à pH = 0: $\quad [Ag]^+ = [BzOH] = x \quad [H_3O^+] = 1 - x$

$$AgBzO(s) + H_3O^+(aq) \rightleftarrows BzOH(aq) + Ag^+(aq) + H_2O(l)$$

$K = \frac{x^2}{(1-x)} = 0{,}387$ → $[Ag^+] = 0{,}46\ M$



Note :

Le benzoate de sodium est un antimicrobien (à pH < 4) que l'on ajoute aux aliments (E211).

La molécule active est l'acide benzoïque BzOH; sa concentration augmente lorsque le pH diminue (selon le Chatelier) :

$$BzOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows BzO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$pK_a = 4{,}19 \qquad K_a = 6{,}45 \cdot 10^{-5}\ M$$

Par exemple à pH 4: $\frac{[BzOH]}{[BzO^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a} = \frac{10^{-4}}{6{,}45 \cdot 10^{-5}} = 1{,}55$

soit 61 % sous forme acide non dissocié

Détails du calcul: fraction de l'acide non dissocié: $(1-\alpha) = \frac{[BzOH]}{[BzOH]+[BzO^-]}$

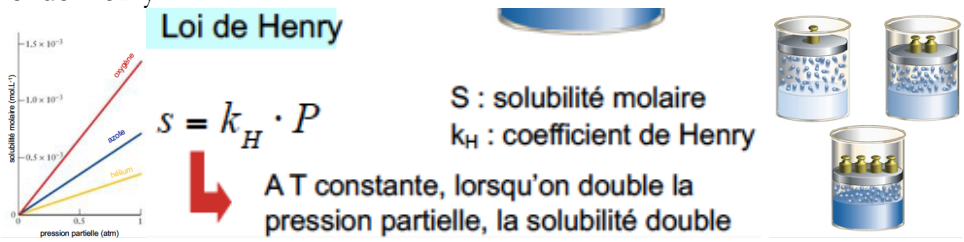
$[BzO^-] = \frac{[BzOH]}{1{,}55} \rightarrow (1-\alpha) = \frac{[BzOH]}{[BzOH]+\frac{[BzOH]}{1{,}55}} = \frac{1}{1+\frac{1}{1{,}55}} = 0.6078 \approx 61\ \%$

9.1.j.1. Solubilité des gaz - loi de Henry

Solubilité des gaz - loi de Henry

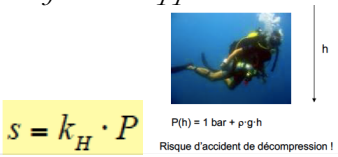
Solubilité des gaz
dépend de leur pression partielle augmente avec la pression

loi de Henry



S : solubilité molaire
kH : coefficient de Henry
A T constante, lorsqu'on double la pression partielle, la solubilité double

9.1.j.1. a. Application de la loi de Henry - plongée sous-marine



9.4. Propriétés colligatives des solutions

Ne dépendent que du nombre de particules de soluté et non pas de leur nature chimique.

Effets du soluté:

(1) Abaissement de la pression de vapeur
(2) Élévation de la température d'ébullition d'une solution
(3) Abaissement de la température de congélation
(4) Pression osmotique

9.4.a. Molalité et molarité colligatives

Propriétés colligatives = f(nombre de particules de solutés)

$m_c = i \cdot m$ $M_c = i \cdot M$

i = nombre de particules de soluté par molécule

$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{H_2O} C_6H_{12}O_6(aq)$ 1 particule
$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ 2 particules
$CaCl_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$ 3 particules
$Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{H_2O} 3\ Ca^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$ 5 particules

Soluté	m	i	m_c
$C_6H_{12}O_6$	0,01	1	0,01
NaCl	0,01	2	0,02
$CaCl_2$	0,01	3	0,03
$Ca_3(PO_4)_2$	0,01	5	0,05

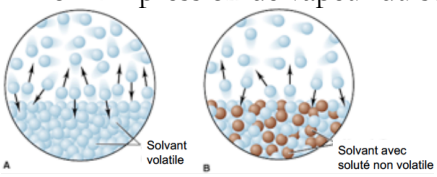
9.4.b. Pression de vapeur d'une solution : Loi de Raoult

Loi de Raoult

La pression de vapeur d'un solvant en présence d'un soluté non volatile est proportionnelle

$P = x_{solvant} \cdot P_{pur}$

- P_{pur} : pression de vapeur du solvant pur
- $x_{solvant}$: fraction molaire du solvant
- P : pression de vapeur du solvant dans la solution



Relation entre la tension de vapeur P_1 et fraction molaire x_1 du solvant:
(pression de vapeur saturante ou tension de vapeur)

$P_1 = x_1 P^0_1$
Loi de Raoult pour des solutions idéales
(solutions diluées)

$P^0_1 - P_1$ = abaissement de tension de vapeur $\Delta P1$ (mélange binaire):

$$P^0_1 - P_1 = \Delta P_1 = P^0_1 - x_1 P^0_1 = P^0_1(1-x_1)$$
$$\Delta P_1 = P^0_1 x_2$$

Exemple : solution aqueuse à 60 °C : $P^0_1 = 20$ kPa
360 g de sucre $C_6H_{12}O_6$ dans 1 kg :

$$x_2 = \frac{\frac{360}{180}}{\frac{360}{180} + \frac{1000}{18,02}} = \frac{2}{57,5} = 0,035 \qquad \Delta P_1 = 0,035 \times 20 = 0,7 \text{ kPa } (3,5\ \%)$$

$P_1 = 19,3$ kPa

Application: détermination des masses moléculaires

8,05 g d'une substance inconnue X sont dissouts dans 100 g de benzène (MM = 78 g mol^{-1}). La pression de vapeur a baissé de 0,132 atm à 0,125 atm à 26ÆC. Calculez la masse molaire MM_X de X.

$x_2 = \Delta P_1 / P^0_1 = (0,132-0,125)/0,132 = 0,053$; $x_1 + x_2 = 1$

$$x_2 = \frac{n_X}{n_{benz} + n_X} = \frac{\frac{m_X}{MM_X}}{\frac{m_X}{MM_X} + \frac{m_{benz}}{MM_{benz}}} \qquad MM_X = \frac{m_X x_1}{m_{benz} x_2} MM_{benz}$$

$MM_X \approx 112$ g mol^{-1}.

9.4.c. Élévation du point d'ébullition

$T^0_{éb}$ = T pour laquelle P_1 = 1 atm (pression partielle = pression atmosphérique)

$T_{éb} - T^0_{éb} = K_{éb} \cdot m_c$

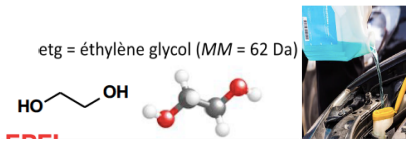
$K_{éb}$ = constante ébullioscopique en $K \cdot m_c^{-1}$ ($K \cdot mol^{-1} \cdot kg$)
$K_{éb}$ = 0,52 $K \cdot mol^{-1} \cdot kg$ pour l'eau

Exemple: anti-ébullition: 1 kg H_2O + 1 kg "etg"

m_c= 1·(1000g/62g mol^{-1})/1kg = 16,1 mol kg^{-1}

$T_{éb}$ = $T^0_{éb}$ + $K_{éb}.m_c$ =

100 + 0,52·16,1 = 108,4 °C



9.4.d. Abaissement du point de congélation

$$T_F - T^0_F = -K_F \cdot m_c$$

K_F = constante cryoscopique en $K \cdot m_c^{-1}$ ($K \cdot mol^{-1} \cdot kg$)

K_F = 1,86 $K \cdot mol^{-1} \cdot kg$ pour l'eau

Exemple: antigel: 1 kg H_2O + 1 kg etg

m_c= 1·(1000 g/62 g·mol^{-1})/(1 kg) = 16,1 mol·kg^{-1}

$T_F = T^0_F - K_F \cdot m_c$ = 0 - 1,86·16,1 = -29,9 °C

Exemple: salage des routes en hiver

NaCl: solubilité = 280 g/kg H_2O

m_c= 2·(280 g/58,5 g·mol^{-1})/(1kg) = 9,6 mol·kg^{-1}

T_F = 0 - 1,86·9,6 = -17,8 °C (= 0° F)

$CaCl_2$: solubilité = 745 g/kg H_2O

m_c= 3·(745/111)/1 = 20,1 mol·kg^{-1}

T_F = 0 - 1,86·20,1 = -37,4 °C

9.4.d.1. Applications: fabrication de la crème glacée

2 kg de glaçons, 0.5 kg de NaCl, bien mélanger

=> la mélange refroidit à -21 °C !

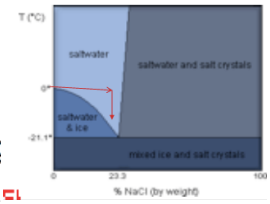
Pourquoi

Enthalpie de dissolution de NaCl: $\Delta_{sol}H^0$=3.9 kJ/mol =66.7 kJ/kg

ΔT = 0.5kg·66.7 kJ/kg/(2.5kg· 4.2 kJ/(K·kg)) = 3 K

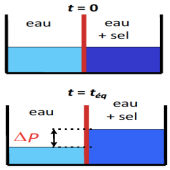
Enthalpie de fusion de H_2O(s): $\Delta_{fus}H^0$=6 kJ/mol, 333 kJ/kg

ΔT = 2kg·333 kJ/kg/(2.5kg·4.2 kJ/(K·kg) = 60 K



9.4.e. Pression osmotique

Membrane semi-perméable : l'eau passe, les ions ne passent pas



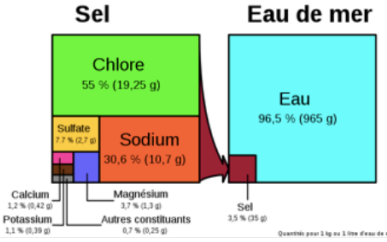
Le système maximise son entropie: $\Delta P = \Pi$

Solutions diluées:

pression osmotique $\Pi = RT \cdot M_c$

M_c = molarité colligative

9.4.e.1. l'eau de mer à 25 C°



Cette solution est équivalente à une solution de 32 g NaCl par litre

Pression osmotique de l'eau de mer:

L'eau de mer est équivalente à une solution de 32 g NaCl par litre:

Nombre de moles: 32 g NaCl/58,5 g·mol^{-1} = 0,55 mol

M_c = 2·0,55 mol/(1 L) = 1,1 mol·L^{-1}

$\Pi = R \cdot T \cdot M_c$

Π = 8,31 J·mol^{-1}·K^{-1}·298 K·1,1 mol·L^{-1} = J·mol^{-1}·K^{-1}·K·mol·L^{-1}

Π = 2,71·10^3 J·L^{-1} = 2,71·10^6 N·m^2 = 2,71·10^6 Pa

Π = 2,71·10^6 Pa/ 1,014·10^5 atm · Pa^{-1} = 26,7 atm

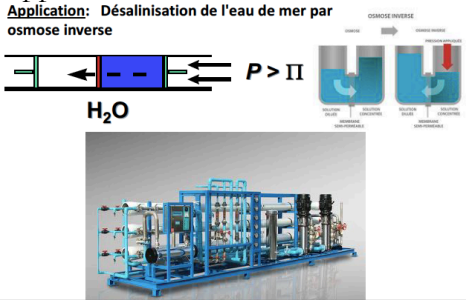
La constante du gaz parfait R = 8,31 J·mol^{-1}·K^{-1} ou 0,0821 L·atm·K^{-1}·mol^{-1}
alors, plus simple:

Π = 0,0821 L·atm·K^{-1}·mol^{-1} 298 K ·1,1 mol·L^{-1}
Π = 26,8 atm

9.4.e.2. Désalinisation de l'eau de mer par osmose inverse

Application: Désalinisation de l'eau de mer par osmose inverse

Application: Désalinisation de l'eau de mer par osmose inverse



9.4.f. Détermination de masses moléculaires

Exemple: On place 4,00 g d'hémoglobine dans 100 g H_2O
Π est mesuré à 280 K = 1338 Pa

$$M_c = \frac{\Pi}{RT} = \frac{1338\ Pa}{8.314 J/(K \cdot mol) \cdot 298 K} = 0.575\ mol \cdot m^{-3}$$

M_c = 0,575 mol·m^{-3} = **5,76·10^{-4} mol·L^{-1}**

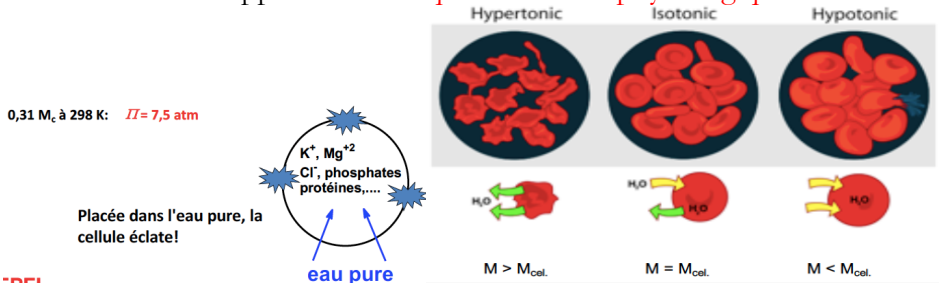
Dans 100 g il y a 5,76·10^{-5} mol, donc:

MM **= 4,00 g/5,76·10^{-5} mol = 69'440 g/mol**

9.4.g. Solutions isotoniques

Le **liquide intracellulaire** contient: K^+, Mg^{2+}, Cl^-, $HPO4^{2-}$, $H_2PO_4^-$, des protéines, etc.
Sa pression osmotique **correspond** à celle **d'une solution** NaCl à 0,9% **masse/volume**), correspondant à une concentration de 0,155 M.

Cette solution est appelée "isotonique" ou sérum physiologique



Note:
Une autre manière d'obtenir une solution isotonique est d'utiliser du glucose (MM = 180 Da), ce qui à l'avantage lorsqu'elle est injectée au patient, de lui procurer de l'énergie.

Calcul de la concentration nécessaire:

$$M_c = \frac{\Pi}{RT} = \frac{7,4}{0,0821 \cdot 298} \cdot \frac{\text{atm}}{\text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K}} = 0,302 \text{ M}$$

Ce qui correspond à 0,302·180 = 54,4 g de glucose par litre
(en pratique, on utilise des solutions à 5,5 %)

10. Cinétique chimique :

- Mécanismes réactionnels,
- vitesse d'une transformation chimique,
- lois de vitesse de premier ordre,
- l'énergie d'activation,
- catalyseurs et inhibiteurs.

Chapitre 10. Cinétique chimique
- 10.1 Définition de la vitesse de réaction
- 10.2 Loi de vitesse
- 10.3 Réaction de premier ordre
- 10.4 Énergie d'activation
- 10.5 Mécanisme réactionnel
- 10.6 Catalyse

Cinétique chimique

Avec la cinétique, nous introduisons le temps t comme variable dans la description des réactions.
Nous étudions la vitesse des réactions chimiques

Réaction rapide:	Réaction lente:
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$4Fe(s)+3O_2(g)+2H_2O(l) \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot H_2O(s)$
$\Delta_r H^0 = -393$ kJ/mol	$\Delta_r H^0 = -824$ kJ/mol
$\Delta_r G^0 = -394$ kJ/mol	$\Delta_r G^0 = -742$ kJ/mol

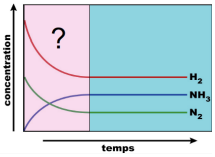
Utilité et applications de la cinétique chimique (exemples):

- Développement de catalyseurs pour accélérer les processus chimiques
- Permet de modéliser l'atmosphère
- Biologie et sciences du vivant
  - catalyse enzymatique
  - montres biologiques
  - TPI Triosephosphatisomerase

10.1 Définition de la vitesse de réaction

Ex.: synthèse d'ammoniaque

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad \ln K_{298K} = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = 13.33$$



10.1.a Vitesse de réaction (exemple):

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

Vitesse de consommation de N_2 : $v_{N_2} = -\frac{d[N_2]}{dt}$

Vitesse d'apparition de NH_3 $v_{NH_3} = \frac{d[NH_3]}{dt}$

Cependant, ces deux vitesses ne sont pas identiques. On définit la vitesse de réaction:

Vitesse de réaction: (à volume constant)

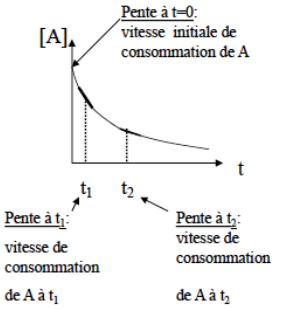
$$v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt} \quad \{mol \cdot L^{-1}\,sec^{-1}\}$$

10.1.b. Vitesse de réaction (cas général):

$$n_A A + n_B B \longrightarrow n_M M + n_N N$$

Vitesse de consommation de A: $v_A = -\frac{d[A]}{dt}$

Vitesse de production de M : $v_M = \frac{d[M]}{dt}$



Vitesse de réaction:

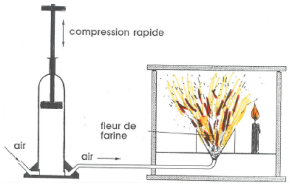
$$v = -\frac{1}{n_A}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n_B}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{n_M}\frac{d[M]}{dt} = +\frac{1}{n_n}\frac{d[N]}{dt} \quad (mol/(l \cdot sec))$$

10.1.c. Influence des conditions expérimentales sur la vitesse d'une réaction

1. Nature chimique des réactifs
2. L'état physique des réactifs (solide, liquide, gaz)
3. Concentrations des réactifs
4. Température du système réactionnel
5. Présence de certaines substances "catalyseurs"

10.1.d. Dispersion des réactifs

Pour les réactions hétérogènes l'aire spécifique de la phase dispersée (m^2/g) influence fortement la vitesse de réaction



10.2 Loi de vitesse

Équation qui exprime la vitesse de la réaction en fonction de la concentration des réactifs

$$n_A A + n_B B \rightarrow n_M M + n_N N$$

Loi de vitesse: $$v = -\frac{1}{n_A}\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{n_M}\frac{d[M]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$ $v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$

k(T) : constante de vitesse (à T constante)
α : ordre partiel en A
β : ordre partiel en B
α + β = ordre global de la réaction

α, β : ne sont pas forcément les coefficients stœchiométriques ni des nombres entiers
= 0 si la réaction ne dépend pas de la concentration du réactif

Exemple: $2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$

Loi de vitesse: $$v = -\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = k[NO]^2[H_2]$$

Empirique !

Ordre en NO = 2
Ordre en H_2 = 1
Ordre global = 3

Trouver la loi de vitesse

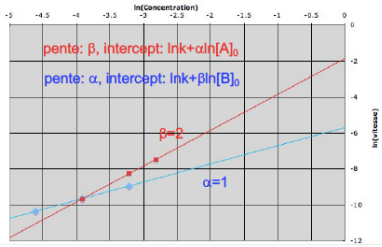
$$n_A A + n_B B \rightarrow n_M M + n_N N$$

Méthode des concentrations initiales: $v_0 = k[A]_0^{\alpha}[B]_0^{\beta}$

$\ln(a \cdot b) = \ln a + \ln b$

$\ln(a^b) = b \cdot \ln a$

$$\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln[A]_0 + \beta \ln[B]_0$$



$[A]_0$	$[B]_0$	v_0
0.01	0.2	$3.2 \cdot 10^{-5}$
0.02	0.2	$6.5 \cdot 10^{-5}$
0.04	0.2	$1.3 \cdot 10^{-4}$
2	0.02	$6.4 \cdot 10^{-5}$
2	0.04	$2.6 \cdot 10^{-4}$
2	0.06	$5.7 \cdot 10^{-4}$

10.3 Réaction de premier ordre

Loi de premier ordre:

Dans ce cours, nous traiterons que les réactions chimiques qui se déroulent selon une loi de 1er ordre.

Calcul de l'évolution des concentrations en fonction du temps:

réactif R → produit P

$t = 0$ $[R](t=0) = [R]_0$

$t > 0$ $[R](t) = [R]$

Puisque la loi de vitesse est de premier ordre, nous pouvons écrire:

$$\frac{-d[R]}{dt} = k \cdot [R]$$

***k* est la constante de vitesse de 1er ordre en s^{-1} (mn^{-1}, h^{-1})**

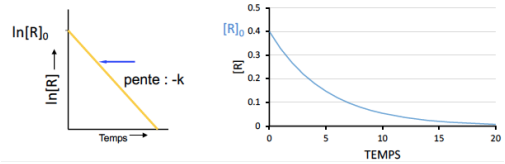
$$\frac{d[R]}{[R]} = -k \cdot dt$$

Séparation des variables:
équation différentielle de 1er ordre sans second terme

$$\frac{d[R]}{[R]} = -k \cdot dt \Rightarrow \int_{[R_0]}^{[R]} \frac{d[R]}{[R]} = -\int_0^t k \cdot dt \qquad \int \frac{dx}{x} = \ln x$$

L'intégration à gauche et à droite entre les limites $\{[R]_0, 0\}$ et $\{[R],t\}$ donne:

$$\ln\frac{[R]}{[R]_0} = -kt \quad \text{ou} \quad [R] = [R]_0 \cdot e^{-kt}$$



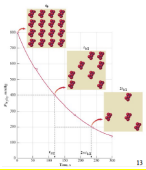
Temps de demi-réaction $t_{½}$

C'est le temps qu'il faut pour consommer la moitié du réactif A

Après un intervalle $t_{½}$, la concentration a diminué par un facteur deux:

$$[A]_{\tau_{1/2}} = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$\Rightarrow \quad e^{-k\tau_{1/2}} = 1/2 \quad \Rightarrow \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



Exemple: $2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

Pour une réaction d'ordre un, le temps de demi vie $t_{½}$ est indépendant de la concentration !

Loi de premier ordre (suite)

Exemple: **2 N_2O_5(g) → 4 NO_2(g) + O_2(g)**
incolore brun incolore



suivi par spectrophotométrie (absorption de la lumière)

Résultats expérimentaux:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k \cdot [N_2O_5]$$

$k(318\ K) = 6{,}2 \cdot 10^{-4}\ min^{-1}$
$t_{½} = 0{,}693/6{,}2 \cdot 10^{-4} = 1118\ min \approx 19h$

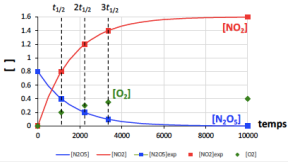
Admettons une concentration initiale de

$[N_2O_5]_0 = 0{,}8\ mol \cdot l^{-1}$,
$[NO_2] = (4/2) \cdot ([N_2O_5]_0 - [N_2O_5])$

Nous pouvons dresser le tableau des concentrations suivant:

t /mn	$[N_2O_5]$/M	$[NO_2]$/M	$[O_2]$/M
0	0,8	0	0
1118	0,4	0,8	0,2
2236	0,2	1,2	0,3
3354	0,1	1,4	0,35
∞	0	1,6	0,4

$[NO_2] = (4/2) \cdot ([N_2O_5]_0 - [N_2O_5])$
$[O_2] = (1/2) \cdot ([N_2O_5]_0 - [N_2O_5])$



Les concentrations sont calculées à $t_{½}$, 2 $t_{½}$, 3 $t_{½}$ et à la fin de la réaction

Note:

propriétés des exponentielles (pour une réaction R –» P)

Il faudra toujours le même temps pour que la concentration du réactif diminue de moitié

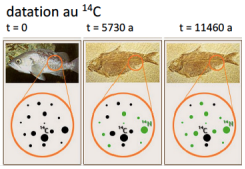
temps	[R]	[P] = $[R]_0$ – [R]
0	$[R]_0$	0
1 $t_{½}$	$[R]_0$ /2	$[R]_0$ /2
2 $t_{½}$	$[R]_0$ /4	3$[R]_0$ /4
3 $t_{½}$	$[R]_0$ /8	7$[R]_0$ /8
4 $t_{½}$	$[R]_0$ /16	15$[R]_0$ /16
n $t_{½}$	$[R]_0$ /2^n	$(2^n-1)[R]_0$ /2^n

Après 10 $t_{½}$ il reste une fraction de $(1/2^{10})[R]_0$: on considère la réaction comme étant terminée. ($2^{10} = 1024$)

10.3a. Autres réactions de premier ordre:

La désintégration radioactive suit une loi de premier ordre.

$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N$
$t_{1/2} = 5730$ ans



10.3.b. Réactions conduisant à un équilibre

Réactions conduisant à un équilibre **aA + bB ⇆ mM + nN**

L'équilibre est constitué de deux réactions antagonistes:

$aA + bB + \ldots \xrightarrow{k_d} mM + nN + \ldots$

$mM + nN + \ldots \xrightarrow{k_i} aA + bB + \ldots$

k_d = constante de vitesse de la réaction directe

k_i = constante de vitesse de la réaction inverse

$aA + bB + \ldots \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} mM + nN + \ldots$ à l'équilibre les concentrations ne changent plus!

à l'équilibre: $-\frac{d[A]_{éq}}{dt} = -\frac{d[B]_{éq}}{dt} = \ldots = \frac{d[M]_{éq}}{dt} = \frac{d[N]_{éq}}{dt} = \ldots = 0$

(les concentrations ne changement plus, A et B se transforment toujours en M et N et inversement du M et N se transformant en A et B !)

à l'équilibre: $v_d = v_i = k_d[A][B] = k_i[M][N] \Rightarrow \frac{k_d}{k_i} = \frac{[M][N]}{[A][B]} = K$

en générale: $K_{éq} = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[M]_{éq} \cdot [N]_{éq} \cdot \ldots}{[A]_{éq} \cdot [B]_{éq} \cdot \ldots}$

réactions de premier ordre

La vitesse globale est $v = v_d - v_i = k_d[A][B] - k_i[M][N]$

A l'équilibre $v_d = v_i \rightarrow v = 0$

10.4 Énergie d'activation

Théorie phénoménologique

- k = k(T)
- dépendance spécifique à chaque transformation chimique
- même si $\Delta G_r < 0$, beaucoup de réactions ne démarrent pas spontanément: le mélange des réactifs doit être activé

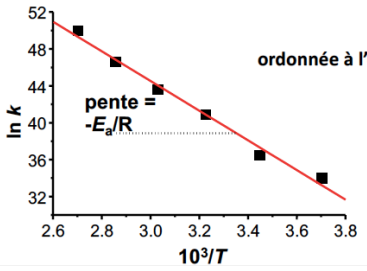
$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ ou $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

A, E_a = paramètres d'activation ($\neq f(T)$)
A = facteur de fréquence ou préexponentiel
E_a = énergie d'activation (kJ·mol^{-1}), $E_a > 0$

Graph d'Arrhenius: détermination expérimentale de A et E_a

$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ $\quad \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ $\quad y = a + b \cdot x$

graphe de $\ln(k) = f(1/T)$ on obtient **une droite y = a + b·x avec:**



pente b = $-E_a/R$

ordonnée à l'origine a = $\ln A$

Ex.: Variation de k(T) avec la température

$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$, $\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$

$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R}\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right)$

Si E_a = 50 kJ·mol^{-1}, T_1 = 300 et T_2 = 310 K

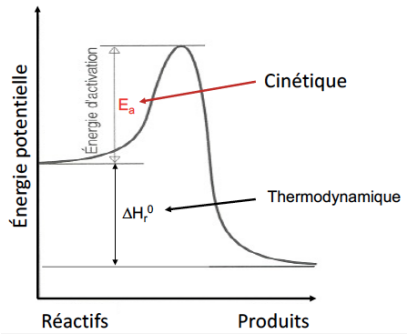
$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{5 \cdot 10^4}{8{,}31} \cdot \left(\frac{10}{9{,}3 \cdot 10^4}\right) \frac{J \cdot mol^{-1} \cdot K}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot K^2}$

$\ln\frac{k_2}{k_1} = 0{,}65$ et $\frac{k_2}{k_1} \approx 1{,}9$

Règle d'or :
***k* double lorsque *T* augmente de 10 K** (autour de 300 K)

10.4.a. Énergie d'activation Ea

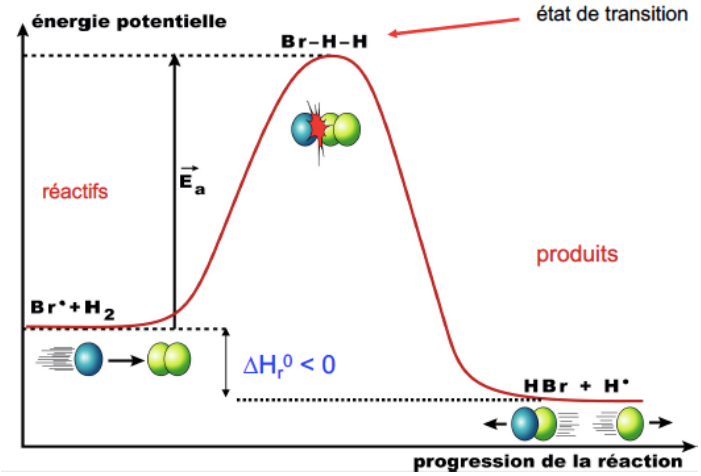
L'énergie d'activation : Ea est la hauteur de la barrière qui sépare réactifs et produits sur la courbe d'énergie potentielle de la réaction.



10.4.b. Interprétation de l'énergie d'activation Ea

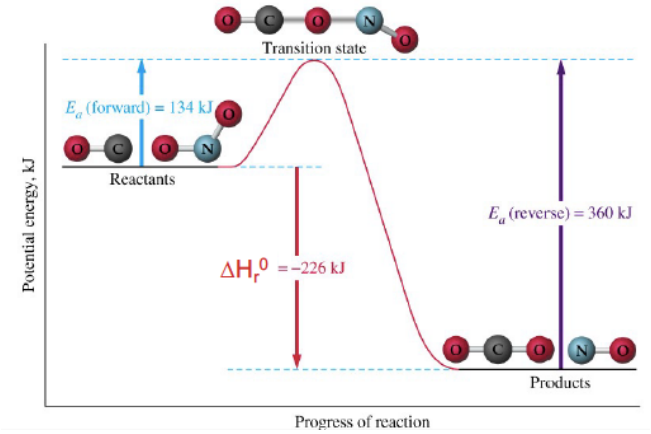
énergie d'activation Ea = énergie du complexe activé (état de transition)

$Br^{\bullet} + H_2 \rightleftharpoons HBr + H^{\bullet}$



10.4.c. Relation entre énergie d'activation E_a et enthalpie de réaction ΔH_r^0

R → P $\Delta H_r^0 = E_a(f) - E_a(r)$ R ← P



10.5 Mécanisme réactionnel

10.5.a. Mécanismes de réaction chimique

- La loi de vitesse est trouvée d'une façon empirique, par expérimentation.
- Le mécanisme réactionnel explique la loi de vitesse par une série de réactions élémentaires.
- La molécularité est le nombre de particules qui participent à un processus élémentaire. L'ordre d'une réaction élémentaire est égal à la molécularité.

Molécularité	Processus	Loi de vitesse	Ordre de réaction
unimoléculaire	A → produits	$v = k\cdot[A]$	1
bimoléculaire	A + A → produits	$v = k\cdot[A]^2$	2
bimoléculaire	A + B → produits	$v = k\cdot[A]\cdot[B]$	2
trimoléculaire	A + A + A → produits	$v = k\cdot[A]^3$	3
trimoléculaire	A + A + B → produits	$v = k\cdot[A]^2\cdot[B]$	3
trimoléculaire	A + B + C → produits	$v = k\cdot[A]\cdot[B]\cdot[C]$	3

Mécanismes de réaction chimique

Exemple: $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$

Loi de vitesse empirique $v = k\cdot[NO_2]^2$

Mécanisme réactionnel qui explique la loi de vitesse expérimentale

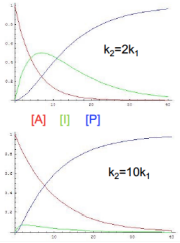
$$NO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow NO_3(g) + NO(g) \qquad v_1 = k_1\cdot[NO_2]^2$$
$$+ \quad NO_3(g) + CO(g) \rightarrow NO_2(g) + CO_2(g) \qquad v_2 = k_2\cdot[NO_3][CO]$$
$$2NO_2(g) + \cancel{NO_3(g)} + CO(g) \rightarrow \cancel{NO_3(g)} + NO(g) + \cancel{NO_2(g)} + CO_2(g)$$
$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g) \qquad v = k\cdot[NO_2]^2$$

Parce que k1 << k2, la première étape du mécanisme est l'étape déterminante de vitesse

Réactions successives $A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$

$v_1 = k_1[A] \qquad v_2 = k_2[I]$

$$-\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1[A]$$
$$\frac{d[I]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[I]$$
$$\frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[I]$$



Si k1<<k2 la concentration de/reste faible.
La première étape est déterminante pour la vitesse globale.

10.5.b. Vitesse de réaction et équilibre chimique

Réaction élémentaire de 1ere ordre

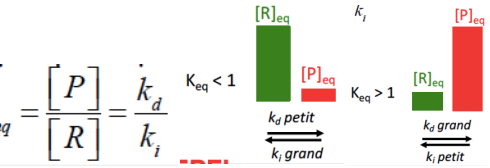
$R \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} P$

$v_d = k_d[R]$

$v_i = k_i[P]$

À l'équilibre [R] et [P] n'est changes plus parce que $v_d = v_i$

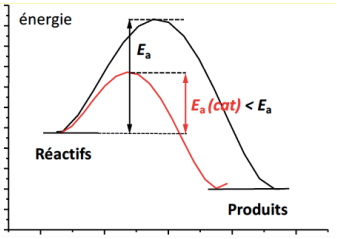
$$k_d[R] = k_i[P] \Rightarrow K_{eq} = \frac{[P]}{[R]} = \frac{k_d}{k_i}$$



10.6 Catalyse

Un catalyseur augmente la constante de vitesse k, donc la vitesse de réaction, mais il n'est pas consommé en cours de réaction

- Un catalyseur diminue l'énergie d'activation en offrant un autre chemin réactionnel
- Un catalyseur n'a pas d'influence sur la composition du mélange réactifs – produits à l'équilibre



10.6.a. Pot catalytique

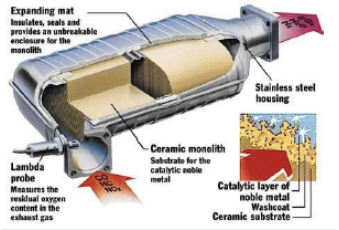
Gaz d'échappement
- hydrocarbures non brûlés (1%)
- CO (0.1 - 6%)
- oxydes d'azotes (NO_x) (0.04 - 0.4%)

→ Catalyseur Rh et Pd dispersés sur une grille d'alumine →

Gaz non toxique:
- CO_2
- H_2O
- N_2
- O_2

Efficace à partir de 400°C. Apport suffisant en O2 est crucial

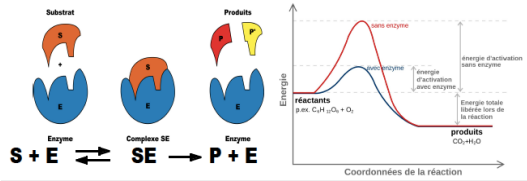
$$CxHy(g) + (x + \frac{y}{2})O_2(g) \rightarrow x\,CO_2(g) + \frac{y}{2}H_2O(g)$$
$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$$
$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$



10.6.a. Catalyse enzymatique

Catalyse enzymatique

Enzyme = catalyseur biologique (Protéine)



Si E_a diminue de 25 kJ· mol^{-1} et si A ne change pas (T= 298K):

$$\ln\frac{k_{cat}}{k} = \frac{1}{RT}\left(E_a - E_a^{cat}\right) = \frac{2{,}5\cdot 10^4}{8{,}31\cdot 298} = 10{,}1 \qquad \frac{k_{cat}}{k} = 2{,}4\cdot 10^4$$

Catalyse enzymatique

Enzyme = catalyseur biologique = grandes protéines avec structure 3d

TIP = Triosephosphate isomérase

C'est grâce aux enzymes que le glucose, source d'énergie pour l'organisme, peut s'oxyder dans la cellule. Chimiquement, cette transformation ne peut se réaliser qu'à température élevée.

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

APPLICATIONS

11. Chimie analytique :

- Choix d'une méthode d'analyse,
- absorption de rayonnement électromagnétique,
- luminescence.

Chapitre 11. Chimie analytique

11.1 Définitions

11.2 Déroulement d'une analyse
11.3 Choix d'une méthode analytique
11.4 Spectrophotométrie UV-visible

11.1 Définitions

Définition

La chimie analytique a pour objectif la **séparation** des constituant d'un échantillon de matière, leur **identification** et la détermination de leurs **quantités** relatives

Moyen utilisé: informations recueillies sur une partie représentative, l'échantillon



Une autre classification est

Analyse élémentaire :

nature et % de masse des éléments (formule brute ou centésimale : pour H_2O, 11,1% H, 88,9% O)

Analyse moléculaire

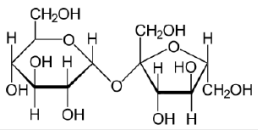
caractérisation des molécules présentes dans l'échantillon (formule, structure)

Exemple

Saccharose

Analyse élémentaire : $C_{12}H_{22}O_{11}$

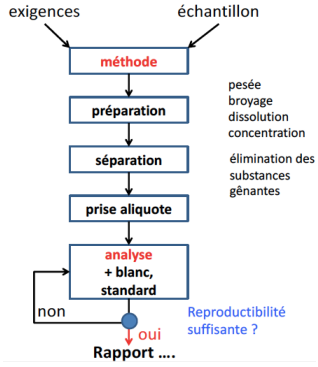
Analyse moléculaire :



11.2 Déroulement d'une analyse

Déroulement d'une analyse

- Définir d'abord les exigences
- Choisir la méthode en tenant compte de celles-ci et de la nature de l'échantillon
- Vérifier les mesures et effectuer une analyse à blanc (La substance à analyser est-elle présente dans les réactifs ?)



11.3 Choix d'une méthode analytique

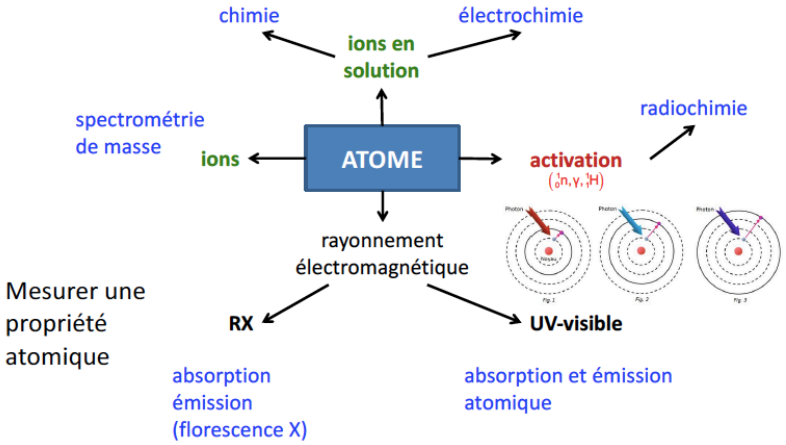
Méthodes :

- chimiques (groupes fonctionnels, cations, anions, titrage)
- biochimiques (utilisation d'enzymes, d'anticorps monoclonaux)
- instrumentales (chromatographie, spectroscopie)

Une méthode instrumentale transforme une information physique en signal électrique (numérique)

Exemple : L'intensité lumineuse
L'effet photoélectrique transforme la lumière en courant électrique

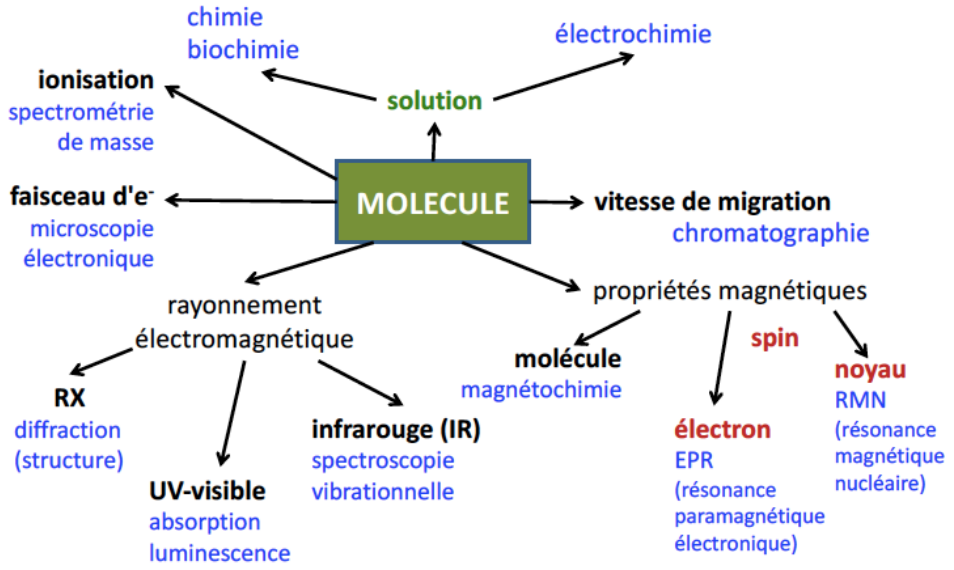
11.3.a. Analyse élémentaire



Mesurer une propriété atomique

11.3.b. Analyse moléculaires et structurales

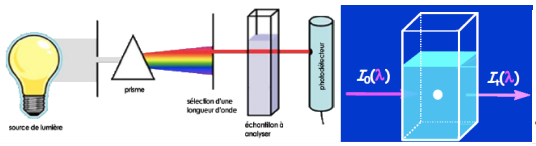
Mesurer une propriété de la molécule



11.4 Spectrophotométrie UV-visible

11.4.a. Absorption de rayonnement électromagnétique par des molécules

Soit un faisceau de lumière monochromatique et collimaté traversant un échantillon:

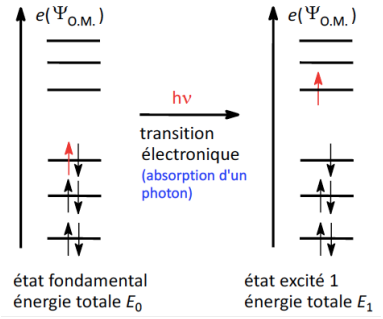


$$T = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

Transmittance $0 \leq T \leq 1$

On définit la transmittance T, qui exprime la fraction de lumière sortant de l'échantillon

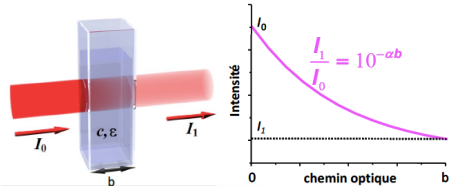
Au niveau microscopique, l'absorption de lumière correspond à la promotion d'un électron dans une OM plus énergétique
(OM: orbitale moléculaire, OA: orbitale atomique)



Atténuation du faisceau dans la cellule: $T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha b}$

α : est le coefficient d'absorption (en cm-1 ou en m-1)
b : longueur de la cuve en cm ("chemin optique")

I(l) décroît exponentiellement dans la cuve (en fonction du chemin optique b)



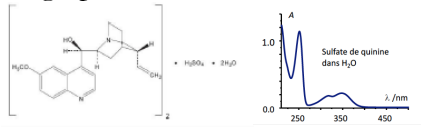
$T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha b}$ Transmittance : $T(\lambda)$ $\Rightarrow$ Absorbance : $A(\lambda) = -\log T(\lambda)$

Loi de Lambert-Beer : $-\log T(\lambda) = A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot b \cdot c$

Le coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$ = α/c dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.

- A : absorbance ($0 \leq A \leq \infty$)
- ε: coefficient d'absorption molaire en L · mol^{-1} · cm^{-1}
  (correspond à l'absorption d'une solution 1M dans une cuvette avec b = 1 cm)
- c: concentration en mol· L^{-1} (M)

Le graphe $\varepsilon(\lambda)$ ou $A(\lambda)$ en fonction de (λ) s'appelle le **spectre d'absorption** de la substance.



11.4.b. Validité de la loi de Lambert-Beer:

Deux hypothèses ont été faites lors de la démonstration:

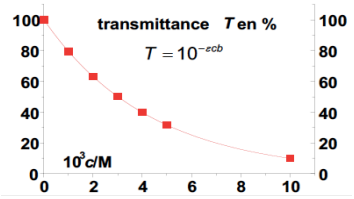
a) Le rayonnement est monochromatique (ce qui n'est pas difficile à réaliser expérimentalement)
b) Les particules en solution absorbent la lumière indépendamment les unes des autres.

La deuxième implique qu'il n'y ait pas d'interaction entre les molécules, donc que la solution est diluée.

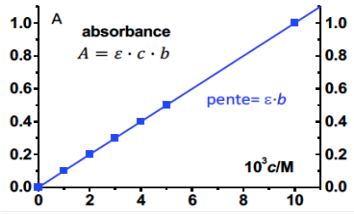
Du point de vue pratique, la loi est valable si A < 1,0

Pour une analyse quantitative, un étalonnage est de toute façon nécessaire (mesure de l'absorbance d'une (ou plusieurs) solution(s) de concentration connue).

11.4.c. Tansmittance et absorbance:



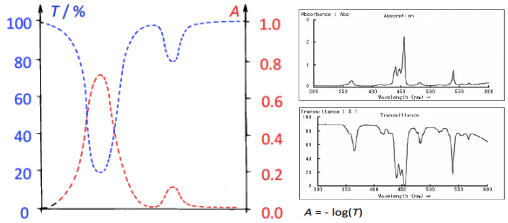
La transmittance est une fonction exponentielle décroissante de la concentration



L'absorbance est une fonction linéaire de la concentration

On se souvient: $\alpha = \varepsilon \cdot c$

Même spectre tracé en transmittance (T, bleu) et en absorbance (A, rouge)
Les échelles ne se correspondent pas !

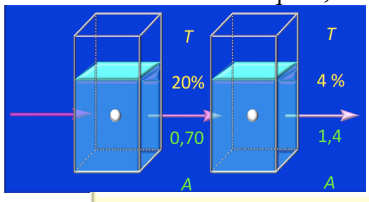


Autre exemple de spectre d'absorption (haut) et transmittance (bas)

11.4.c.1. L'absorbance est une fonction additive, pas la transmittance!

L'absorbance est une **fonction additive**, pas la transmittance!

Soit deux cuves identiques, avec T = 20 % (T = 0,20)

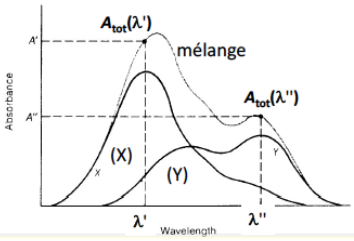


$A_{tot}(\lambda) = A_1(\lambda) + A_2(\lambda)$

$A_1(\lambda) = A_2(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot b \cdot c$

$A_{tot}(\lambda) = A_1(\lambda) + A_1(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot 2b \cdot c$

Mélange de deux substances (X) et (Y) avec concentrations inconnu c_x et c_y



$$A_{tot}(\lambda') = A_X(\lambda') + A_Y(\lambda') = \varepsilon_X(\lambda')c_X b + \varepsilon_Y(\lambda')c_Y b$$

$$A_{tot}(\lambda'') = A_X(\lambda'') + A_Y(\lambda'') = \varepsilon_X(\lambda'')c_X b + \varepsilon_Y(\lambda'')c_Y b$$

Deux mesures à deux longueurs d'onde différentes (λ',λ'') sont nécessaires pour déterminer les deux concentrations c_X et c_Y.

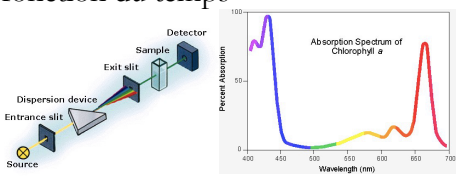
2 équations pour déterminer 2 inconnues !

11.4.b. Analyses par absorption UV-Visible

Les spectres ont peu de bandes et sont peu informatifs par rapport à **l'analyse qualitative**

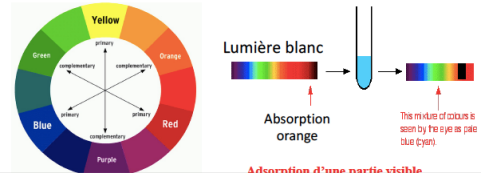
En revanche, ils sont couramment utilisés pour l'analyse quantitative

- **Analyses quantitatives** de substances
- Etudes **d'équilibres chimiques** (titrages) :
  - détermination de pK_a
  - détermination de constantes de formation K_f
  - détermination de la formule d'un complexe
- Mesure de la constante de vitesse d'une réaction en analysant la variation de concentration en fonction du temps



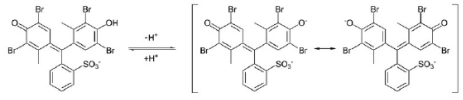
11.4.b.1. Couleur et absorption

- La couleur observée d'une solution correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée

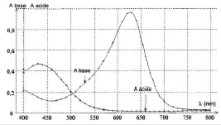


Adsorption d'une partie visible du spectre électromagnétique
La couleur observée correspond à la couleur complémentaire

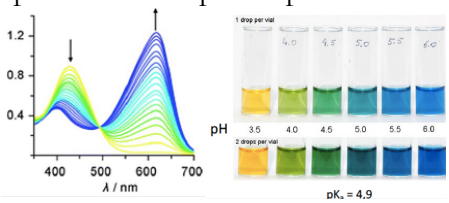
pK_a de bromocrésole (indicateur pour titrage acide - base)



spectres UV-visible:



spectres d'absorption après addition successive d'une base à une solution de bromocrésole :



Sensibilité des analyses par UV-vis :

Elle dépend de la valeur du coefficient d'absorption molaire ε

Substance	ε /L·mol^{-1}·cm^{-1}	limite /M
Complexe d'un métal *d*	10 - 10^3	10^{-3} - 10^{-5}
composé organique	10^3 - 10^5	10^{-5} - 10^{-7}
composé biochimique	10^4 - 10^8	10^{-6} - 10^{-10}

La limite de détection est calculée en supposant que l'on peut mesurer avec précision une absorbance de 0,01 dans une cuve de 1 cm

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot b$$

Exemple: Une solution contenant 4,48 ppm de $KMnO_4$ a une transmittance de 0,309 dans une cellule de 1,00 cm à 520 nm. Déterminez le coefficient molaire d'absorption du $KMnO_4$ à cette longueur d'onde.

$A(\lambda) = -\log(T(\lambda)) = -\log(0.309) = 0{,}510$

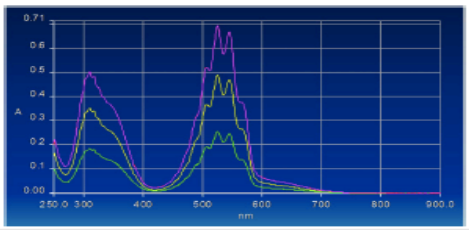
4,48 ppm: $4{,}48 \cdot 10^{-6}$ kg dans 1 kg → $4{,}48 \cdot 10^{-6}$ kg dans 1 Litre

$MM(KMnO_4) = 158$ g/mol

$4{,}48 \cdot 10^{-6}$ kg → $4{,}48 \cdot 10^{-3}$ g/ 158 g mol^{-1} = $2{,}835 \cdot 10^{-5}$ mol/L

$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$ → $\varepsilon = A/b \cdot c$ $\varepsilon = 0{,}510/(1 \cdot 2{,}835 \cdot 10^{-5})$ = **18'000 L·cm^{-1}·mol^{-1}.**





Lien sur internet pour les audios du cours

Chimie générale 1- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 2- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 3 - Niveau universitaire 2022

Chimie générale 4 - Niveau universitaire 2022

Chimie générale 5- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 6- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 7- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 8- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 9- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 10- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 11 a- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 11b- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 12- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 13- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 14- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 15- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 16- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 17- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 18- Niveau universitaire 2022

Chimie générale 19- Niveau universitaire 2022